

## VIII - Réactions chimiques

Prof. Cécile Hébert

17 avril 2025

programme des 2 dernières semaines du semestre

Lundi 9 mai : correction d'un <sup>ou 2</sup> exercice(s) en classe par 1 ou 2 assistant.e.s

Mercredi 10 mai cours "normal"

Vendredi 12 mai cours en amphithéâtre (CE1-3) 8-10

Lundi 15 mai : cours en amphithéâtre CE1-4

Mercredi 17 mai dernier séance d'exercices avec les assistant.e.s

## Plan du cours

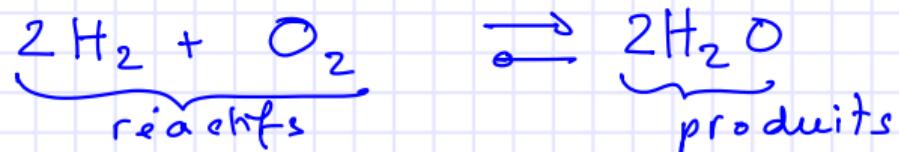
- I - Introduction
  - II - Premier principe
  - III - Second principe
  - IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
  - V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
  - VI - Changements de phases
  - VII - Machines thermiques
  - VIII - Thermochimie
  - IX - Transport
  - X - Physique statistique
- 

1. Introduction
2. Enthalpie libre de réaction  $G$
3. Enthalpie et entropie de réaction  $H$   $S$
4. Bilan de matière, entropie créée
5. Grandeurs molaires
6. Enthalpie de formation et réaction
7. Mélanges (de gaz) parfaits
8. Loi d'action de masse
9. Osmose

## 1. Introduction, définition

Systems over reaction

• exemple



recrit



prefixes



(a) o Índice de la adhesión

coefficients stoechiométriques

PaA

R A: espace A

Par

→ a: reaction

→ A espace  $X_A$



$V_{an} \gg$  products

$D_{app} < 0$  : no actifs.

On peut avoir d'autres réactions !  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  partagés entre 2 réactions

En général on a  $n$  réactions de l'an et  $r$  espèces A de 1 à r  
 Système fermé Variation de  $N_A$  est due aux réactions.

On utilise  $\xi_a$  (ksi-a) l'avancement de la réaction (a)

Variation de  $N_A$  :  $dN_A$  est du à  $\xi_a$   $dN_{A,a} = V_{aA} d\xi_a \Rightarrow dN_A = \sum_a V_{aA} d\xi_a$   
 à  $t=0$   $\xi_a(t=0) = 0$   $N_A = N_{A,0} + \sum_a V_{aA} \xi_a$

$\xi_a$  peut prendre toutes les valeurs telles que  $N_A \geq 0 \quad \forall A$

Vitesse de réaction  $\dot{\xi}_a$   $\dot{\xi}_a = \frac{d\xi_a}{dt} = \dot{\xi}_a$

Système fermé  $\dot{N}_A = \frac{d}{dt} [N_{A,0} + \sum_a V_{aA} \dot{S}_a] = \sum_a V_{aA} \dot{S}_a = \sum_a V_{aA} \Delta_a$

$$\dot{N}_A = \sum_a \Delta_a + \cancel{\sum_a} (\text{fermé}) = \sum_a \Delta_a$$

$$\sum_a \Delta_a = \sum_a V_{aA} \Delta_a$$

$\Delta$  ne pas confondre  $\sum_a \Delta_a$  source de A

$\sum_a$  "source de A"

V Variance nombre de paramètres intensifs qu'un opérateur peut imposer aux systèmes

$$V = 2 + r - m - n$$

r: nombre de substances

m: nombre de phases

n: nombre de réactions chimiques



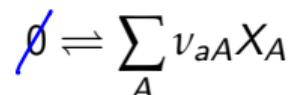
"phase" mélange de gaz  $\Rightarrow$  1 phase

"liquide" avec solution (sol) : 1 phase

ea + glace  $\rightarrow$  2 phases

## Résumé

Pour une réaction chimique notée ( $a$ )



avec :  $\nu_{aA}$  coefficients stoechiométriques ;  $X_A$  espèce chimique.

