A.1 b) Propriété de l'enthalpie libre G.

On étudie un syst fermé, macros^{t} au repos subissant une transfo qui est notamment isobare

1er principe : $dH = \delta Q + \underbrace{\delta W'}_{=0}$ car il n'y a pas d'autres travaux que ceux des forces pressantes.

2e principe : $dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\delta S_c}_{\geq 0}$

$\downarrow$ transfo isoT $\Rightarrow$ éq. thermique

(transfo spontanée).

or $G = H - TS \Rightarrow dG = dH - S\underbrace{dT}_{=0} - TdS$ (transfo isoT)

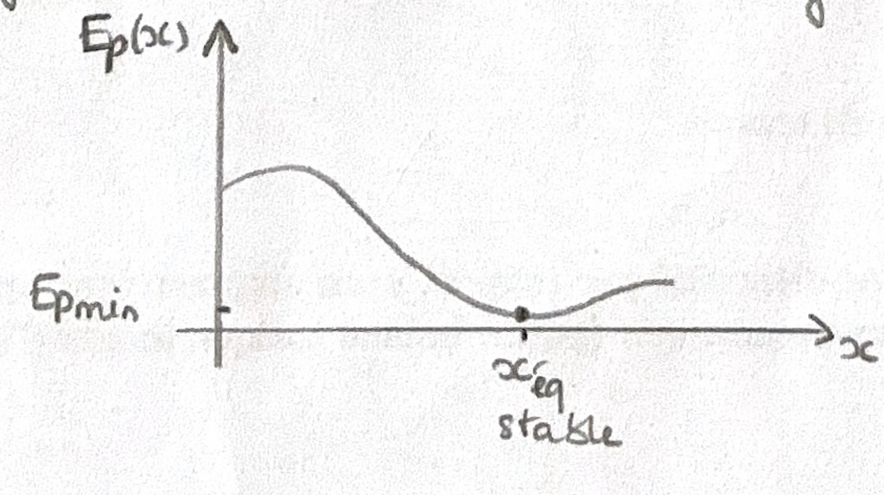
$\Leftrightarrow dG = \delta Q - T\left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c\right)$

$\Leftrightarrow dG = -\underbrace{T}_{>0}\underbrace{\delta S_c}_{\geq 0} \leq 0.$ ainsi G est le potentiel thermod. des transfo. isoP-isoT.

T en K
T > 0 K.

Rq : analogie thermo - méca

↳ Syst conservatif à 1 seul degré de liberté x



A.2.a) Syst. fermé de composite constante

$$dG = d(H - TS) = dH - S\,dT - T\,dS$$

$$\overset{(2)}{=} T\,dS + V\,dP - S\,dT - T\,dS$$

$$\Leftrightarrow \quad dG = V\,dP - S\,dT$$

B.3. Sens d'évolut° spontanée d'un syst. 1e vers° du critère d'évolut°.

cf § A.1.b) Pour une transfo. isobare - isotherme

$$dG = -T.\delta S_c$$

cf § B.1.a). Pour une transfo. isobare - isotherme

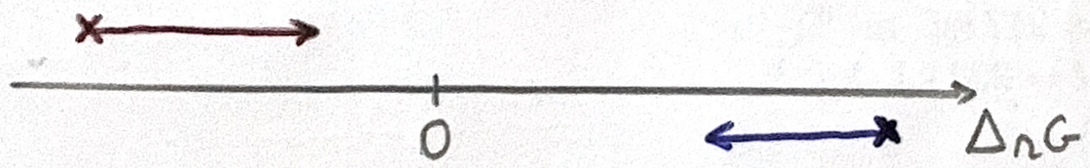
$$dG = d\xi.\Delta_r G$$

d'où $d\xi.\Delta_r G = \underbrace{-T.\delta S_c}_{\leq 0}$

Après relaxat° des contraintes s'exerçant sur le syst., le syst. qui subit une transfo isobare et isotherme va évoluer de façon à ce que

$$\boxed{\Delta_r G.d\xi < 0}$$

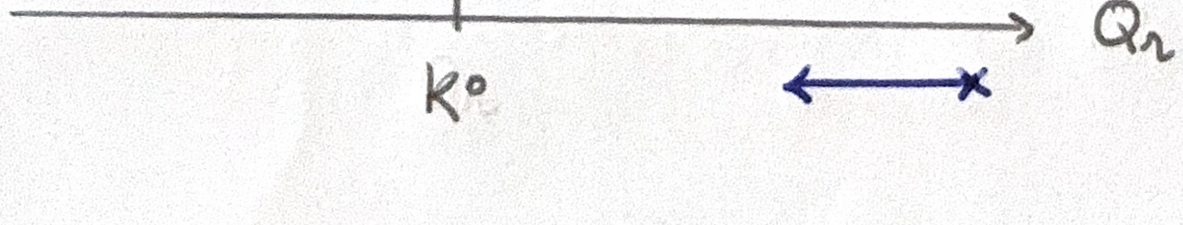
- si $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$ $\xi\uparrow$ réac° ds le sens direct
- si $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$ $\xi\downarrow$ réac° ds le sens inverse



