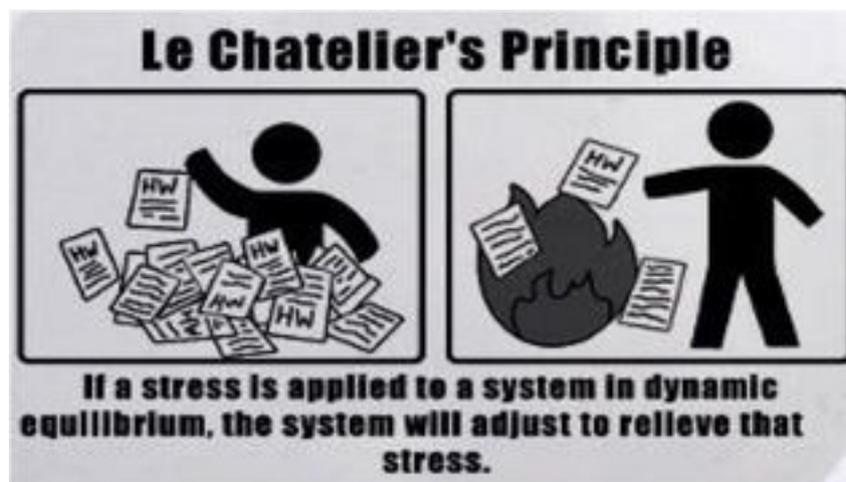


Romain Rescanières et Corentin Logé
 Département de physique, ENS Paris-Saclay, 2020-2021



Sommaire

I Objectifs pédagogiques et disciplinaires	2
II Introduction	2
III Plan détaillé	2
III.1 Potentiel thermodynamique en chimie	2
a Enthalpie libre	2
b Critère d'évolution avec les n_i	3
c Critère d'évolution avec ξ	3
III.2 Lois usuelles d'évolution et d'équilibre	4
a Loi de Guldberg et Waage	4
b Évolution vers l'équilibre	5
III.3 Perturbation d'un état d'équilibre	6
a Paramètres intensifs influençant un équilibre	6
b Évaluation du déplacement d'équilibre	6
IV Conclusion	7
V Montages	7
V.1 Dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau : loi de Guldberg et Waage	7
V.2 Sens de réaction entre HO^- et H_3O^+	8
V.3 Le gaz roux : effet d'une augmentation de pression sur un équilibre	8
VI Critiques des choix pédagogiques	9

VII Remarques des correcteurs	10
VII.1 Plan général	10
VII.2 Expériences	10
VIII Questions des correcteurs	10
IX Bibliographie utilisée	11

I Objectifs pédagogiques et disciplinaires

Objectif le plus important :

- Montrer que toute l'introduction des grandeurs thermo en chimie est naturelle. Donc : insister sur la démarche au fût et à mesure (critère d'évolution, puis formulation plus simple à manipuler).

Objectifs secondaires :

- Critère d'évolution spontanée.
- G est le potentiel thermo adapté aux réactions isobares, isothermes et spontanées (phrase issue du bulletin officiel, mot pour mot!).
- Équilibre chimique : tous les réactifs et tous les produits doivent être présents + différence entre réaction totale et équilibrée.
- Loi de Guldberg et Waage et évolution en comparant Q_r à K° .
- Introduction de la variance pour savoir quels sont les "degrés de liberté" d'un système chimique, afin d'atteindre un équilibre.
- Loi de modération si changement de la pression ou de la température (on voulait traiter l'un des 2 cas).

II Introduction

On sait que si l'on met des réactifs ensemble dans un milieu réactionnel, il y a un sens d'évolution bien déterminé de la réaction, et qui ne change pas lorsque l'on répète l'expérience. C'est le cas par exemple de la réaction d'un acide fort et d'une base forte.

Expérience + [Cf. diapo] Ajout de soude à une solution d'acide chlorhydrique (voir partie V). Le pH a augmenté, donc les ions H_3O^+ ont été consommés : réaction dans le sens direct.

