

Equilibre chimique

Niveau : MP

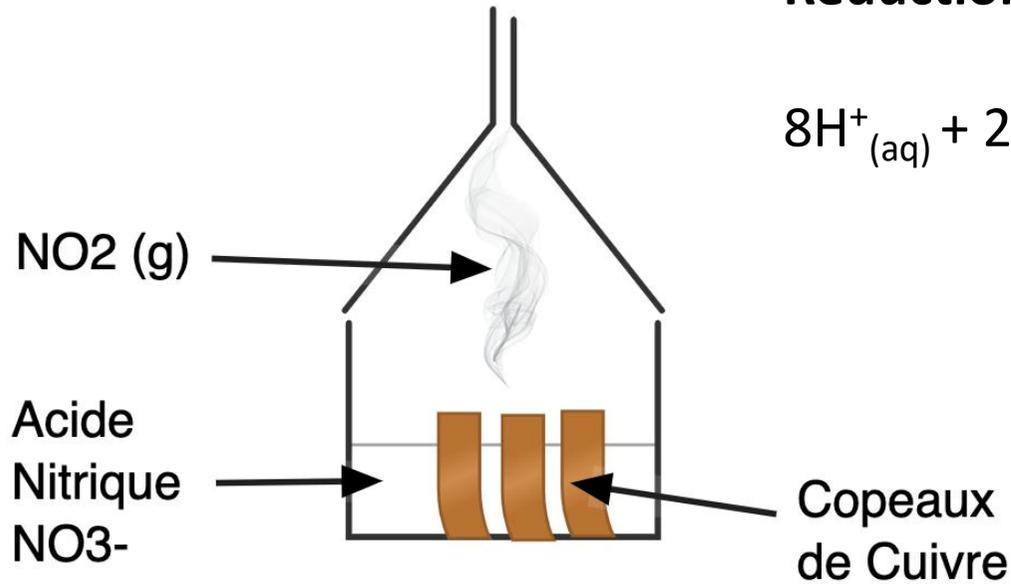
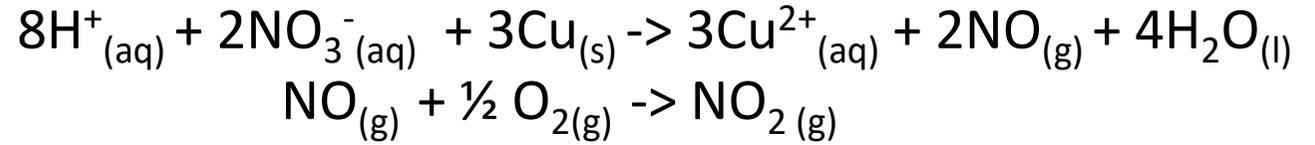
Prérequis

- 1^{er} et 2^e principe de la thermodynamique
- Identités thermodynamiques
- Notion de grandeur de réaction
- Notions d'état standard et d'état standard de référence
- Notion et expression du potentiel chimique
- Savoir calculer les activités chimiques d'espèces chimiques données
- Lien entre enthalpie standard de réaction et caractère endothermique / exothermique
- Approximation d'Ellingham
- Quelques notions en rédox : principe de la pile Daniell, notion de force électromotrice, expression de l'enthalpie d'une espèce rédox

