

# LC27 Évolution et équilibre chimique

Caroline Bouloc - Sandra MONTALESCOT

Niveau : CP

- Prérequis :
- Thermochimie : 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principes, grandeurs de réaction, potentiel chimique, relation de Gibbs-Helmholtz
  - Quotient de réaction, loi d'action de masse (vue au lycée)
  - Réactions A/B, notion de complexation

Plan I - L'équilibre chimique

1. Affinité chimique
2. Condition d'équilibre
3. Sens d'évolution

II - Influence d'une perturbation - Déplacement d'équilibre

1. Température - Loi de Van't Hoff
2. Ajout ou retrait d'un constituant
3. Loi de modération de Le Châtelier

## Bibliographie

- GRECIAS, DIDIER, Chimie Spé PSI,\* PSI ← pour la théorie (ou PC\*, PC) (bien et synthétique)
- H Prépa Chimie PC, PC\* ( $\Delta$  très long !) ← pour l'énoncé complet du principe de Le Châtelier
- MESPLÈDE, 100 manip' ← pour les manip'

## Expériences proposées

- équilibre de l'acide acétique (loi d'action de masse)
- pluie d'or
- équilibre de complexation des ions Cobalt (II)

## Introduction

**Problématique:** comment prévoir l'évolution d'un système physico-chimique? Quelle est l'influence d'une perturbation sur un système initialement à l'équilibre?  
→ thermochimie

**Hypothèse:** système thermodynamique fermé à l'équilibre thermique et mécanique à tout instant (P, T définies et uniformes)

## I - L'équilibre chimique

### 1. Affinité chimique

On considère une réaction chimique d'équation

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (\nu_i > 0 \text{ pour les produits} \\ < 0 \text{ pour les réactifs})$$

(aussi écrite  $B \xrightleftharpoons[\text{sens 2}]{\text{sens 1}} C$ )

d'avancement molaire  $\xi$

Par une évolution élémentaire:

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{1}^{\text{er}} \text{ ppe} \quad du &= \delta w + \delta q \\ -pdv \quad TSS^e &= Tds - TSS^e \\ &= Tds - pdv - TSS^e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow dG &= du + d(pv) - d(Ts) \\ &= -vdP - SdT - TSS^e \end{aligned}$$

$$\text{or } dG = -vdP - SdT + \sum_i \mu_i d n_i$$

$$\text{d'au } -TSS^e = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

**Def**  $CA = -\Delta_r G$  affinité chimique en J/mol

Donc  $TSS^e = CA d\xi$

**NB** On peut aussi définir CA à partir de F ou H suivant les paramètres intensifs fixés.

**NB** CA dépend du jeu des  $\{\nu_i\}$  utilisé pour écrire l'équation de la réaction

**NB** CA est un taux de création d'entropie par unité d'avancement molaire (à T, p, etc)

Comme  $CA = -\Delta_r G = -\sum_i \nu_i \mu_i$  avec

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \rightarrow \begin{cases} \frac{C_i}{C^\circ} & \text{solution ou dilués} \\ \frac{P_i}{P^\circ} & \text{MIGP} \\ \frac{x_i}{x_i^\circ} & \text{mélange de } \varphi_{\text{condensés}} \end{cases}$$

On a  $CA = -\Delta_r G^\circ - RT \ln(\prod_i a_i^{\nu_i})$

→  $CA = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q_r$   $Q_r$  quotient de réaction

## 2. Condition d'équilibre

La condition d'équilibre thermodynamique est

$$CA_{eq} = 0$$

donc, à l'équilibre,  $RT \ln Q_{r,eq} = -\Delta_r G^\circ$

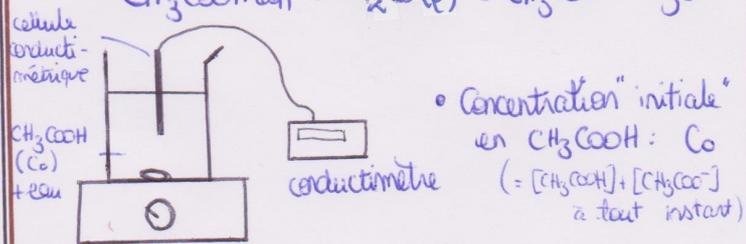
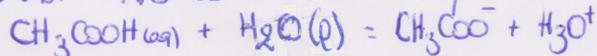
$$Q_{r,eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \hat{=} K^\circ \quad \text{constante d'équilibre}$$

d'au la loi d'action de masse

$$Q_{r,eq} = K^\circ \quad \text{et} \quad CA = RT \ln \left( \frac{K^\circ}{Q_r} \right)$$