- Question de la leçon : Comment prédire le sens d'évolution d'une réaction chimique ?
- But : Introduire petit à petit les différentes grandeurs utiles, de la manière la plus naturelle possible.

Transition Système macro, donc étude thermo

III Plan détaillé

III.1 Potentiel thermodynamique en chimie

a Enthalpie libre

- (Étude thermo, donc définition d'un système fermé.)

- **[Cf. diapo]** Définition des variables d'état et modélisation choisie.
- Définition : Un système est à l'équilibre chimique si :
 1. ses variables d'état sont stationnaires. ($T, P, n_i \dots$)
 2. il n'y a pas de flux macroscopique. (*Pas de gradient de température dans le bécher par exemple*)
 3. les taux de transformation des réactifs en produits et des produits en réactifs sont identiques. (*Nécessité de la présence de tous les réactifs et tous les produits à l'équilibre, on y reviendra.*)
- Choix d'un chemin fictif de réactions infinitésimales :
 1. 1er principe : $dU = \delta W + \delta Q$ avec $\delta W = -P dV$ (*isobare et équilibre méca*).
 2. Si on veut un sens d'évolution particulier d'un système thermo : 2nd principe : $dS = \delta S_{\text{créé}} + \frac{\delta Q}{T}$ (*isotherme et équilibre thermique*).
 3. D'où : $dU + P dV - T dS = -T \delta S_{\text{créé}} \leq 0$
- Définition : Enthalpie libre : $G = U + PV - TS$.
- Donc : $dG = -T \delta S_{\text{créé}} \leq 0$ (*isotherme, isobare et que forces de pression*)
- Cas d'évolution : Réaction chimique = irréversible (*Chocs entre molécules, à des échelles de temps très courtes.*) Donc, $\delta S_{\text{créé}} > 0 \Rightarrow dG < 0$. G diminue.
- Cas d'équilibre : $dG = 0$. G est min à l'équilibre.
- Donc G est le potentiel thermo adapté aux réactions isobares, isothermes et spontanées.

Transition Stop. On a tout! On a répondu à l'objectif de trouver un sens d'évolution. Donc, on pourrait s'arrêter là. Tout le reste de la leçon consiste à reformuler ce critère d'évolution et d'équilibre, pour être plus pratique à manipuler.

b Critère d'évolution avec les n_i

- (*On veut ré-exprimer dG , donc on doit savoir de quoi il dépend : on différentie.*)
- **[Cf. diapo]** En l'absence de réaction chimique : $dG = d(U + PV - TS) = \dots = VdP - SdT$. Avec réaction chimique : $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$.
- Définition : Potentiel chimique de l'espèce i : $\mu_i(P, T, \{n_k\}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ [J/mol]. Mesure le coût de formation par mole de l'espèce i .
- Transformation isotherme et isobare : $dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$
- Formule admise : $\mu_i(P, T, \{n_k\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$, avec a_i l'activité chimique (*comme vu en sup pour les cas usuels*).

Transition [Cf. diapo] Tableau d'avancement pour la réaction soude/acide chlorhydrique. Lien entre tous les dn_i via $d\xi$ lors d'une réaction. Donc, on reformule efficacement le critère d'évolution avec $d\xi$.

c Critère d'évolution avec ξ

- ν_i : coefficient stoechiométrique.
 1. Pour un réactif : $dn_i = -\nu_i d\xi$.
 2. Pour un produit : $dn_i = +\nu_i d\xi$.