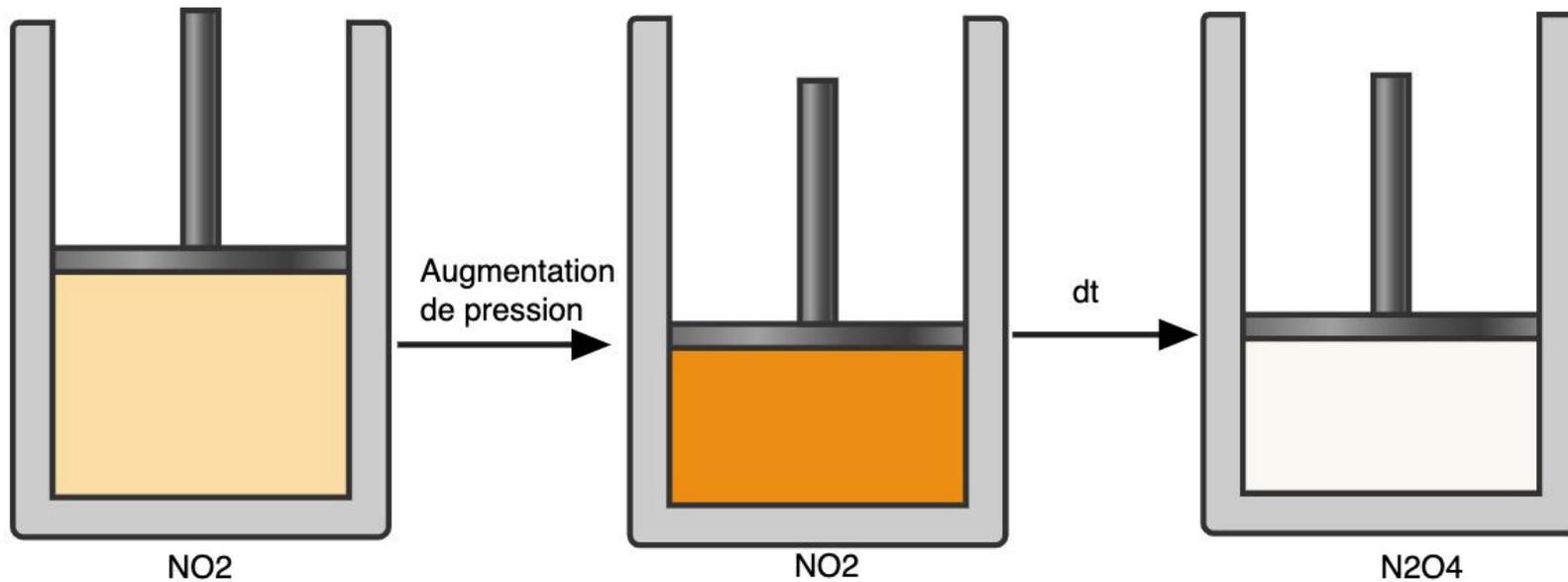
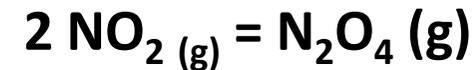
Points de difficulté

<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r.</p> <p>Comprendre la distinction entre quotient réactionnel et constante d'équilibre : mise en application de ces concepts par les lois de Van't Hoff et Le Châtelier</p> <p>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K°. Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</p>	<p>La thermochimie peut sembler parfois très abstraite : proposer une démarche expérimentale permettant de vérifier la loi de Van't Hoff</p>
<p>Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient réactionnel.</p>	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique. Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p>	

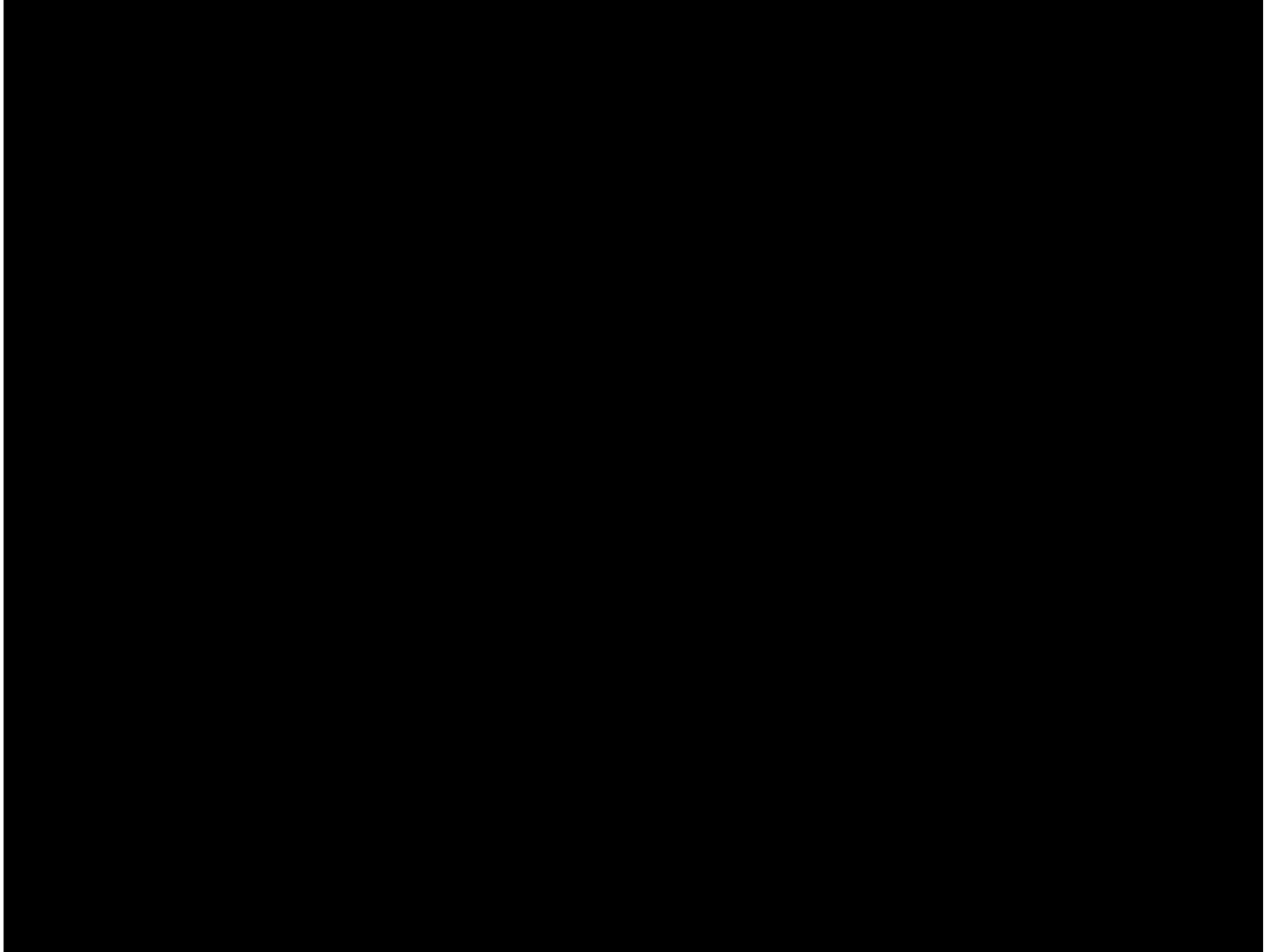
Réduction de l'acide nitrique par le cuivre :