## Vérification expérimentale

Équilibre A/B de l'acide acétique (pas de gaz)



Concentration en  $CH_3COO^-$  à l'équilibre:  $C$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \sigma_{eq} &= (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) C \\ &= 3,907 \cdot 10^{-2} S \cdot mol^{-1} \cdot m^2 \end{aligned}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{C^2}{(C_0 - C)^2} \rightarrow C_0 \text{ connu, } C \text{ donné par } \sigma$$

On mesure  $\sigma$ , on calcule  $C$  puis  $Q_{r,eq}$  pour différentes valeurs de  $C_0$  (solutions obtenues par dilutions successives d'une solution mère à 1M)

$C_0 = 1M, 10^{-1}M, 5 \cdot 10^{-2}M, 10^{-2}M, 10^{-3}M, 10^{-4}M$  (en fait 1 en direct, les autres en préparations)

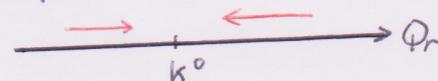
**Rq** attention à passer  $C$  en mol/L avant de calculer  $Q_{r,eq}$

→ On trouve bien  $Q_{r,eq} = cte$  et  $-\log Q_{r,eq} = 4,8$  ( $pK_a \text{ tab} = 4,75$ )

## 3. Sens d'évolution

S'il y a évolution spontanée du système,  $S S^e > 0$  donc  $CA d\xi > 0$  donc  $\ln \left( \frac{K^\circ}{Q_r} \right) d\xi > 0$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow CA < 0 &: \text{sens 2} & \leftrightarrow Q_r > K^\circ &: \text{sens 2, } Q_r \downarrow \\ CA > 0 &: \text{sens 1} & \leftrightarrow Q_r < K^\circ &: \text{sens 1, } Q_r \uparrow \end{aligned}$$



**Rq** Il y a rupture d'équilibre si, à l'état final, l'un des constituants physico-chimiques impliqués dans la réaction a disparu. Alors  $Q_{r,f} \neq K^\circ$   
ex équilibre de dissolution rompu s'il n'y a pas de précipité.  
Par savoir si l'équilibre est atteint, il faut donc comparer  $Q_r$  et  $K^\circ$  (tabulé).

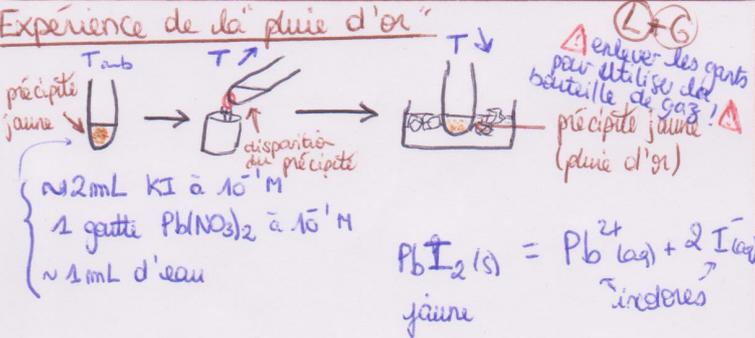
## II - Influence d'une perturbation - déplacement d'éq.

On considère un système à l'équilibre et on étudie l'évolution de ce système suite à la modification d'un paramètre intensif (T, P, concentration, ...)

On suppose ici que la perturbation ne rompt pas l'équilibre et que le système évolue vers un nouvel état d'équilibre.