On pose :

$$\frac{\nu_i}{\nu_j} = \begin{cases} -\nu_i & \text{si réactif} \\ +\nu_i & \text{si produit} \end{cases}$$

- D'où : $dG = \sum_i \underline{\nu}_i \mu_i d\xi$.
- Définition : Enthalpie de réaction : $\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$.
- Propriété : $\Delta_r G(T, P, \xi) = \sum_i \underline{\nu}_i \mu_i$.
- Critère d'évolution spontanée : $\Delta_r G d\xi \leq 0$.
 1. Si $\Delta_r G < 0$, réaction dans le sens direct.
 2. Si $\Delta_r G > 0$, réaction dans le sens indirect.
 3. Si $\Delta_r G = 0$, équilibre.
- (On a un critère qui permet directement d'analyser le sens spontané d'une réaction ! Appliquons le tout de suite à une étude graphique.) **[Cf. diapo]** $\text{NaCl (s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$. On met une masse $m_0 = 10 \text{ g}$ ou $m_0 = 500 \text{ g}$ de sel dans $V = 1 \text{ L}$ d'eau. Programme Python perso : tracé de $\Delta_r G = f(\xi)$ (le programme utilise la valeur de $\Delta_r G^\circ$, déduite de tables, cf Atkins, et la valeur de Q_r avec ξ) et tracé de $G + \text{constante} = f(\xi)$ (intégration de la courbe précédente). Analyse :
 1. Cas $m_0 = 500 \text{ g}$: il existe une valeur de ξ telle que $\Delta_r G = 0$: équilibre. Correspond bien à un minimum de G .
 2. Cas $m_0 = 10 \text{ g}$: on consomme tout le NaCl (s) avant d'atteindre $\Delta_r G = 0$, et G n'est minimum que parce qu'on est à l'avancement max. On n'atteint PAS un état d'équilibre!
- **[Cf. diapo]** Définition : Réaction totale : Absence totale de l'un des réactifs à l'état final.
- ATTENTION : À l'équilibre, il doit y avoir présence de TOUS les réactifs et de TOUS les produits. (Sinon, pas un équilibre, et on ne peut pas appliquer les résultats de l'étude.)

Transition C'est pas mal, on a un critère qui donne le sens d'évolution d'une réaction chimique. Mais il faut les μ_i° ... Et il en faut par exemple 3 pour la réaction $\text{HO}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O (l)}$. Donc, il va vite falloir un grand nombre de données tabulées pour une seule réaction. On préfère donner une seule valeur tabulée par réaction, et on va déterminer quelle est cette grandeur.

III.2 Lois usuelles d'évolution et d'équilibre

a Loi de Guldberg et Waage

- On a vu qu'on pouvait réexprimer la condition d'équilibre à l'aide des potentiels chimiques des espèces en présence. Toutefois, pour connaître la composition du système à l'équilibre, cette nouvelle expression nécessite de connaître les potentiels standards de toutes les espèces en présence, en fonction de T , ainsi que leur activité.
- En pratique, on préfère donner une condition qui dépend de la réaction chimique en elle-même, et non des constituants. Ainsi :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G &= \sum_i \underline{\nu}_i \mu_i \\
 &= \sum_i \underline{\nu}_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)) \\
 &= \underbrace{\sum_i \underline{\nu}_i \mu_i^\circ(T)}_{\equiv \Delta_r G^\circ(T)} + RT \sum_i \underline{\nu}_i \ln(a_i) \\
 &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\underline{\nu}_i} \right)
 \end{aligned}$$

- On reconnaît le produit réactionnel $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$.
- Ainsi, à l'équilibre :

$$\Delta_r G = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_r^{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \equiv K^\circ(T)$$

- On a bien que K° ne dépend que de T , et on retrouve la loi de GULDBERG ET WAAGE. Le quotient de réaction à l'équilibre ne dépend donc que de la température du système.
- Dans la pratique, les valeurs de K° sont tabulées pour de nombreuses réactions¹. On les trouve expérimentalement en utilisant la loi de GULDBERG ET WAAGE... à l'envers !
- On a donc à disposition une nouvelle expression caractérisant l'équilibre de la réaction, en particulier une expression de la composition du mélange à l'équilibre. Mais on peut également déterminer comment celui-ci est atteint.
- **Expérience + [Cf. diapo]** : Equilibre de l'acide éthanoïque et de l'ion éthanoate dans l'eau. On vérifie que le quotient réactionnel à l'équilibre est bien indépendant de la concentration initiale en acide éthanoïque en mesurant la conductivité de la solution.