Les  $\nu_{aA}$  sont négatifs pour les réactants et positifs pour les produits.

$\xi_a$  avancement de la réaction ( $a$ ).  $\Omega_a = \dot{\xi}_a$  vitesse d'avancement.

$\Sigma_A$  source d'espèce  $A$ .

$$\Sigma_A = \sum_a \nu_{aA} \Omega_a$$

$\dot{N}_A = \Sigma_A + I_A$ . Système fermé  $I_A = 0$ .

$\text{D} = 2 + r - m - n$        $r$  : substances       $m$  phases       $n$  réactions chimiques.

$$\left| \begin{array}{l} dN_A = \sum_a \nu_{aA} d\xi_a \\ \nu_{aA} = \frac{\partial N_A}{\partial \sum_a} \end{array} \right.$$

2. Energie libre de Gibbs ou enthalpie libre (G) de réaction (système fermé)

grandes caractéristiques de la réaction (a)

réactions se font à T et p constantes.  $G(T, p, \{N_A\})$   $N_A(\Sigma_a)$

but : remplacer  $N_A$  par  $\Sigma_a$

$$dG = - \cancel{SdT} + Vdp + \cancel{\{ \mu_A dN_A \}} = \sum_A \mu_A dN_A = \sum_A \mu_A \sum_a V_{aA} d\Sigma_a$$

$$dG = \sum_A \sum_a \mu_A V_{aA} d\Sigma_a = \sum_a \underbrace{\left( \sum_A \mu_A V_{aA} \right)}_{\Delta G_a} d\Sigma_a$$

par définition : enthalpie libre de la réaction (a)  $\Delta G_a = \sum_A \mu_A V_{aA}$

$$dG = \sum_a \Delta G_a d\Sigma_a$$

Un système fermé maintenu à T et p constant minimise G  $dG < 0$

⚠  $\mu_a$  dépend de  $p$  et  $T$  donc  $\Delta G_a$  aussi.

$$dG = \sum_a \Delta G_a d\zeta_a$$

$$\Delta G_a = \frac{\partial G}{\partial \zeta_a}$$

Si une seule réaction (a)  $dG = \Delta G_a d\zeta_a$

$dG$  est négatif (évolution spontanée)

le signe de  $\Delta G_a$  impose le signe de  $d\zeta_a$

$\hookrightarrow$  sens de la réaction

## VIII - Réactions chimiques 2. Enthalpie libre de réaction

si  $\Delta G_a < 0$  pour avoir  $dG < 0$   $d\xi_a > 0$  sens  $\rightarrow$

si  $\Delta G_a > 0$   $\underline{\quad}$   $\underline{\quad}$   $d\xi_a < 0$  sens  $\leftarrow$

si  $\Delta G_a = 0$   $dG = 0$  à l'équilibre  $\Rightarrow d\xi_a = 0$

Attention livres de physique on voit plutôt  $\alpha_a = -\Delta G_a$   
affinité

$$\alpha_a = -\frac{\partial G}{\partial \xi_a}$$

rappelle  $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_p$

## Résumé

L'enthalpie libre de la réaction (a) est

$$\Delta G_a = \sum_A \mu_A \nu_{aA} \quad \text{lié à (a) } \cancel{\rho \rightarrow \sum_A \nu_{aA} X_A}$$

$\Delta G_a < 0$  alors  $d\xi_a > 0$ , la réaction va dans le sens  $\longrightarrow$

$\Delta G_a > 0$  alors  $d\xi_a < 0$ , la réaction va dans le sens  $\longleftarrow$

$\Delta G_a = 0$  alors le système est à l'équilibre ; pas de réaction,  $d\xi_a = 0$ ,  $\dot{\xi}_a = 0$ .

