

- Isabelle Bricaud : ibricaud@yahoo.fr
- Benoît Malet : maletbenoit@yahoo.fr
- Pascal Olive : psi1montaigne@gmail.com
- Pierre Salles : lycee.salles@laposte.net
- François Lelong : psi2phch@gmail.com

PSI2.CHIMIE 2. Semaines de colles 5 à 8 ,du lundi 13 oct au vendredi 21 nov 2025.

La réaction chimique (pas de changement d'état ni de rupture d'équilibre). Modélisation, avancement de réaction et bilan de matière. Aspect thermique avec H et recherche de l'équilibre avec G. Intérêt des fonctions d'état. Grandeurs standards. Potentiel chimique, activités, quotient de réaction (affinité hors programme). Relation de Gulberg Waage ou loi d'action des masses. Réaction totale ou nulle. Influence de la température : approximation d'Ellingham uniquement, relation de Van't Hoff, pb cinétique pour les réactions exothermiques à basse température.

Formules à connaître avec les notations habituelles :

Réaction chimique : $0 = \sum_{i=1}^n \nu_i A_i$

Avancement : $dn_i = \nu_i d\xi$

variation d'enthalpie standard : $\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ *Loi de Hess*

variation d'entropie standard : $\Delta_r S^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i S_i^\circ$

variation d'enthalpie libre standard : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Hypothèse d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont indépendantes de la température. Donc $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction linéaire de la température.

Quotient de réaction : $Q = \prod_k a_k^{\nu_k} = Q(\text{état initial}, T, P, \xi)$

Relation de Guldberg-Waage :

la constante d'équilibre $K(T)$ est définie par $\Delta_r G^\circ(T) + RT \cdot \ln(K(T)) = 0$

Evolution spontanée :

$Q > K$ alors $d\xi \leq 0$ Evolution vers la gauche, sens 2 ou indirect

$Q < K$ alors $d\xi \geq 0$ Evolution vers la droite, sens 1 ou direct

$Q = K$ $dG=0$ en fait minimum de G, le système ne peut plus évoluer : EQUILIBRE CHIMIQUE.

Effet thermique : $Q = \Delta H = (\Delta_r H^\circ) \xi$

Combinaisons linéaires de réactions :

Si $(3) = \alpha(1) + \beta(2)$ alors : $\Delta_r X^\circ(3) = \alpha \Delta_r X^\circ(1) + \beta \Delta_r X^\circ(2)$ $X = H, S, G$
 $K_3 = K_1^\alpha \cdot K_2^\beta$

Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ intégrable dans le cadre d'Ellingham.

Corolaire : les réactions endothermiques sont favorisées à haute température

Corolaire : les réactions exothermiques sont favorisées à basse température, d'où un éventuel problème cinétique et la nécessité d'un catalyseur.

L'entropie est une fonction croissante du désordre. L'état le plus désordonné est l'état gazeux.

$$\Delta_r S^\circ \approx A(\Delta \nu_g) \text{ avec } A \approx 200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$(\Delta \nu_g)$ somme algébrique des coefficients stoechiométriques des gaz

Si la réaction chimique produit des moles gazeuses dans le sens direct $\Delta_r S^\circ > 0$