b Évolution vers l'équilibre

- Partons de la situation où $\Delta_r G < 0$. On sait alors que le critère d'évolution impose $d\xi > 0$, c'est-à-dire une évolution dans le sens direct. Utilisons l'expression que l'on vient d'obtenir pour $\Delta_r G$:

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

D'où :

$$\Delta_r G < 0 \quad \Rightarrow \quad Q_r < K^\circ$$

- Ainsi, si à un instant donné (l'instant initial par exemple) le quotient réactionnel est inférieur (resp. supérieur) à la constante de la réaction, alors le sens d'évolution spontané est le sens direct (resp. indirect).
- On a fait ici un « diagramme » sous forme de flèche horizontale donnant les valeurs de Q_r . On place K° au centre et on indique le sens spontané d'évolution si on est au-dessus ou en dessous de K° .
- On peut faire un point ici en expliquant où on est rendu. On vient de voir qu'il suffit simplement de connaître le quotient réactionnel à l'instant initial (c'est-à-dire les activités des espèces en présence) et la valeur de K° (ce qui devient la partie la plus difficile finalement) pour connaître le sens spontané d'évolution.
- **Expérience + [Cf. diapo]** : Sens de réaction lors du mélange de H_3O^+ et OH^- . On prédit le sens d'évolution à l'aide du critère d'évolution que l'on vient d'obtenir et des concentrations initiales, puis on le vérifie expérimentalement.

Transition On a rendu plus simple le critère d'évolution (encore une fois, on a rien apporté de plus : ce n'est qu'une réécriture). On sait maintenant ce qu'il se passe si on part d'un certain état du système que l'on connaît, jusqu'à l'équilibre. Mais en pratique, ce n'est pas toujours cette situation qui nous intéresse : on aimerait savoir ce qu'il se passe si certains paramètres fluctuent, par exemple la pression ou la température. Comment prendre cela en compte ? Le système peut-il toujours rejoindre l'équilibre ?

1. Une des remarques (pertinentes) du correcteur à ce moment-là a été que ce ne sont pas les valeurs de K° qui sont tabulées mais celles de $\Delta_r H^\circ$ et de S_m° , et il manque, selon lui, un paragraphe sur la façon de calculer K° à partir de ces données dans la leçon.

III.3 Perturbation d'un état d'équilibre

a Paramètres intensifs influençant un équilibre

- **Expérience** On part de l'exemple du gaz roux. Dans la seringue scellée on a présence de $\text{NO}_2(\text{g})$ et de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ qui peuvent réagir selon l'unique réaction (c'est une hypothèse) $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. $\text{NO}_2(\text{g})$ a un aspect roux tandis que $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ est transparent.
- Partons d'une situation à l'équilibre où la pression dans la seringue est intermédiaire et comprimons rapidement le piston. La couleur de la seringue s'assombrit car la concentration en $\text{NO}_2(\text{g})$ augmente à cause de la diminution de volume. Mais si on attend quelques secondes, la couleur s'éclaircit à nouveau, ce qui montre que l'état précédent (seringue sombre) est un état hors d'équilibre, et que le système a maintenant (seringue claire) atteint l'équilibre.
- On voit donc que la pression du système est un facteur influençant l'équilibre. De plus, on voit ici que le système a su trouver un moyen de retourner à l'équilibre après la perturbation : il était suffisamment libre pour trouver un chemin vers un nouvel équilibre.
- Pour quantifier cette « liberté » qu'a le système à rejoindre un nouvel état d'équilibre, on introduit la variance.
- Définition : la variance est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système.
- La variance se détermine en calculant la différence entre le nombre de paramètres intensifs influençant l'équilibre et le nombre de relations existant entre ces paramètres. **[Cf. diapo]**
- Pour l'expérience du gaz roux, on peut donc choisir jusqu'à deux paramètres intensifs parmi les quatre listés et les fixer sans pour autant empêcher le système de trouver un chemin vers l'équilibre. Dans l'expérience décrite plus haut, on a fixé la pression avec le piston, et la réaction étant rapide, on a travaillé à température fixée. Cela fait bien deux paramètres et le système peut rejoindre un équilibre.