L'affinité chimique est définie comme  $\mathcal{A}_a = -\Delta G_a$

3. Enthalpie et entropie de réaction (système fermé) p et T constants

$$dH = \delta Q \quad \text{en effet} \quad dH = dU + d(pV) = \delta Q + \delta W + \cancel{\delta U} + pdV + Vdp$$

$$dH = \delta Q - \underbrace{p \cancel{dV} + pdV}_{0} \quad p = \text{cte} \quad p = p \cancel{dV} \Rightarrow -p \cancel{dV} + pdV$$

H fonction d'état  $\Rightarrow$  permet de calculer  $\delta Q \Rightarrow Q$  chaleur libérée par une réaction.

but exprimer  $dH$  avec  $\{ \Sigma a \}$   $H(S, p, \{ \Sigma a \})$

$$H(S(T, p, \{ \Sigma a \}), p, \{ \Sigma a \}) = H(T, p, \{ \Sigma a \})$$

$$H(T, p, \{ \Sigma a \}) \rightarrow dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial \{ \Sigma a \}} d\{ \Sigma a \} = \frac{\partial H}{\partial \{ \Sigma a \}}$$

exprimer  $dH$  avec

### VIII - Réactions chimiques 3. Enthalpie et entropie de réaction

$$dH = \frac{\partial H(S, p, N_A)}{\partial S} \frac{\partial S(T, p, \Sigma_a)}{\partial T} + \frac{\partial H(S, p, N_A)}{\partial p} \frac{\partial S(\dots)}{\partial p} + \underbrace{\frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial S} \cdot \frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \cdot \frac{\partial N_A}{\partial \Sigma_a} d\Sigma_a}_{\text{Redacted}}$$

$$+ \frac{\partial H(T, p, \dots)}{\partial p} + \underbrace{\frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial \Sigma_a} d\Sigma_a}_{\text{Redacted}}$$

$$dH = \sum_a \sum_A \left[ \underbrace{\frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial S}}_T \cdot \underbrace{\frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A}}_{V_A} \cdot \underbrace{\frac{\partial N_A}{\partial \Sigma_a}}_{\mu_A} + \underbrace{\frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial \Sigma_a}}_{\mu_A} \right] d\Sigma_a$$

$$dG = - \underbrace{SdT}_{T, p, N_A} + \underbrace{Vdp}_{T, p, N_A} + \underbrace{\mu_A dN_A}_{\text{Redacted}}$$

(Maxwell)

$$\frac{\partial S}{\partial N_A} = - \frac{\partial \mu_A}{\partial T}$$

$$\frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} = - \frac{\partial \mu_A(T, p, \{N_A\})}{\partial T}$$

$$dH = \sum_a \sum_A T \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right) V_{aA} + \mu_A V_{aA} \right] d\sum_a$$

$V_{aA}$  indép. de  $T$

$$\left( \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right) \cdot V_{aA} = \frac{\partial V_{aA} \mu_A}{\partial T}$$

$$= \sum_a \left[ \underbrace{\sum_A \left( -T \frac{\partial}{\partial T} V_{aA} / \mu_A \right)}_{-T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \sum_A V_{aA} / \mu_A \right]} + \underbrace{\sum_A \mu_A V_{aA}}_{\Delta G_a} \right] d\sum_a$$

$$\Delta G_a = \sum_A \mu_A V_{aA}$$

$$\Rightarrow dH = \sum_a \left[ -T \frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} + \Delta G_a \right] d\sum_a$$

$$dH = \delta Q = \sum_a \Delta H_a d\sum_a$$

par définition  $\Delta H_a = -T \frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} + \Delta G_a$  enthalpie de la réaction (a)

$$dH = \sum_a \Delta H_a d\sum_a \Rightarrow \Delta H_a = \frac{\partial H}{\partial \sum_a}$$

## Résumé

L'enthalpie de la réaction (a) est  $\Delta H_a = -T \frac{\partial \Delta \xi_a}{\partial T} + \Delta \xi_a$

une réaction:  $\Delta H_a = \frac{dH}{d\xi_a} = \frac{\delta Q}{d\xi_a}$  ; plusieurs réactions  $dH = \sum \Delta H_a d\xi_a = \delta Q$