Etude de l'équilibre entre NO₂ (g) et N₂O₄ (g) :



-> On observe un **déplacement d'équilibre** : Comment expliquer les déplacements d'équilibre chimique et comment les optimiser ?



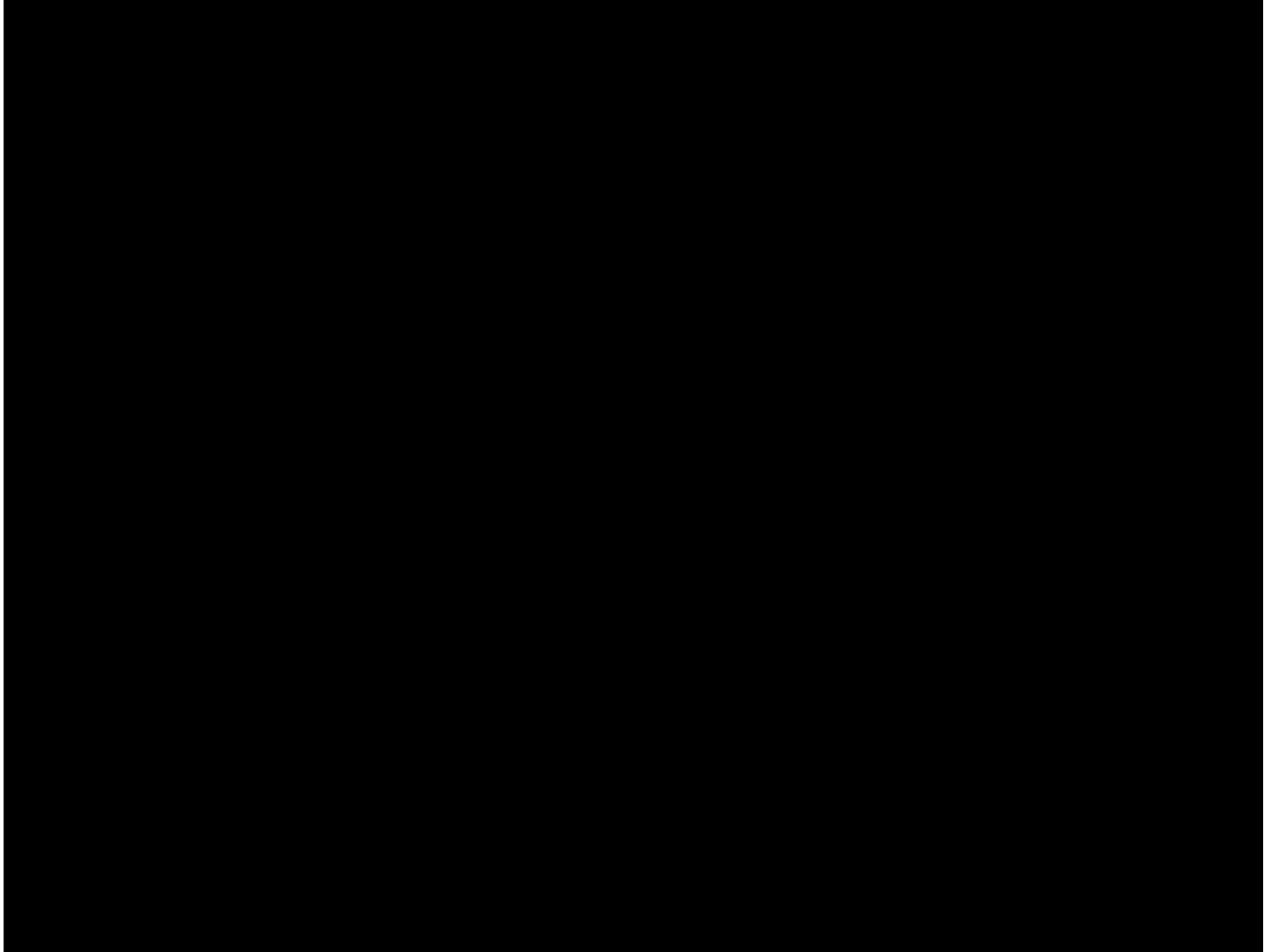
Condition d'évolution d'un système chimique