b Évaluation du déplacement d'équilibre

- Evaluons de manière quantitative le déplacement de l'équilibre dans l'expérience précédente. Notons a la quantité de matière de $\text{NO}_2(\text{g})$ et b celle de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ avant la compression **[Cf. diapo]**. A l'instant initial, on a :

$$\begin{aligned} K^\circ(T = T_{amb}) &= \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{P_{\text{NO}_2}^2} \\ &= \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{x_{\text{NO}_2}^2 P} \\ &= \frac{b(a+b)P^\circ}{a^2 P} \end{aligned}$$

- Après une petite perturbation, on a ainsi (dérivée logarithmique) :

$$\begin{aligned} \frac{dK^\circ}{K^\circ} &= \frac{db}{b} - 2\frac{da}{a} + \frac{d(a+b)}{a+b} - \frac{dP}{P} \\ &= \underbrace{\left(\frac{1}{b} + \frac{4}{a} - \frac{1}{a+b} \right)}_{\equiv \lambda} d\xi - \frac{dP}{P} \\ &= \lambda d\xi - \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

- Comme $a + b > a$, on a $\lambda > 0$. De plus, on a étudié expérimentalement le cas où la température est constante, c'est-à-dire que $dK^\circ = 0$. Finalement :

$$d\xi = \frac{dP}{\lambda P}$$

Ainsi, si $dP > 0$, c'est-à-dire si la pression augmente, on a bien $d\xi > 0$ et $\text{NO}_2(\text{g})$ est consommé pour former $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. On retrouve la constatation expérimentale : la seringue s'éclaircit.

- On peut voir (*montrer les formules avec les mains au tableau*) que c'est l'attribution des coefficients stoechiométriques qui fait $d\xi$ est du même signe que dP ici. On constate donc que lors d'une augmentation de la pression, l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz. C'est une loi de modération : quand la pression augmente, le système fait tout son possible pour la faire diminuer. En l'occurrence, il peut jouer sur la quantité de matière de gaz dans l'enceinte afin de la réduire.
- Cette loi de modération est historiquement connue sous le nom de principe de LE CHATELIER.

IV Conclusion

Pendant cette leçon, on a réussi à se donner des définitions naturelles de grandeurs thermo qui permettent de décrire l'évolution d'un système chimique où une réaction a lieu. De plus, on a formulé des lois simples pour prédire les sens d'évolution du système.

Il existe d'autres lois simples pour décrire l'influence d'un paramètre sur un équilibre. Par exemple, la loi de Van't Hoff permet de décrire l'effet d'un changement de température. C'est là encore, une loi de modération.

V Montages

V.1 Dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau : loi de Guldberg et Waage

Exemple d'énoncé de TP de lycée

Objectif Déterminer le quotient réactionnel à l'équilibre $Q_{r,eq}$ de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. Montrer que ce $Q_{r,eq}$ est indépendant de la concentration initiale de CH_3COOH .

Matériel

- Solution mère d'acide éthanoïque à 0.1 mol/L.
- Plein de béchers, de pipettes jaugées et de fioles (dilutions nombreuses...)
- Conductimètre + solution étalon (KCl...)
- Agitateur magnétique

Protocole

- Réalisation de solutions filles en acide éthanoïque de concentrations entre 0.01 et 0.1 mol/L, par exemple.
- Étalonner le conductimètre.
- Mesurer la conductivité de ces solutions, en agitant (sinon, on peut attendre longtemps...).

