



Equilibre chimique Niveau : MP



Élément imposé : Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.



Prérequis

Niveau	Notion
MPSI	1er et 2nd principe de la thermodynamique. - Identités thermodynamiques.
MP	- Grandeurs de réaction. - État standard et état standard de référence. - Potentiel chimique. - Approximation d'Ellingham.



Attendus du programme

Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie molaire standard absolue. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r .	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.
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	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. Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.

Objectifs de la leçon



Objectifs de la leçon



Objectifs de la leçon



Points clefs :

- ☐ Comprendre et mettre en oeuvre les lois de la thermochimie.
- ☐ Comprendre l'influence de différents paramètres sur l'équilibre d'un système.

Quelques difficultés anticipées des élèves :

- ☐ Utilisation dans les calculs des différentes grandeurs.

Solutions apportées :

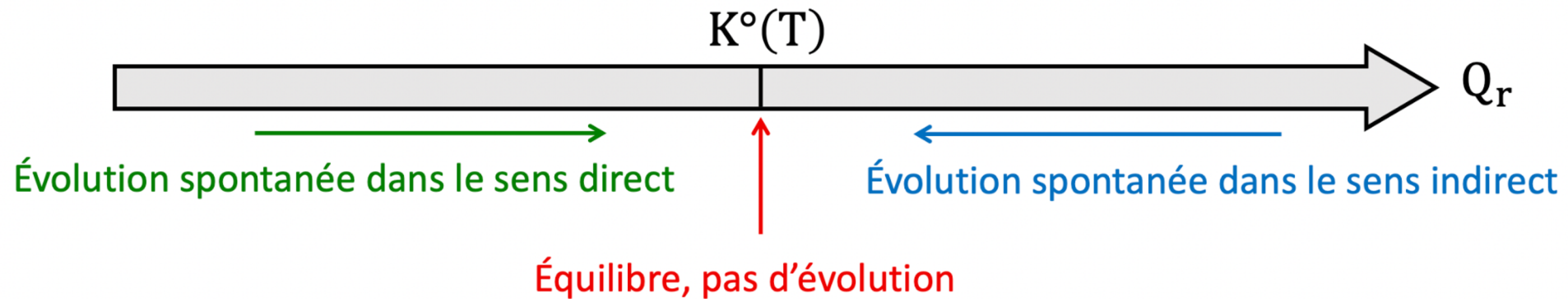
- ☐ Applications à plusieurs exemples.



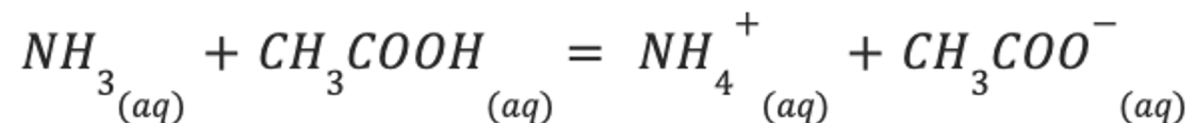
Application du critère d'évolution



$\Delta_r G < 0$	$\Delta_r G = 0$	$\Delta_r G > 0$
$Q_r < K^\circ(T)$	$Q_r = K^\circ(T)$	$Q_r > K^\circ(T)$
$d\xi > 0$	$d\xi = 0$	$d\xi < 0$



Exemple



Initialement dans un bécher

$$[NH_3]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[NH_4^+]_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[CH_3COOH]_0 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-]_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

Données

$$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$$

$$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

$$K^\circ(T = 298 \text{ K}) = 10^{4,4}$$

Variance



x : paramètres intensifs

- Pression P .
- Température T .
- fraction molaire des phases
physico-chimiques des espèces.

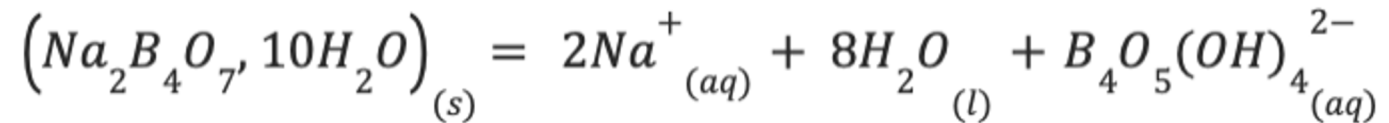
y : nombre de relations entre ces paramètres

- Equilibre entre phases.
- Constantes d'équilibre chimique.
- Composition des phases.
- Electroneutralité.