$$-\Delta_r G d\zeta \geq 0$$

$\Delta_r G < 0$ *le système évolue dans le sens \rightarrow*

$\Delta_r G > 0$ *le système évolue dans le sens \leftarrow*

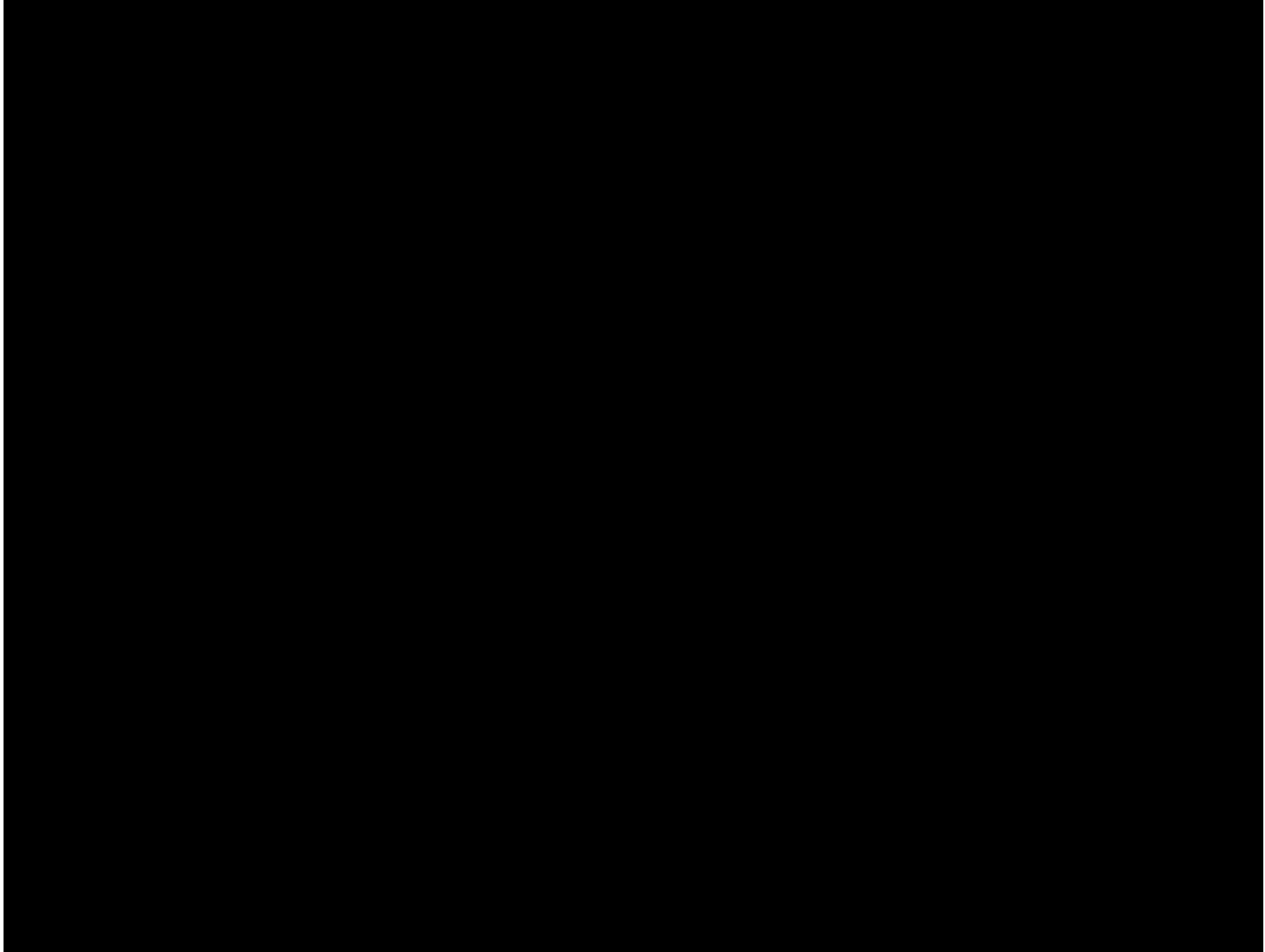
$\Delta_r G = 0$ *l'équilibre chimique est réalisé*