Exploitation

- **[Cf. diapo]** Calculer le $Q_{r,eq}$, connaissant les conductivités ioniques molaires de CH_3COO^- et H_3O^+ . ATTENTION, ces conductivités ioniques molaires sont tabulées à 25 ° C ! On ne peut rien conclure à une autre température avec cette expérience !
- Tracer $Q_{r,eq}$ en fonction de la concentration initiale c_0 en CH_3COOH , et avec les incertitudes.

Idées d'amélioration

- Asservir la température du bécher à 25 ° C, avec un bain thermostaté ?
- Pour ne pas tracer une droite horizontale, on peut aussi tracer x^2 en fonction de $c_0 - x$, où x est l'avancement en concentration à l'équilibre : droite de pente $K_A c^\circ$. À voir si cela est plus clair pour Guldberg et Waage, pas sûr...

V.2 Sens de réaction entre HO^- et H_3O^+

Objectif Montrer que la réaction $\text{HO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ s'effectue dans le sens direct : comparaison de $Q_{r,initial}$ et K° .

Matériel

- Soude en solution à 2×10^{-3} mol/L.
- Acide chlorhydrique en solution à 10^{-3} mol/L.
- BBT
- Erlenmeyer
- Éprouvette
- Agitateur magnétique

Protocole Pas besoin de gants vu les concentrations : le milieu ne chauffe pas beaucoup.

- Prélever environ 25 mL à l'éprouvette d'acide chlorhydrique, et le mettre dans l'erenmeyer.
- Introduire quelques gouttes de BBT.
- Ajouter environ 25 mL de soude.
- Le BBT doit changer de couleur !

Exploitation

- Calculer $Q_{r,initial}$ et vérifier que $Q_{r,initial} < K^\circ$: réaction dans le sens de la consommation de H_3O^+ , donc le pH augmente.

V.3 Le gaz roux : effet d'une augmentation de pression sur un équilibre

BUP n°879, Étude de l'équilibre entre $\text{NO}_2 (\text{g})$ et $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$, p. 1173

Objectif Montrer la loi de Le Chatelier sur un exemple.

Matériel

- Seringue en plastique
- Alumettes
- Copeaux de cuivre
- Acide nitrique concentré en solution (je ne sais plus la concentration de celui qu'ils nous avaient mis...)
- Entonnoir et tuyau en plastique assez court pour joindre l'entonnoir et la seringue (ne pas hésiter à le recouper pour le raccourcir)
- Petit cristalliseur, tout juste plus grand que l'entonnoir
- Papier de paraffine
- Soude à 1 mol/L

Protocole Attention : tout doit être fait sous hotte ! L'environnement de la hotte va devenir très acide et corrosif ! Il faut enlever tout ce qui n'est pas nécessaire sous la hotte.

- Prévoir un bécher de soude pour neutraliser NO_2 (g).
- On chasse l'air de la seringue, puis on relie avec le tuyau la seringue et l'entonnoir. On consolide les liaisons en entourant de paraffine la jonction entre le tuyau et la seringue.
- On place quelques copeaux de cuivre dans le cristalliseur (doivent rentrer sous l'entonnoir). On retourne l'entonnoir sur les copeaux.
- On soulève légèrement l'entonnoir. Sans rajouter quoique ce soit d'autre dans le cristalliseur (contrairement au BUP), on ajoute quelques mL d'acide nitrique pour voir se dégager des vapeurs rousses. On repose l'entonnoir.
- On tire doucement sur la seringue pour la remplir du gaz roux.
- Une fois la seringue remplie, on ajoute de la soude dans le cristalliseur, ce qui arrête la production de gaz roux.
- On retire le tuyau de la seringue : il suffit de tirer fortement dessus.
- On vient brûler avec une alumette l'embout de la seringue à plusieurs reprises, tout en écrasant régulièrement l'embout contre la pailleasse.