Vérification de la loi de Van't Hoff



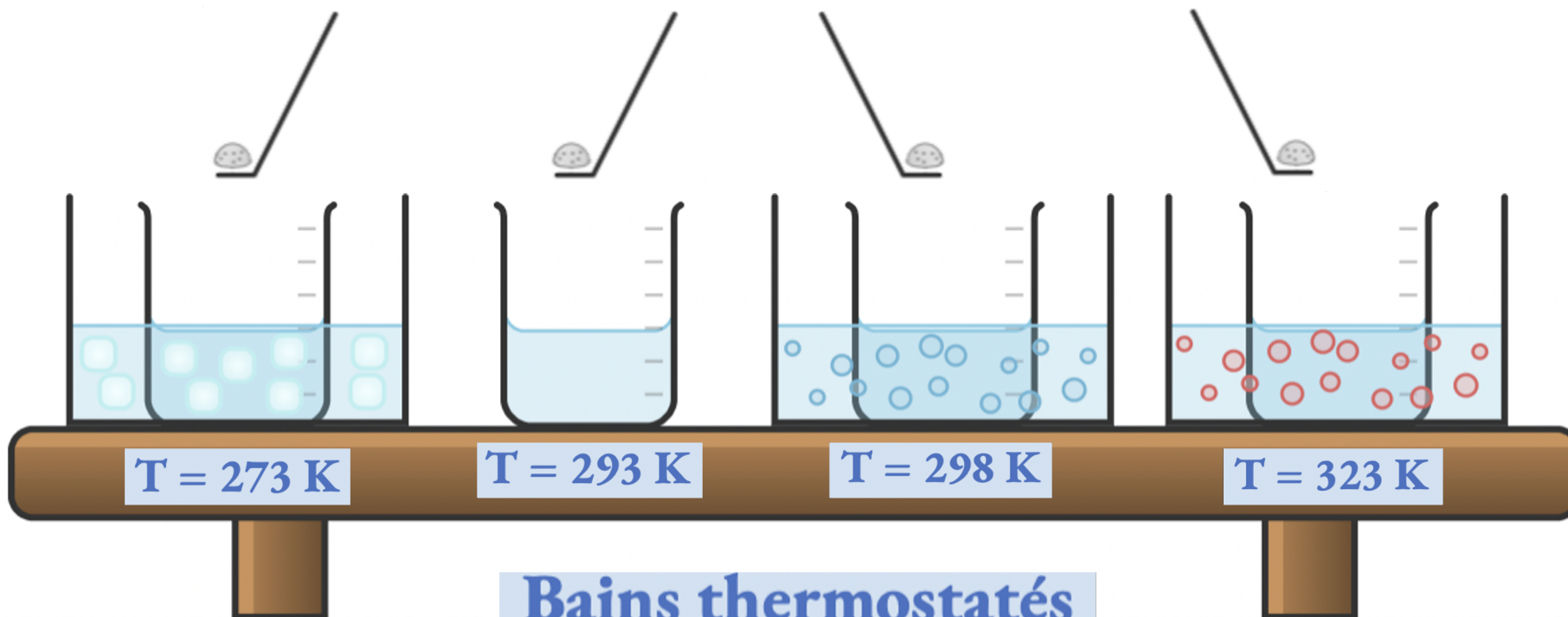
Solubilité du Borax



$$K_s(T_i) = s_i^3$$

$$\Delta_{diss} H^\circ(20^\circ C) = 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