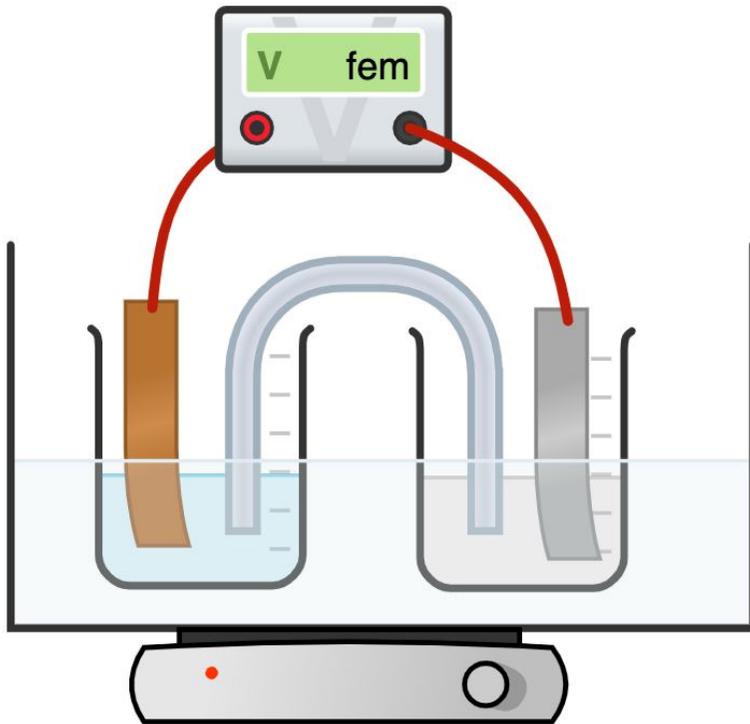
Condition d'évolution d'un système chimique

$$-\Delta_r G d\zeta \geq 0$$

$\Delta_r G < 0 \iff Q < K^\circ$ *le système évolue dans le sens \rightarrow*
 $\Delta_r G > 0 \iff Q > K^\circ$ *le système évolue dans le sens \leftarrow*
 $\Delta_r G = 0 \iff Q = K^\circ$ *l'équilibre chimique est réalisé*



Vérification expérimentale de la relation de Van't Hoff



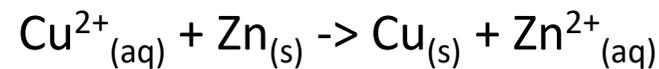
Calcul théorique :

Enthalpies standard de formation à 298 K :

$$\triangleright \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}) = 65,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\triangleright \Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}) = -152,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Equation de réaction de la pile Daniell :



Pour une pile :

$$\Delta_r G^\circ = -n_e F e$$

Donc dans notre cas :