réaction dans le sens  $\rightarrow d\xi_a > 0$

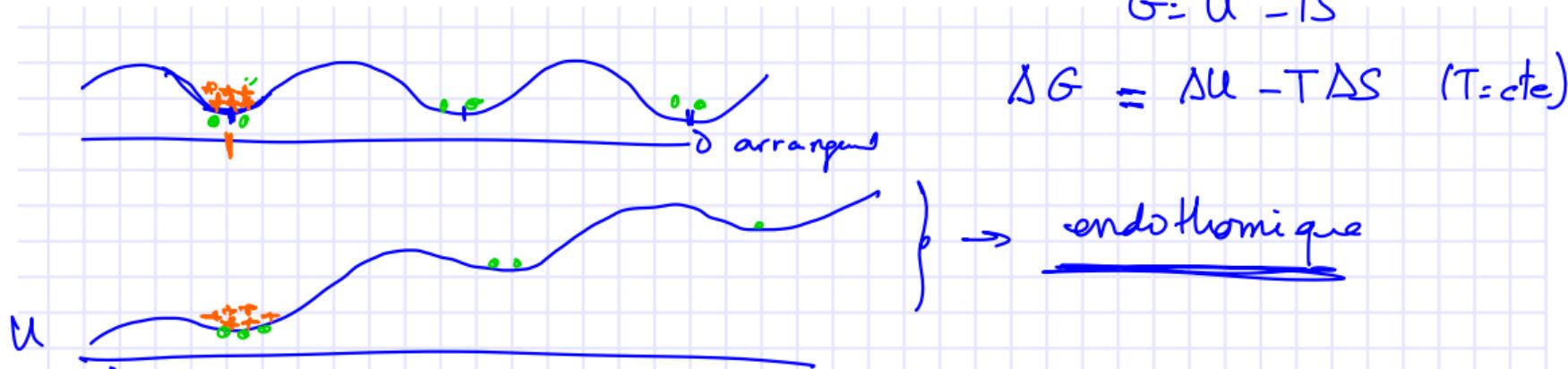
$\Delta H_a < 0$  alors  $dH < 0$ , la réaction est exothermique

$$\delta Q_a < 0$$

$\Delta H_a > 0$  alors  $dH > 0$ , la réaction est endothermique

$$\delta Q_a > 0$$

## Réaction spontanée endothermique



## Entropie de réaction



$$\cancel{dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial p} dp + \frac{\partial S}{\partial \xi_a} d\xi_a} \quad dS = \sum_a \frac{\partial S}{\partial \xi_a} d\xi_a$$

Par définition  $\Delta S_a = \frac{\partial S}{\partial \xi_a}$  entropie de la réaction (a)

Une réaction  $dS = \Delta S_a d\xi_a$ ; plusieurs  $dS = \sum_a \Delta S_a d\xi_a$

$$G = U - TS + pV = U + pV - TS = H - TS \quad T = \text{cte} \Rightarrow dG = dH - TdS$$

$$\text{Réaction (a)} \quad dG = \Delta G_a d\xi_a = \Delta H_a d\xi_a - T \Delta S_a d\xi_a$$

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$$

#### 4. Bilan de matière, entropie créée

Système ouvert  $I_c \neq 0$

$I_c = \sum \mu_A I_A$  courant néfisible de matière



$$\dot{N}_A = I_A + \Sigma_A$$

$\Sigma_A$  irréversibles

$$\begin{aligned} \sum_A \mu_A \dot{N}_A &= \underbrace{\sum_A \mu_A I_A}_{I_c} + \sum_A \mu_A \Sigma_A = I_c + \sum_A \mu_A \sum_a v_{aA} \varrho_a \\ &= I_c + \sum_a \left( \sum_A \mu_A v_{aA} \right) \varrho_a = I_c + \sum_a \Delta G_a \varrho_a \end{aligned}$$

$$\sum_A \mu_A \dot{N}_A = I_c + \sum_a \Delta G_a \varrho_a$$

Chapitre III  $\Sigma_s$  vient uniquement des réactions si les  $I$  sont réversibles  
 Ic réversible  $I_{\text{as}}$  et  $I_{\text{eq}}$  aussi ( $p^{\text{int}} = p^{\text{ext}}$ ;  $T^{\text{int}} = T^{\text{ext}}$ )

$$\begin{aligned} \text{Slide 15} \quad \Sigma_s &= -\frac{1}{T} \sum_A \mu_A \Sigma_A = -\frac{1}{T} \sum_A \mu_A \sum_a \nu_{aa} \varrho_a \\ &= -\frac{1}{T} \sum_a \left( \sum_A \mu_A \nu_{aa} \right) \varrho_a = -\frac{1}{T} \sum_a \Delta G_a \varrho_a \end{aligned}$$

$$\boxed{\Sigma_s = -\frac{1}{T} \sum_a \Delta G_a \varrho_a}$$

cf slide 9

Réaction (a)