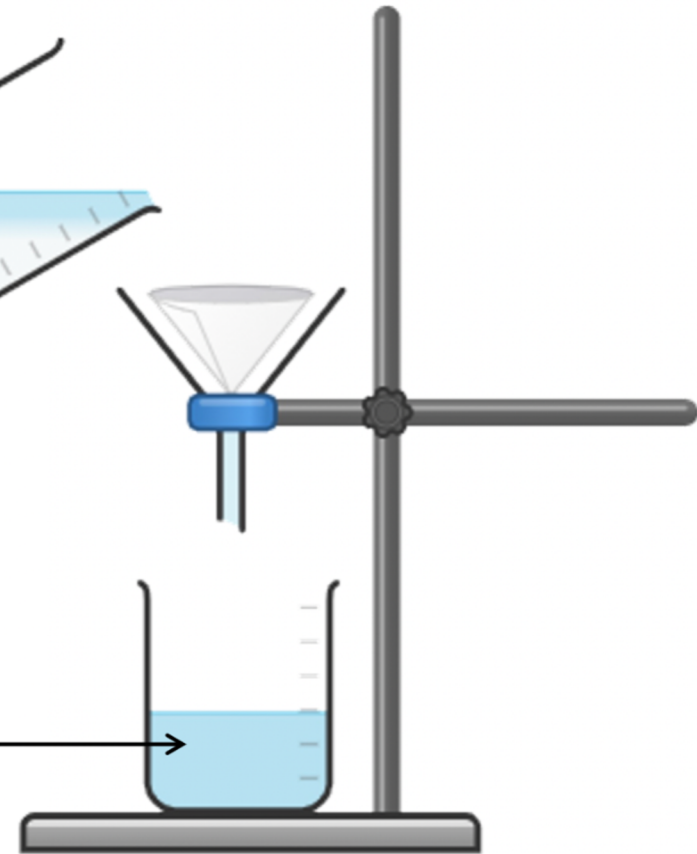
$$\Delta_{diss} S^\circ(20^\circ C) = 330 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



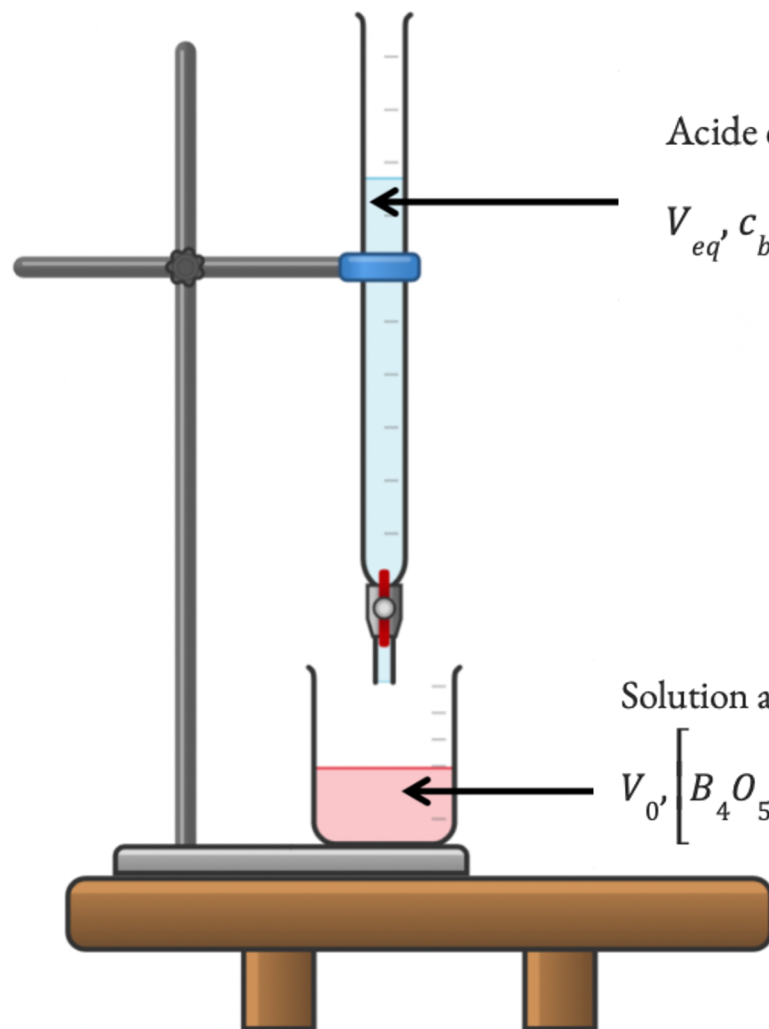
Vérification de la loi de Van't Hoff



solution saturée en borax



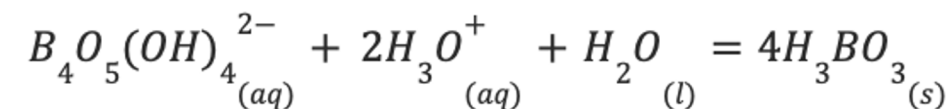
Vérification de la loi de Van't Hoff



Acide chlorhydrique $(H^+, Cl^-)_{(aq)}$
 $V_{eq}, c_b = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$