Exploitation

- **[Cf. diapo]** Calcul de la variance.
- Montrer l'effet d'une augmentation de pression isotherme : couleur plus foncée, puis s'éclaircit. Montrer des photos !
- **[Cf. diapo]** Calcul de $d\xi$ en fonction de dP .

VI Critiques des choix pédagogiques

Attention, le jour de la leçon, j'ai dû m'arrêter à la fin de la 2ème partie...

- Choix de faire une expérience sur la caractérisation d'un état d'équilibre (acide éthanoïque) + une expérience d'évolution vers un équilibre (soude et HCl) + une expérience où l'on change autre chose que l'introduction de réactifs (gaz roux).
- Décision de démarrer depuis les 1er et 2nd principes : on montre que rien ne sort du chapeau du tout. Et le point clé de cette leçon est de montrer le critère d'évolution, d'où le choix de montrer que $dG \leq 0$.
- Choix de mettre la dernière partie majoritairement sur diapo, pour gagner du temps, et parce que c'est surtout des méthodes de calcul (variance).

VII Remarques des correcteurs

VII.1 Plan général

- Il aurait mis en pré-requis le fait que $dG = -T\delta S_{\text{créé}}$, et aurait viré une partie du début.
- Intro : Pour le correcteur, au niveau de spé, ça n'a aucun intérêt de démarrer par une simple réaction acide-base cette leçon. Ils n'apprendront rien de plus, ils savent qu'ajouter de la soude consomme l'acide. Pour nous, on trouvait que cela piquait la curiosité de revoir quelque chose de connu, mais en se posant la question de la prédiction du sens d'évolution. Mais c'est vrai qu'ils connaissent la loi de la position de Q par rapport à K° .
- Intro : Il aurait parlé de tonnage industriel sur la production de l'ammoniac, pour faire une intro ancrée dans la réalité. Il aurait alors posé la question du sens d'évolution d'une réaction pour montrer ici qu'elle est favorable. À voir si c'est gênant si on n'arrive pas à parler de Le Chatelier et Van't Hoff.
- Il trouve cela plus clair d'introduire $\Delta_r G$ en disant juste que $G(T, P, \xi)$ et en différentiant... Moi, je pense qu'il faut commencer par faire remarquer qu'on peut faire un lien entre les n_i via ξ avant... Donc à voir juste où mettre le calcul de $dn_i = \nu_i d\xi$.
- Courbes Python : Il trouve cela casse-figure de faire une réaction de dissolution. Parce qu'il peut y avoir rupture d'équilibre. Bien entendu, c'est justement le fait qu'il y ait rupture d'équilibre que je voulais montrer!!! Bref, prise de tête avec le correcteur... Je me permets de rappeler d'ailleurs qu'une réaction totale demande une rupture d'équilibre, et que si on veut juste faire remarquer qu'une réaction est très déplacée, on parle de réaction quantitative.
- Il manque les méthodes de calcul de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Il manque l'aspect pratique du calcul de K° , alors que c'est quasiment la seule chose attendue des élèves de prépa dans les concours. Et il dit que ce sont surtout les $\Delta_f H^\circ$ et les S_m° qui sont tabulés (ce n'est pas vrai pour les K_A , les K_s ...). Donc c'est un peu limite de dire que c'est K° que l'on tabule en chimie...
- Variance non nécessaire selon lui, et demande trop de temps.
- Ouverture : Sur l'optimisation industrielle.

VII.2 Expériences

- Pas besoin de gants pour manipuler l'acide éthanoïque à 0.1 mol/L (vinaigre) et la soude/acide chlorhydrique à 10^{-3} mol/L.
- L'agitation du bécher pour la conductimétrie fait débat... Regarder la notice au moins 1 fois.