### 1. Température - loi de Van't Hoff

#### Expérience de la "pluie d'or"



→ l'équilibre est déplacé quand T change donc  $K^{\circ} = f(T)$

On a  $\ln K^{\circ}(T) = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{RT}$

donc  $\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{T} \right)$  @ Gibbs-Helmholtz

$\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$

- 3 cas
- réaction endothermique:  $\Delta_r H^{\circ} > 0$   
 $\rightarrow K^{\circ} \uparrow$  si  $T \uparrow$
  - réaction exothermique:  $\Delta_r H^{\circ} < 0$   
 $\rightarrow K^{\circ} \downarrow$  si  $T \uparrow$
  - réaction athermique:  $\Delta_r H^{\circ} = 0$   
 $\rightarrow K^{\circ} = \text{cte}$ , T n'est pas un facteur d'équilibre (ex: estérification)
- $\text{I}^{-}$ ,  $\text{PbI}_2(s) = \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{I}^{-}(aq)$  est endothermique

**Bilan** Si  $T \uparrow$ , l'équilibre est déplacé dans le sens qui absorbe de l'énergie  
 Si  $T \downarrow$ , \_\_\_\_\_ libère \_\_\_\_\_

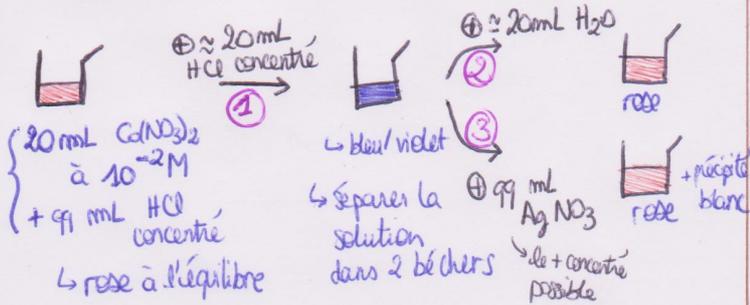
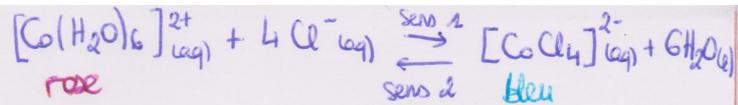
#### Intérêt pratique

- indicateur de température (petit flocon dans le frigo qui change de couleur pour indiquer si le frigo est assez froid)
- recristallisation de solides: technique de purification en synthèse organique

### 2. Ajout/retrait d'un constituant

#### Expérience: complexes du cobalt(II)

(L+G+H)  $\Delta$  à faire sous hotte (on utilise du HCl à plus de 13M ! un nuage de HCl se dégage quand on ouvre le flacon!)



- ajout de  $\text{Cl}^{-}$
- ajout de  $\text{H}_2\text{O}$  (= dilution d'un facteur 2)
- consommation d'ions  $\text{Cl}^{-}$  ( $\text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-} \rightarrow \text{AgCl}$ )

Avant chaque perturbation:  $Q_r = K^{\circ}(T) = \frac{[\text{bleu}]_0}{[\text{rose}]_0 [\text{Cl}^{-}]_0}$

Après ①,  $Q_r' = \frac{[\text{bleu}]_0}{[\text{rose}]_0 [\text{Cl}^{-}]_0'} = K^{\circ}(T) \frac{[\text{Cl}^{-}]_0}{[\text{Cl}^{-}]_0'} < K^{\circ}(T)$

hors équilibre!  $\rightarrow Q_r' < K^{\circ} \rightarrow$  sens 1, formation du complexe bleu

Après ②,  $Q_r' = \frac{[\text{bleu}]_0'}{[\text{rose}]_0' [\text{Cl}^{-}]_0'} = \frac{[\text{bleu}]_0 \cdot 2 \times 2}{2 \cdot [\text{rose}]_0 [\text{Cl}^{-}]_0} = 2 K^{\circ}(T) > K^{\circ}(T)$

$\rightarrow Q_r' > K^{\circ} \rightarrow$  sens 2, formation du complexe rose

Après ③,  $Q_r' = \frac{[\text{bleu}]_0}{[\text{rose}]_0 [\text{Cl}^{-}]_0'} = K^{\circ}(T) \frac{[\text{Cl}^{-}]_0}{[\text{Cl}^{-}]_0'} > K^{\circ}(T)$

$\rightarrow Q_r' > K^{\circ}(T) \rightarrow$  sens 2, formation du complexe rose

**Rq**: Si  $\text{AgNO}_3$  est peu concentré, il faut en mettre beaucoup et l'évolution est alors surtout due à l'ajout d'eau (dilution)  
 Si HCl n'est pas assez concentré, on a le même problème et la solution ne devient jamais bleue

**Bilan** = l'ajout d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens où il est consommé.  
 Le retrait \_\_\_\_\_ formé.