Solution aqueuse saturée de borax + quelques gouttes de vert de bromocrésol
 $V_0, \left[B_4O_5(OH)_4^{2-} \right] = ? \text{ mol. L}^{-1}$

Réaction de support de titrage



- A l'équivalence :

$$n_i(B_4O_5(OH)_4^{2-}) = \frac{n_i^{introduit}(H_3O^+)}{2}$$

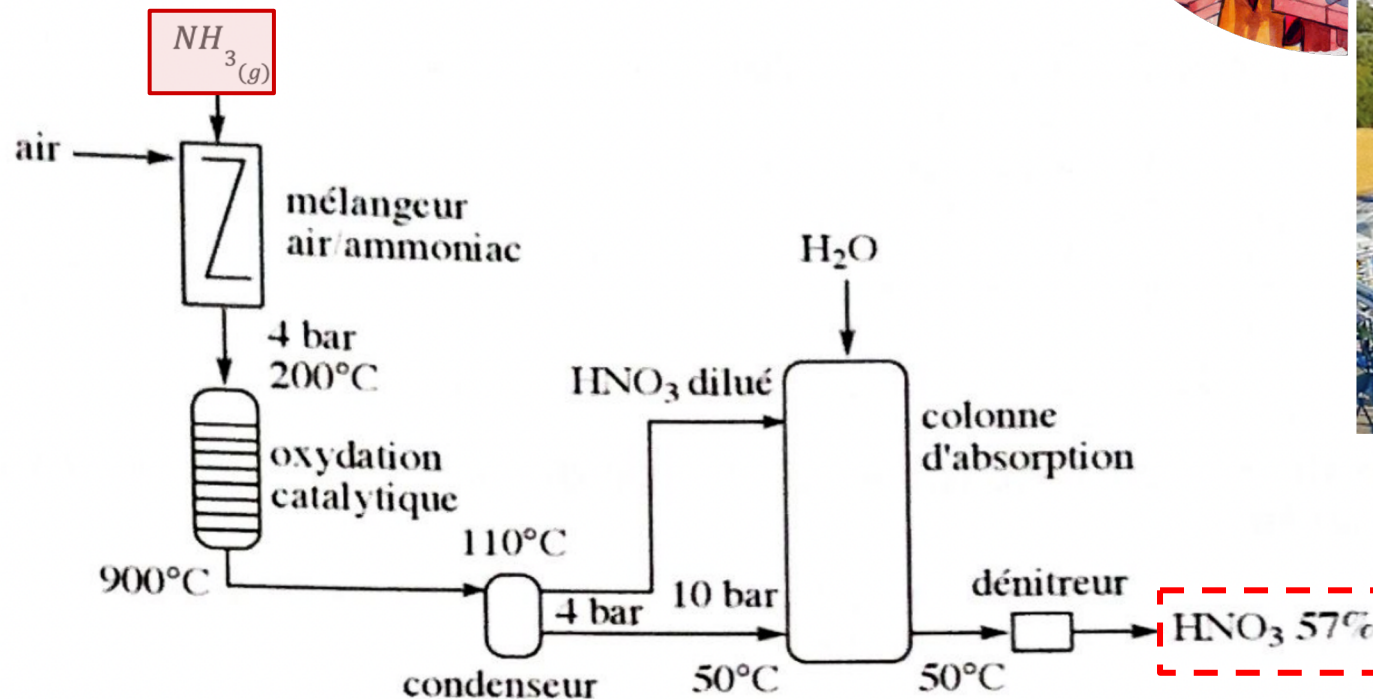
$$s_i = 0,1 \cdot \frac{V_{eq\ i}}{2V_0}$$

Vérification de la loi de Van't Hoff



$$\Delta_{diss}H^{\circ} - T_i\Delta_{diss}S^{\circ} = -RT_i.\ln[K_s(T_i)]$$

Conclusion : optimisation d'un procédé chimique



Positionnement du cours



- I. Critère d'évolution spontanée.
 - 1. Conditions d'évolution.
 - 2. Expression de l'enthalpie libre de réaction.
 - 3. Expression de la constante de réaction pour une combinaison.

- I. Perturbation d'un équilibre.
 - 1. Variance et facteur d'équilibre.
 - 2. Influence de la température.
 - 3. Influence de la pression.

Conclusion : On peut également jouer sur la valeur du quotient réactionnel.

Annexe