Autres idées d'expériences

- Solubilité de l'acide benzoïque avec la température.
- Mesure de $\Delta_r H^\circ$ par calorimétrie

VIII Questions des correcteurs

- Différence entre potentiel thermo et fonction d'état? *Un potentiel thermo est une fonction d'état qui est min à l'équilibre, sous certaines conditions de transformations (isobare, isotherme...).*
- Une fonction d'état est-elle définie hors équilibre? *Ça dépend de quelles variables d'état dépend la fonction, et ça dépend du type de transformation! V, n_i toujours définies par exemple. T, P , là, ça dépend. Mais pour isotherme et isobare, T, P sont toujours définies.*

- Démonstration de la formule donnant le potentiel chimique dans un cas simple? *Faire le cas du gaz parfait pur. On dérive le potentiel chimique par rapport à la pression et on utilise Schwartz. Puis on intègre entre P° et P .*
- Dans quel cas peut-on utiliser ξ pour évaluer dn_i ? *S'il y a une réaction. Et s'il y en a deux? Il faudrait mettre deux variables d'avancement... Mais hors programme.*
- Fonctionnement d'un conductimètre? On applique une tension continue? *La tension doit être variable pour 1) ne pas créer un condensateur avec accumulation des charges des deux côtés et 2) ne pas faire une électrolyse.*
- Les conditions de l'expérience avec l'acide éthanoïque sont les mêmes qu'en préparation? *Changement de la température... Bain thermostaté?*
- Comment appelle-t-on les variables (T, P, n_i) et (T, P, ξ) ? *Les 1ères : variables de Gibbs, les 2ndes : variables de De Donder.*
- Y a-t-il des redondances dans la définition donnée de l'équilibre chimique? *Non : taux de transfo des réactifs en produits et produits en réactifs identiques = implique stationnarité des n_i , mais impose en plus la présence de tous les réactifs et tous les produits à l'équilibre! Absence de flux = cas d'un milieu réactionnel avec un gradient de température par exemple, alors que la température peut être stationnaire.*
- Comment fonctionne le programme Python? *Utilise la valeur de $\Delta_r H^\circ$, calculé avec les $\Delta_f H^\circ$ et S_m° . Et utilise l'expression de Q_r à partir de ξ .*
- Les élèves connaissent G en pré-requis? *Non. Ils connaissent la notion de potentiel thermo? Peut avoir été vu avec la négentropie $-S$ dans le cas d'un système isolé en physique. Mais dans un vrai cours, on introduit la notion de potentiel thermo juste avant de faire G ... Ils connaissent $\Delta_r H^\circ$? Pourquoi pas : vu avec le 1er principe seulement. $\Delta_r S^\circ$? Non, introduit avec $G = H - TS$.*
- Si isotherme et isochore (cas d'un réacteur industriel), comment appliquer les résultats précédents? *$\delta W = 0$, donc le potentiel thermo adapté est $F = U - TS$ (énergie libre). On calcule des $\Delta_r F$... Si monobare et monotherme? On utilise $G^* = U + P_{ext}V - T_{ext}S$: toujours défini. Potentiel thermo et coïncide avec G à l'équilibre méca et thermique.*
- Possible d'avoir isotherme, isobare et composition constante? *Si la composition en quantité de matière reste constante, bah du coup, il se passe rien.*
- On tabule K° pour toutes les réactions?
- Réaction de formation? *Réaction formant l'espèce chimique souhaitée à partir des éléments pris dans leur état standard de référence, qui est leur état stable à P° et $25^\circ C$.*
- Calcul des incertitudes dans l'expérience avec l'acide éthanoïque? *Sur c_0 , à partir des volumes de la fiole et de la pipette, et sur la conductivité σ , à partir de la dérive au bout d'un temps de plusieurs minutes. Comment améliorer l'incertitude? Prendre des concentrations c_0 plus grandes (amélioration de l'incertitude absolue).*

IX Bibliographie utilisée

- Diu, *Thermodynamique* : définitions.
- Dunod, *Chimie PSI, PSI**, *Tout en un* : définitions.
- Cours de Marie Masson pour toutes les démos de thermo.