Apprentissage du chapitre CHIM7

1. Enthalpie libre G et sens d'évolution
   a) Donner la définition de l'enthalpie libre de réaction ΔrG, d'une part en fonction d'une dérivée partielle, d'autre part en fonction des potentiels chimiques μ_i des constituants i intervenant dans la réaction.

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

   b) Quel est l'intérêt d'étudier le signe de ΔrG ? (justifier à partir du critère d'évolution)

critère d'évolution $\Delta_r G \, d\xi \leq 0$

$\Delta_r G = 0 \Rightarrow$ équilibre

$\Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

$\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ ——— indirect

   c) Exprimer ΔrG en fonction de la constante d'équilibre K° et du quotient de réaction Q_r (démonstration attendue).

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + \sum_i \nu_i RT \ln(a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \ln(a_i^{\nu_i})$$

$$\rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) = -RT \ln(K^\circ) + RT \ln(Q_r)$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta_r G = -RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_r}\right)}$$

   d) Énoncer la relation de Guldberg et Waage.

A l'équilibre, Q_r prend une valeur $Q_{r,éq}$ qui ne dépend que de T, c'est la constante thermodynamique d'équilibre K°.

$$\Delta_r G = 0 \Longleftrightarrow \boxed{Q_{r,éq} = K^\circ(T)}$$

2. Entropie standard de réaction ΔrS°
   a) Donner son expression en fonction des entropies molaires standard $S_{m,i}$°des constituants i intervenant dans la réaction.

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

   b) Que peut-on dire de l'entropie molaire standard $S_{m,i}$° d'un gaz comparée à elle d'une phase condensée ? Pourquoi ?

Elle est beaucoup plus grande car les phases gaz sont beaucoup plus désordonnées que les phases condensées.

   c) Comment interpréter le signe de l'entropie molaire standard ΔrS° d'une réaction donnée ?

$\Delta_r S^\circ > 0$ correspond à une augmentation du désordre par la réaction, donc souvent par une augmentation du nb de moles de gaz.

3. Expression de l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta rG°$:
   a) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta rG°$ en fonction de la constante d'équilibre, de la constante des GP et de la température.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

   b) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta rG°$ en fonction de l'enthalpie standard de réaction, de l'entropie standard de réaction et de la température.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

4. État final
   a) Dans quel cas, l'état final est nécessairement un état d'équilibre ? Quelle est la valeur de l'enthalpie libre de réaction à l'état final dans ce cas ?

L'EF est un état d'équilibre s'il n'y a pas d'espèces dont l'activité vaut uniquement soit 0, soit 1 (ex: solide pur).
Dans ce cas : $\Delta_r G = 0$ à l'état final et $\xi_F = \xi_{éq}$

   b) Dans quel cas peut-il y avoir rupture d'équilibre ? Que vaut l'avancement final dans ce cas ? Exprimer l'enthalpie libre de réaction à l'état final. Que peut-on dire de sa valeur ?

→ dans le cas contraire au cas précédent car cela peut conduire à la disparition complète d'un réactif.
Dans ce cas, $\xi_F = \xi_{max}$ et $\Delta_r G = -RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_{r,max}}\right) < 0$.