#### Intérêt pratique

- détecteur d'humidité (objet qui change de couleur en fonction du taux d'humidité de l'air)
- amélioration du rendement d'une synthèse:
  - réactif en excès (ex: eau)
  - retrait d'un produit au fur et à mesure (ex: estérification  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{R}'-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}' + \text{H}_2\text{O}$  avec un Dean-Stark)

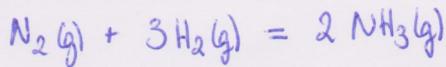
### 3. Loi de modération de Le Chatelier

" Lorsque les modifications expérimentales apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet "

Rq Cette loi ne s'applique pas aux ruptures d'équilibre.

- englobe les résultats précédents
- s'applique aux cas non traités ici (influence de P lorsque  $\sum \nu_{i, \text{gaz}} \neq 0, \dots$ )

Ex Synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  par



$$\hookrightarrow P = n_{\text{gaz}} \frac{RT}{V}, \quad \sum \nu_{i, \text{gaz}} = 2 - 1 - 3 = -2$$

Si  $P \uparrow$ , déplacement de l'équilibre dans le sens où l'on consomme du gaz : sens  $\rightarrow$   
(4 moles de gaz  $\rightarrow$  2 moles de gaz)

Donc la synthèse de  $\text{NH}_3(\text{g})$  est favorisée à haute P.

### Col

Nous avons déterminé dans ce cours la condition d'équilibre chimique, la condition d'évolution d'un système vers cet équilibre, et l'influence d'une perturbation sur cet équilibre.

Il reste à traiter les équilibres faisant intervenir des gaz, la notion de variance, les équilibres simultanés.

- $\Delta$  Ces calculs de thermodynamique nous disent comment le système peut évoluer mais ne donnent aucune information sur la cinétique de la réaction (une réaction thermodynamiquement possible peut être cinétiquement bloquée ie infiniment lente).

### Questions du correcteur et remarques non intégrées dans ce CR :

- Comment étalonner un conductimètre ? Pourquoi faut-il l'étalonner ? (K cell peut varier au cours du temps, on utilise une solution de  $\sigma$  connu)
- Comment expliquer que la solubilité de  $\text{PbI}_2$   $\uparrow$  avec T ? Pourquoi NaCl est plus ionique que  $\text{PbI}_2$  ? (caractère dur/mou des ions)  
compétition Entalpie / Entropie  
 $\hookrightarrow$  l'entropie en général
- À quoi est due la couleur des complexes ? (ligands  $\rightarrow$  transfert de charge avec le métal ou théorie du champ cristallin (levée de dégénérescence des OA d du métal))

• Un acide est-il plus dissocié lorsque sa concentration est plus grande ou l'inverse ? (l'inverse, loi de dilution d'Ostwald)

• Intérêt pédagogique d'utiliser CA et pas juste  $\Delta G$  ? (peut se généraliser, englobe tous les cas de figure, pas que T, P constantes.  $\Delta$  donne  $\Delta d \xi > 0$ , permet d'avoir une condition "positive".)

• Existe-t-il des cas où en ajoutant un constituant actif on déplace l'équilibre dans le sens où il est formé ? (oui, en  $\varphi$  gazeux à (T, V) constants, par exemple dans le cas de la synthèse de l'ammoniac : si on ajoute  $\text{NH}_3$ ,  $P \uparrow$ , mais  $\sum \nu_{i, \text{gaz}} \uparrow$  aussi donc le cas est ambigu. Pas de loi générale.)

• Il faut insister plus sur l'aspect "retirer un produit du milieu réactionnel" car très utilisé en industrie (on cherche à maintenir un état important entre Qr et K pour améliorer le rendement)

• On peut peut-être ajouter une expérience par rapport à ce compte-rendu (séquestration avec du  $\text{NO}_2$ , eau de chaux, ...)

**NS** L'expérience du regel de l'eau suggérée dans l'un des CR des années précédentes est à éviter car elle met en jeu un équilibre physique et non chimique et qu'il y a de plus rupture d'équilibre (accessoirement on considère des systèmes ouverts, donc le traitement théorique "propre" serait atterré.