

Titre : Evolution d'un système chimique

Elément imposé : Grandeur de réaction

QUESTIONS

- Comment définir la constante de réaction ?
- Comment accède-t-on à sa valeur ?
- Quel est l'intérêt de l'affinité chimique ?
- Peut-on définir ΔG à partir de $\Delta_r G$?
- Quel est le lien entre ΔG et les autres grandeurs thermos ?
- Qu'est-ce que l'état standard ?
- Quel est le lien entre ΔX et $\Delta_r X$?
- Est-ce que la relation entre ΔG et $\Delta_r G$ est facile à intégrer ?
- Quels $\Delta_r X$ ne dépendent pas de ΔE ?
- Pourquoi l'activité d'un solvant vaut 1 ?
- L'activité d'un solide est-elle toujours égale à 1 ?
- Quel est l'état de référence pour un solvant ?
- Pourquoi l'activité d'un gaz parfait vaut sa pression partielle ?

REPONSES

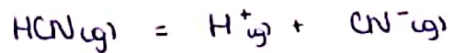
- K est défini par définition de $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
- Expérimentalement, on met un système connu à l'équilibre et on calcule Q et à l'équilibre $Q = K$
- Dans la pratique, on utilise $\Delta_r G$ et pas ΔG . ΔG est lié aux autres grandeurs thermos et c'est là qu'elle présente un intérêt avec H et F
- On peut définir ΔG à partir de $\Delta_r G$ et construire la façon dans le sens inverse
- $\Delta G = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V}$ $\Delta G = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,P}$ $\Delta G = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V}$

- L'état standard d'un constituant est l'état dans lequel le constituant est stable à la pression standard $P = P_0 = 1 \text{ bar}$ et à une T° donnée. Il y a autant d'états standards que de températures.
- $\Delta X = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta x \, d\xi$
- ΔG n'est pas facilement intégrable car il dépend fortement de ξ
 $\Delta G \neq \Delta XG$
- ΔH ne dépend pas de ξ , on a donc $\Delta H \approx \Delta H^\circ$
- On considère le solvant comme un corps pur car le soluté est très dilué et n'a donc pas d'interaction. Le solvant est traité à part du soluté.
- L'activité d'un solide n'est pas toujours égale à 1 mais très souvent c'est le cas. $G(T, P, m)$ et $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(a_s(P))$. L'activité dépend de P or pour un solide, la pression a peu d'influence. On a une exception pour $C(\text{gr}) = C(\text{diamant})$ avec $P_{\text{eq}} = 10^9 \text{ bar}$.
- Etat de référence $a_s = 1$ $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ et $\frac{\partial \mu}{\partial P} = V$
- $\frac{\partial \mu}{\partial P} = V \rightarrow$ en intégrant, on trouve $a_s(P) = P$.

COMMENTAIRES

- Leçon très longue
- La 3^{ème} partie peut faire l'objet d'une leçon
- Vitesse 3x très rapide pour un cours mais pour la leçon c'est bon
- Ne pas vouloir absolument terminer car le temps est très court $\rightarrow$ risque de dire des bêtises
- But de la leçon : parler de ΔG et $RT \ln Q$
- On peut faire la leçon sans utiliser Q (sauf pour le milieu prépa)
- Utiliser l'expression mathématique de la réaction chimique $\sum \nu_i A_i = 0$
- Définir K à partir de ΔG et seulement par la suite préciser qu'on en déduit qu'à l'équilibre $K = Q$
- Le critère d'évolution c'est ΔG et pas K . Ce n'est pas parce que $K \gg 1$ que la réaction a lieu (K dit si la réaction est favorisée ou non).
 $C(\text{gr}) = C(\text{diamant})$ n'atteint jamais l'équilibre mais on peut donner une constante qui en dépend indépendamment du système.
 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ n'a pas lieu même si $K = 1/K_s = 10^{10}$ lorsque $[\text{Cl}^-] = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
 $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{AcO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ a lieu même si $K = 10^{-3}$ lorsque $\text{pH} = 2$
- Equilibre homogène : a_s de 0 à ∞ on peut atteindre l'équilibre
Equilibre hétérogène : a_s de 0 à 1, on atteint pas toujours l'équilibre
 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$
Equilibre atteint pour 1 seule température

- Expliquer mieux la courbe
Parler de la différence entre Δx et Δx
Donner un exemple auquel correspond la courbe
On peut même tracer la courbe pour un exemple comme HCN



Il ne faut pas partir de 1 mole sinon ça ne fonctionne pas. GP dont on peut calculer G en fonction de ξ

- Seule la T peut modifier K (la de Van't Hoff : Δ pas de Δ mais d car ne dépend que de T. P est déjà compris dans ΔG°)
- On peut optimiser les conditions opératoires avec d'autres paramètres qui jouent sur la
- Pour la conclusion, on peut parler du fait qu'il faut prendre en compte la cinétique