✓

Si  $\Delta G_a > 0 \Rightarrow$  réaction sens  $\leftarrow \Rightarrow \Delta \Sigma_a < 0 \Rightarrow \varrho_a < 0 \Rightarrow \Sigma_s > 0$

Si  $\Delta G_a < 0 \quad \xrightarrow{\hspace{10em}} \Rightarrow \Delta \Sigma_a > 0 \Rightarrow \varrho_a > 0 \Rightarrow \Sigma_s > 0$

On a toujours  $\Sigma_s > 0$  :)

## 5. Grandeurs molaires

Variables  $p$  et  $T$  et  $\{N_A\}$

Volume grandeur extensive  $V(p, T, \{N_A\})$   $p$  et  $T$  intenses  $\{N_A\}$  extenses

On fait  $\times \lambda$  sur le système

$$V(p, T, \{\lambda N_A\}) = \lambda V(p, T, \{N_A\}) \quad (1)$$

$\frac{\partial}{\partial \lambda}$  de (1)

$$\sum_A N_A \cdot \frac{\partial V(p, T, \{\lambda N_A\})}{\partial (\lambda N_A)} = V(p, T, \{N_A\}) \quad \text{vrai } \forall \lambda \text{ aussi si } \lambda = 1$$

$$\sum_A N_A \frac{\partial V(p, T, \{N_A\})}{\partial N_A} = V(p, T, \{N_A\})$$

$$V = \sum_A N_A V_A \quad V_A \text{ en } \text{m}^3/\text{mol.}$$

avec une substance  $V = N v$   $v = \frac{V}{N}$  volume molaire substance pure

par définition  $\left. \frac{\partial V}{\partial N_A} \right|_{p, T} = V_A$   
volume molaire de A

$\Omega_A(T, p, \{N_A\})$   $V_A$  est intérieur

$$\forall \lambda \quad \Omega_A(T, p, \{\lambda N_A\}) = \Omega_A(T, p, \{N_A\}) \quad \text{puisque } \lambda = \frac{1}{N} \quad N = \sum_A N_A$$

$$\Omega_A(T, p, \{N_A\}) = \Omega_A(T, p, \left\{ \frac{N_A}{N} \right\}) \quad \frac{N_A}{N} = x_A \quad \text{fraction molaire de A}$$

$N_A$  est une fonction de  $p, T, \{x_A\}$   $\Omega_A(p, T, \{x_A\})$

$$\sum_A x_A = 1 = \sum_A \frac{N_A}{N} = \frac{\sum N_A}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad 2 + (r-1) \text{ variables.}$$

On a défini  $\Omega_A = \left. \frac{\partial V}{\partial N_A} \right|_{p, T}$  le volume molaire

De la même manière on définit l'entropie molaire  $s_A$

$$s_A = \left. \frac{\partial S}{\partial N_A} \right|_{T, p} = s_A (p, T, \{x_A\}) \quad S = \sum_A N_A s_A$$

On définit l'enthalpie molaire  $h_A = \left. \frac{\partial H}{\partial N_A} \right|_{p, T} = h_A (T, p, \{x_A\}) \quad H = \sum_A N_A h_A$

énergie libre molaire ?

