

LC27 Évolution et équilibre chimique

Caroline Bouloc - Sandra MONTALESCOT

Niveau : CP

- Prérequis :
- Thermochimie : 1^{er} et 2nd 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* (Δ 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

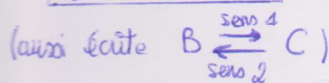
Hypothèse: système thermodynamique fermé à l'équilibre thermique et mécanique à tout instant (P, T définies et uniformes)

I - L'équilibre chimique

1. Affinité chimique

On considère une réaction chimique d'équation

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



d'avancement molaire ξ

Par une évolution élémentaire:

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

$$\rightarrow dG = du + d(pv) - d(Ts) = -vdP - SdT - TSS^e$$

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

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

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 ν_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, $RT \ln Q_{r,eq} = -\Delta_r G^\circ$

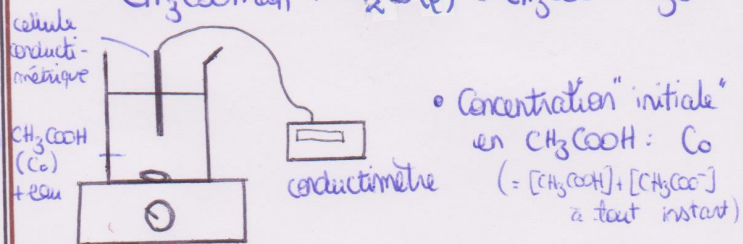
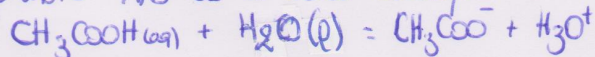
$$Q_{r,eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \hat{=} K^\circ \quad \text{constante d'équilibre}$$

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

$$\sigma_{eq} = (\nu_{H_3O^+} + \nu_{CH_3COO^-}) C = 3,907 \cdot 10^{-2} S \cdot mol^{-1} \cdot m^{-2}$$

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

On mesure σ , 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 préparation)

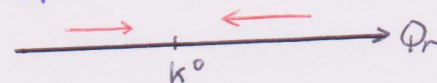
Rq attention à passer C en mol/L avant de calculer $Q_{r,eq}$

→ 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, $SS^e > 0$ donc $CA d\xi > 0$ donc $\ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) d\xi > 0$

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



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° (tabulé).

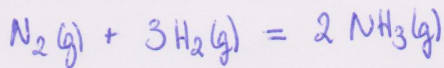
3. Loi de modération de Le Chatelier

" 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 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.

CCl

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.

- Δ 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 ? (Kcell peut varier au cours du temps, on utilise une solution de σ connu)
- Comment expliquer que la solubilité de PbI_2 \uparrow avec T ? Pourquoi NaCl est plus ionique que 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 ΔG ? (peut se généraliser, englobe tous les cas de figure, pas que T, P constantes. Δ 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 φ gazeux à (T, V) constants, par exemple dans le cas de la synthèse de l'ammoniac : si on ajoute 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 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 atroce.