$$K^\circ = e^{2Fe/RT}$$

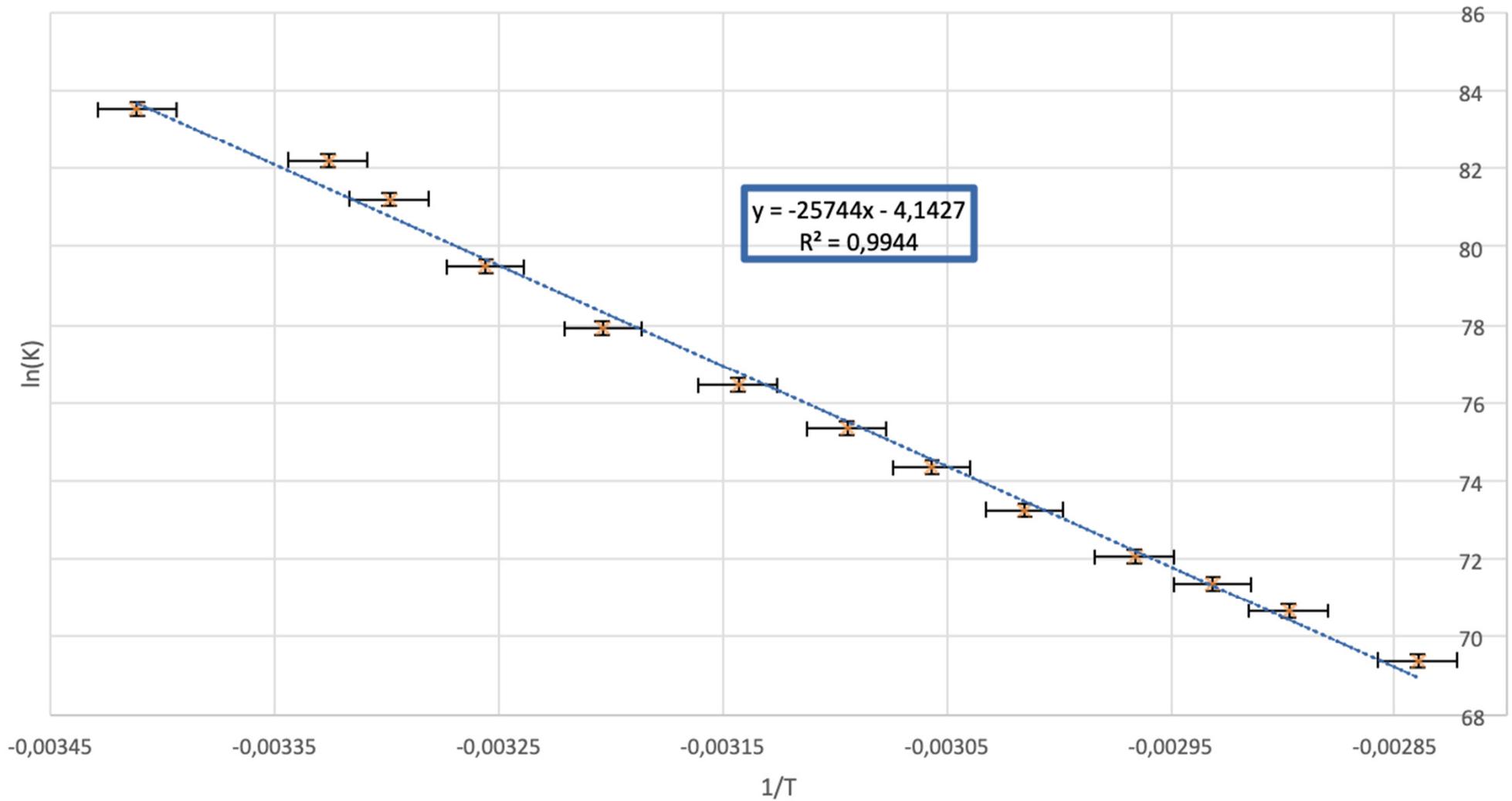
D'après la relation de Van't Hoff, en traçant $\ln(K^\circ) = f(-1/T)$ on devrait retrouver $\Delta_r H^\circ/R$ de la réaction.

D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+})$$

$$\Delta_r H^\circ = -218,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln(K) = f(-1/T)$$