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N_A} \right|_{T, p} = \mu_A \quad G (T, p, \{N_A\}) \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_A \mu_A dN_A$$

pas besoin, c'est  $\mu_A$  ?

$$H: dH = TdS + Vdp + \sum_A \mu_A dN_A$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial N_A} \right|_{T, p} = \mu_A$$

Ne cherche  
pas par  $h_A$  !  
pas les bonnes  
variables

$$\text{On a vu } \Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_a} = \frac{\partial H}{\partial \xi_a} - T \frac{\partial S}{\partial \xi_a} \quad (1)$$

$$G(T, p, \{N_A\}) = G(T, p, \{N_A\}_{\xi_a})$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_a} = \frac{\partial G}{\partial N_A} \Big|_{T, p} \cdot \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}$$

$$\frac{\partial H}{\partial \xi_a} = \frac{\partial H}{\partial N_A} \Big|_{T, p} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \xi_a} = \frac{\partial S}{\partial N_A} \Big|_{T, p} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}$$

donc (1)

$$\underbrace{\frac{\partial G}{\partial N_A} \Big|_{T, p}}_{\mu_A} \cdot \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} = \underbrace{\frac{\partial H}{\partial N_A} \Big|_{T, p}}_{h_A} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} - T \underbrace{\frac{\partial S}{\partial N_A} \Big|_{T, p}}_{s_A} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a}$$

$$\mu_A = h_A - T s_A$$

## Résumé

$x_A$  concentration molaire de la substance  $A$ .

$v_A$  volume molaire,  $s_A$  entropie molaire et  $h_A$  enthalpie molaire.

$$v_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial V(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad V = \sum_A v_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$s_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad S = \sum_A s_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$h_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial H(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad H = \sum_A h_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$\mu_A = h_A - T s_A$$

## 6. Enthalpie de formation et réaction, loi de Hess

Réaction



$\xrightarrow{\textcircled{2}}$

$\text{N}_2\text{C}$  (solide)

$\text{N}_2\text{O}_2$  (gaz)

$\text{N}_2\text{H}_2$  (gaz)

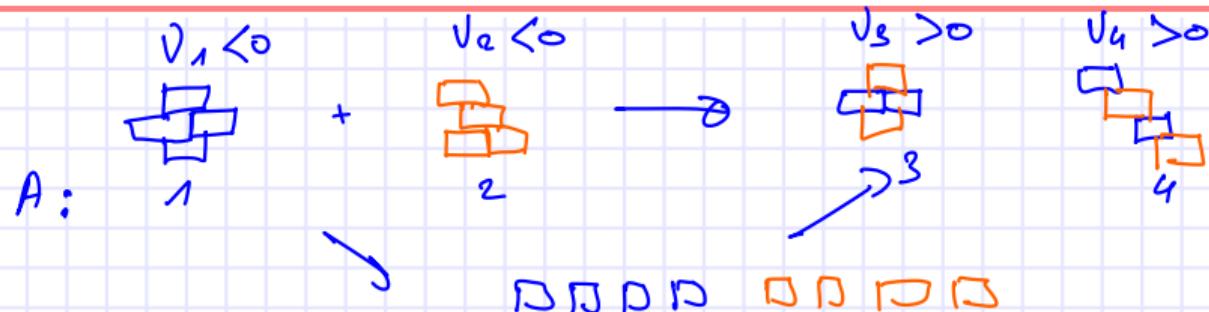
$\xrightarrow{\textcircled{3}}$

← éléments pris à  $p$  : latmosph  
 $dT$  (souvent  $25^\circ\text{C}$ )

Loi de Hess: le  $\Delta H_{\text{rxn}}$  pour la réaction ② est égal à la somme des  $\Delta H_i$  des réactions intermédiaires

Version "physique" H est une fonction d'état

## VIII - Réactions chimiques 6. Enthalpie de formation et réaction



enthalpie de formation de  $A_1$   $\Delta H_{f,1}$   $\square \square \square \square \rightarrow \square \square$

dépend de  $T$  et  $p$  tabulé à "pression normale" 1 atm  $\rightarrow$

$\Delta H_f^\ominus (X_A)$  enthalpie standard de formation de  $A$   
 à partir des corps pur dans leur forme stable à  $T$

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \sum_{\text{A}} v_{\alpha A} \Delta H_f^\ominus (X_A) \quad \text{réaction à } T$$