B.4. Cdt° d'éq. chimique - Express° de K° - 2e vers° du critère d'évolut°

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

- $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow Q_r < K^\circ$ évolue ds le sens direct
- $\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow Q_r > K^\circ$ " " inverse



B.5. Méth. de détr° de $K°(T)$

b) Combinaison de ctes d'éq. d'autres réac°.

Ex 1. • $Cl_{2(aq)} + 2HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + H_2O + Cl^-_{(aq)}$. (1)

$K°_1 = \overset{\uparrow}{=}$

• $pK_e = 14$: $2H_2O = H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$. $K_e \overset{\uparrow}{=}$

• $pK_A = 7,5$: $ClOH_{(aq)} + H_2O = ClO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ $K_A \overset{\uparrow}{=}$

• $Cl_{2(aq)} + 2H_2O = ClOH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ (2)

$K°_2 \overset{\uparrow}{=}$

B.5. Méth. de déte de $K^\circ(T)$

c) à partir des tables thermodynamiques.

Ex 2.

$$H_2CCH_{2(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)} \qquad T = 400K$$

↳ aff ≠ d'Ellingham

1) $\Delta_r S^\circ =$ $= -126\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

↳

2) $\Delta_r G^\circ =$

avec $\Delta_r H^\circ =$ $= -45,6\ kJ.mol^{-1}$

↓

$\Delta_r G^\circ (T=400K) = 4,80\ kJ.mol^{-1}$

3) $Q_{r,i} = \dfrac{\quad}{\quad} = 4.10^{-3}$

4) $\Delta_r G_i (400K) =$ $= -13,6\ kJ.mol^{-1}$

↳

5) $K^\circ(400K) =$ $= 0,26$

↳

B.6. Détᵉ de l'EF d'un syst. physico-chimique

Ex 3. Avec réactif solide.

1) $AgCl_{(s)}$ =

2)

	$AgCl_{(s)}$ =		
Ei			
EF			

K_s = ——————

10^{-pK_s} =

⇒ $\xi_{éq}$ = = 1.10^{-6} mol.

3) éq. atteint ssi

4) rupture d'éq ssi

Ex 4. Réac² en phase gazeuse

	$N_2O_{4(g)}$	=	$2\ NO_{2(g)}$
Ei	n_0		0
EF ↓ Etat d'éq.			

$$k^\circ \underset{\uparrow}{=} \frac{\quad}{\quad}$$

$$\Rightarrow \alpha_{éq} = \sqrt{\frac{k^\circ p^\circ}{4P + k^\circ p^\circ}}$$

Rq: si P ↗ $\alpha_{éq}$ ↘

→ sens direct favorisé à basse pression → cf § C.4.

Ex5. Réac° quasi-totale en phase aqueuse.

- tous les constituants sont des solutés en phase aqueuse
- le volume de la solution est constant

→ on introduit l'avancement volumique x en $mol.L^{-1}$

1) On cherche $x_{éq}$ l'avancem^t volumiq. à l'équilibre.

	$CH_3COOH_{(aq)}$	+ $NH_{3(aq)}$	= $CH_3COO^-_{(aq)}$	+ $NH_4^+{}_{(aq)}$
Ei				
EF				

LAM : $K^\circ = \left(\frac{[NH_4^+].[CH_3COO^-]}{[NH_3].[CH_3COOH]}\right)_{éq} =$

2) On a $x_{éq} \simeq C_2 = \underline{x_{max}}$

avancem^t volumique correspondant à une réac° totale

NH_3 réactif limitant.

On aurait pu prévoir que $x_{éq} \simeq x_{max}$ puisque

3) $[CH_3COOH]_f \simeq$

$[CH_3COO^-]_f \simeq$

$[NH_4^+]_f \simeq$

$[NH_3]_f \simeq 0$ → si l'on doit donner une valeur moins approchée (non nulle)

On exploite la LAM : $[NH_3]_f = \frac{[NH_4^+]_f.[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f.K^\circ} \simeq$