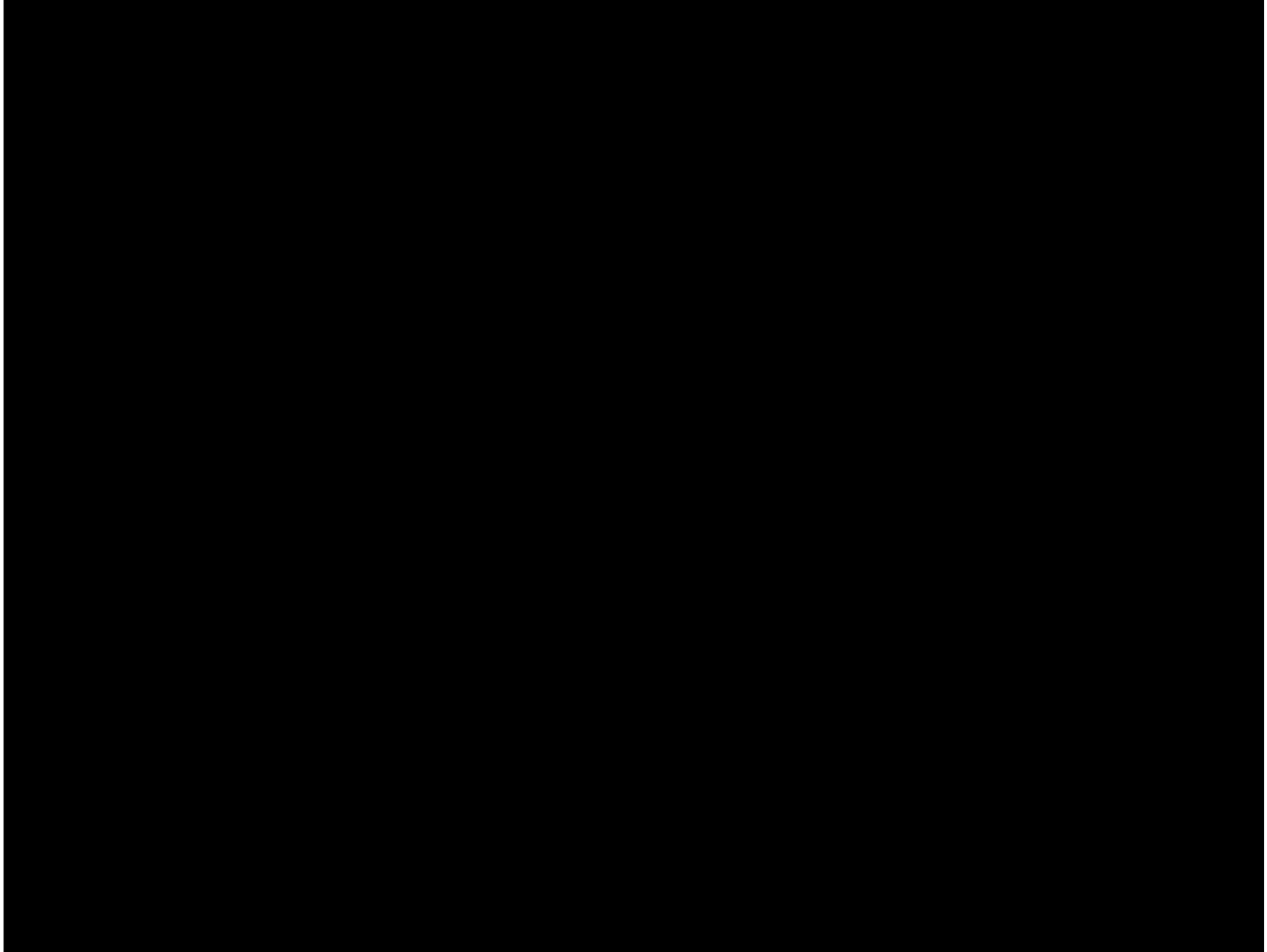


Calcul de $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = -214,0 \pm 5,5 \text{ kJ/mol}$$

valeur tabulée :

$$\Delta_r H^\circ = -218,6 \text{ kJ/mol}$$



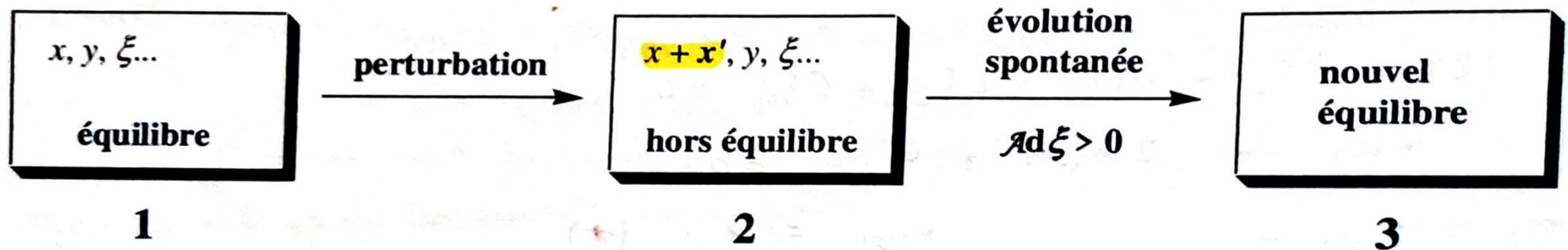
Etude des déplacements d'équilibres

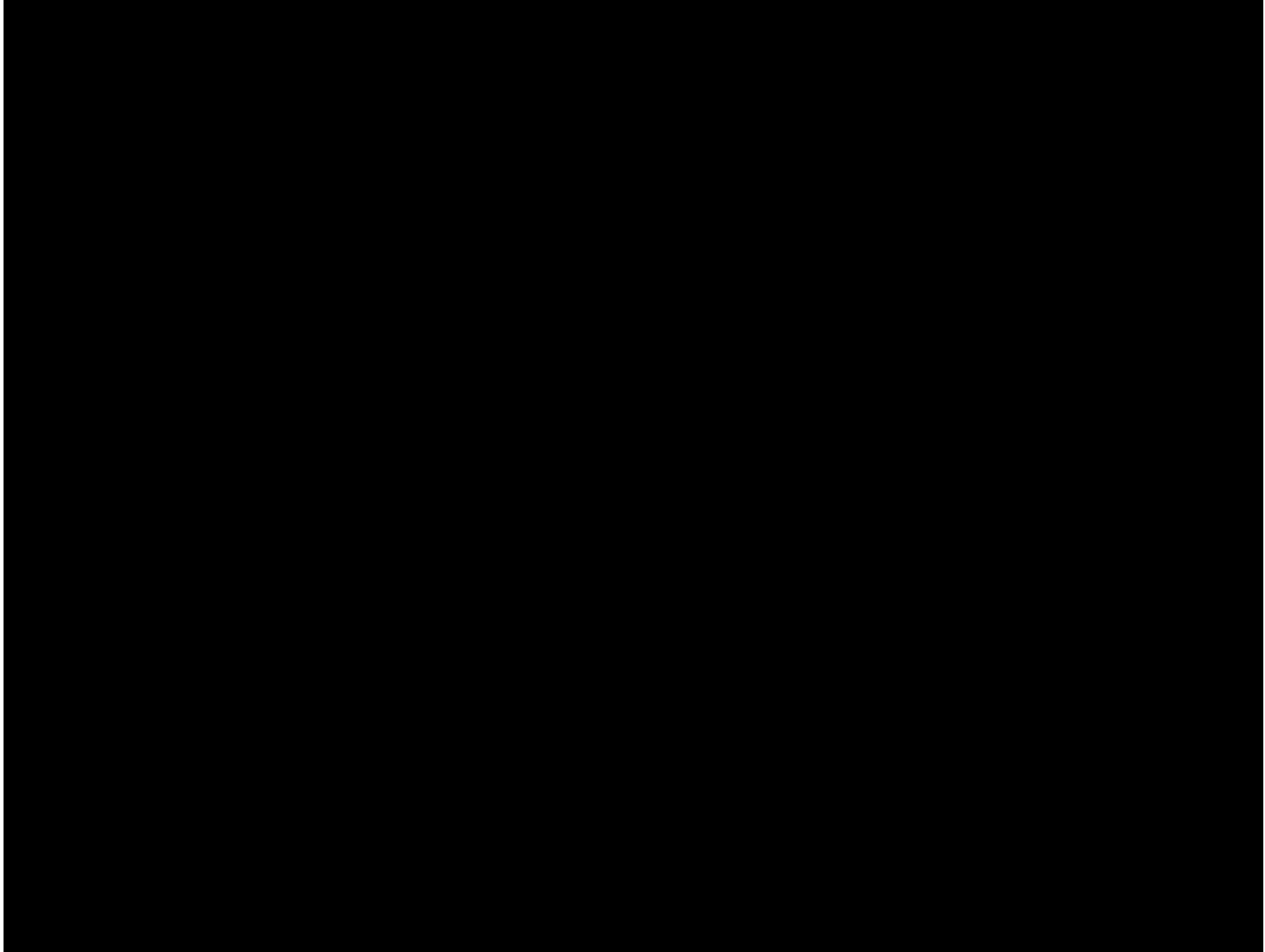
- **Principe de modération (Le Châtelier) :**

Les modifications apportées à un système en équilibre provoquent une évolution dans le sens qui s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée, c'est-à-dire en modère les effets.

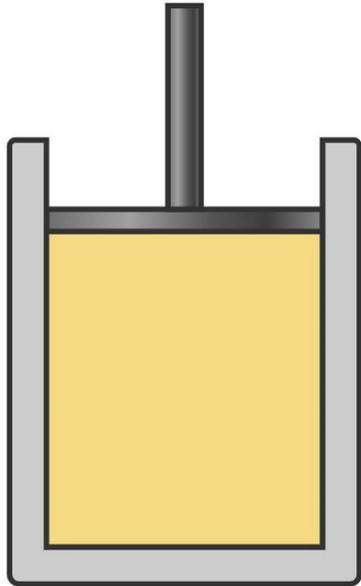
(!) Ce principe n'est pas infallible

- **Méthode quantitative : utilisation de l'affinité chimique**





Augmentation de la pression à température constante sur un système fermé



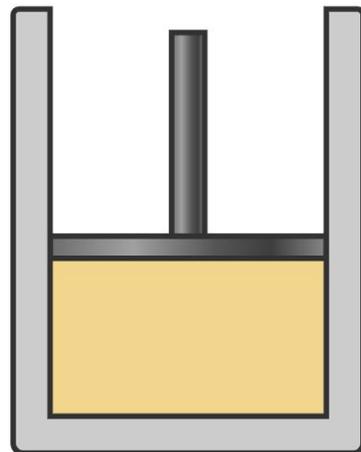
t=0 :

Le système est à l'équilibre.

Quotient réactionnel : $K(T_1) = Q_{eq1}$

Température et pression : T_1, P_1

Composition du système : $x_{NO_2, 1}, x_{N_2O_4, 1}$



Juste après avoir poussé le piston :

Le système est hors équilibre.

Quotient réactionnel : $Q_2 \neq K(T_1)$

Température et pression : $T_1, P_2 (>P_1)$

Composition du système : $x_{NO_2, 1}, x_{N_2O_4, 1}$

Conclusion