$\Delta H_f^\ominus$  se trouvent dans des tables

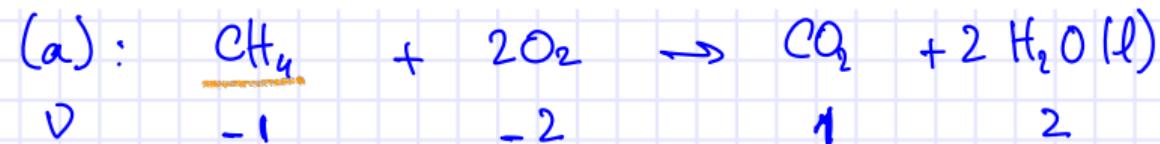
$v_{\alpha A}$  : donnent le signe

Exemple : enthalpie de combustion du  $CH_4$  :

Enthalpies standard de formation de certaines substances : en kJ/mol

$CO_2(g)$  : -393.5;  $H_2O(g)$  : -241.8;  $H_2O(l)$  : -285.8;  $CH_4$  : -74.9;  
 $O_2(g)$  : 0

$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{à } 25^\circ\text{C}$



$$\begin{aligned} \Delta H_{(a)} &= -1(-74,9) - 2(0) + 1(-393,5) + 2(-241,8) \\ &= -890,2 \text{ kJ/mol} \quad \text{réaction exothermique} \end{aligned}$$

7. Mélanges (de gaz) parfaits [d'abord un mélange de GP puis on extrapolé à d'autres mélanges de gaz parfait en mélange r especes A de 1 à r]  $\square_{V, P, T}$

$$P = \sum_A P_A = \sum_A N_A \frac{RT}{V} \quad (\text{Loi de Dalton})$$

$$G(T, p, \{N_A\}) \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_A \mu_A dN_A = -SdT + \sum_A Vdp_A + \sum_A \mu_A dN_A$$

Maxwell en croisant  $dP_A$   $dN_A$  sur la même substance A  $\frac{\partial \mu_A}{\partial P_A} = \frac{\partial V}{\partial N_A}$

$$P_A V = N_A R T \Rightarrow V = \frac{N_A R T}{P_A} \quad \frac{\partial V}{\partial N_A} = \frac{RT}{P_A} = \frac{\partial \mu_A}{\partial P_A} \quad \text{Intégrons cette expression entre } p \text{ et } P_A$$

$$\int_p^{P_A} \frac{RT}{P_A} dP_A = \int_p^{P_A} \frac{\partial \mu_A}{\partial P_A} dP_A = RT \ln \frac{P_A}{p} = \mu_A (P_A, T, \{N_A\}) - \mu_A (p, T, N_A)$$

$$RT \ln \frac{P_A}{p} = RT \ln x_A = \mu_A (P_A, T, \{N_A\}) - \mu_A (p, T, \{N_A\})$$

## VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

$\mu_A$  intensive indép. taille du système  $\mu_A(p, T, f\frac{V_A}{N}) = \mu_A(p, T, f\chi_A) = \mu_A(p, T, f\chi_A)$   
 $\mu_A(p, T, f\chi_A)$

Gaz parfait pas d'interactions de potentiels  $\mu_A$  de A ne dépend pas des  $x_i$  ; if A  
 $\mu_A(p, T, f\chi_A)$  est en fait  $\mu_A(p, T, \underline{\chi_A})$

$$RT \ln \frac{p_A}{p} = RT \ln \chi_A = \mu_A(p_A, T, \chi_A) - \underbrace{\mu_A(p, T, \chi_A)}_{\substack{\chi_A = 1 \\ \text{amène le gaz A à la pression } p}} \quad \mu_A \text{ due à A seule à } p, T \quad \mu_A(p, T)$$

$$RT \ln \chi_A = \mu_A(p, \chi_A, T, \chi_A) - \mu_A(p, T)$$

$$RT \ln \chi_A = \mu_A(p, T, \chi_A) - \mu_A(p, T) \quad \mu_A(p, T, \chi_A) = \mu_A(p, T) + RT \ln \chi_A$$

pour un GP A en mélange parfait

On définit un mélange parfait (gaz ou liquide) comme un mélange tel que  $\mu_A(p, T, \chi_A) = \mu_A(p, T) + RT \ln \chi_A$

## VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits