

# 11-L-Équilibre chimique

Bibliographie : il n'y a pas vraiment de bibliographie il faut faire un mix de tout ces livres

- j'intègre PC-PC\* – B.Fosset ( DUNOD)
- Hachette – Chimie tout en un – 2 ème année PCPC\*
- Epreuve orale du CAPES de chimie -Porteu de Buchère - Dunod

## Intro : Carte mentale

La notion d'équilibre en chimie repose sur l'aspect thermodynamique. Un système est à l'équilibre lorsqu'il est stable. C'est-à-dire lorsqu'il minimise au maximum son énergie potentiel.

C'est pourquoi nous allons travailler avec des grandeurs thermodynamiques – « des potentiels thermodynamiques »

On appellera **potentiel thermodynamique** une fonction d'état qui, pour certaines contraintes imposées par l'opérateur extérieur, tend vers **une valeur minimale** lorsque le système atteint **l'équilibre thermodynamique**.

Nous, le plus souvent, on travaillera à pression ( $p_{atm}$ ) et température constante. C'est pourquoi on va travailler avec l'enthalpie libre G.

## Post Bac :

### Démo constante d'équilibre standard + influence de la température.

#### La constante d'équilibre.

On se place dans le cas d'une réaction chimique classique (T et P cste+ système fermé) on va donc utiliser comme potentiel thermodynamique l'enthalpie libre.

La différentielle de l'enthalpie libre est donnée par :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Avec  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'élément i :  $\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln a_i$

$\sum_i \mu_i dn_i$  : homogène à une énergie qui représente l'apport d'enthalpie libre lorsqu'on augmente le nombre de mol de molécule de dn.

Remarque : démo de  $\mu_i$  qui traduit le caractère extensif de la fonction d'état enthalpie libre pour un système pouvant échanger de la matière avec l'extérieur.

Une différentielle totale exacte peut être notée de la façon suivante :

$$dG(P, T, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i$$

Par identification pour 1 élément :  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$

Théorème des dérivées croisées (Shwartz) :  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq i} = V_{mi}$  le volume molaire partiel

Pour un GP :  $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$  d'où  $\int_{P^\circ}^P \mu_i = \int_{P^\circ}^P V_{mi} = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} = RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$

$$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Pour la matière condensée je ne connais pas la démo alors on va prendre  $\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln a_i$

D'après le 2<sup>nd</sup> principe de la thermo (voir annexe pour les démos) le critère d'évolution spontanée d'une réaction chimique :

$$dG \leq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G \, d\xi \leq 0$$

Car par définition de l'enthalpie de réaction :  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

La condition d'équilibre est la suivante :  $\Delta_r G = 0$

Puisqu'on a dit que la condition d'équilibre était obtenue lorsque l'on avait un minimum du potentiel thermodynamique ce minimum est trouvé pour :  $\frac{dG}{d\xi} = 0$

On travaille à T et P ctes et  $dn_i = v_i d\xi$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i v_i d\xi$$

On obtient alors :  $\Delta_r G = \sum_i \mu_i v_i$  et donc  $\Delta_r G^\circ = \sum_i v_i \mu_i^\circ$

A l'équilibre on a donc :  $\sum_i \mu_i v_i = 0$  et donc  $\sum_i v_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_{i,eq}) = 0$

$$\sum_i v_i \mu_i^\circ + \sum_i v_i RT \ln a_{i,eq} = 0$$

$$\Delta_r G^\circ + RT \sum_i v_i \ln a_{i,eq} = 0 \quad \text{mathématique : } \sum_i v_i \ln a_i = \sum_i \ln a_i^{v_i}$$

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_{i,eq}^{v_i} = 0 \quad \text{mathématique : } \sum_i \ln a_i^{v_i} = \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{r,eq} = -RT \ln K^\circ(T)$$

$$K_T^\circ = \prod ((a_i^{\text{éq}})^{v_i}) = \exp \left( -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

Influence de la température sur la constante d'équilibre (faire la démo dans l'approximation d'Ellingham car plus simple voir annexe pour la plus compliquée).

La constante d'équilibre ne dépend que de T.

Approximation d'Ellingham :  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendants de la température (sur un petit intervalle de température et en dehors de tout changement d'état) ce qui permet de définir l'enthalpie standard de réaction comme une fonction affine de la température.  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

On a démontré plus tôt que  $\ln K_T^0 = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$  donc  $\ln K_T^0 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

$$\text{Relation de Van't Hoff: } \frac{d \ln K_T^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

## Réaction exothermique

$$\Delta_r H^0 < 0$$

$$d(\ln K^0)/dT < 0$$

$\ln K^0 \downarrow$  lorsque  $T \uparrow$

$K^0 \downarrow$  lorsque  $T \uparrow$

## Réaction endothermique

$$\Delta_r H^0 > 0$$

$$d(\ln K^0)/dT > 0$$

$\ln K^0 \uparrow$  lorsque  $T \uparrow$

$K^0 \uparrow$  lorsque  $T \uparrow$

Une augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique  
Pour les réactions athermiques la température n'a aucun effet.

Remarque : pour la vraie démo il faut utiliser la relation de Gibbs-Helmoltz qui elle se démontre avec le théorème de Shwartz.

### Faire l'expérience :

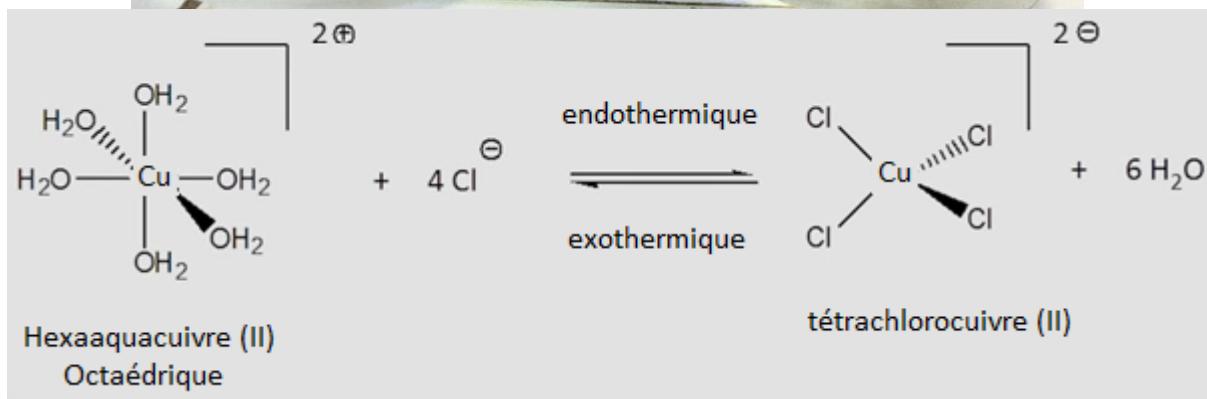
#### I. Influence de la température sur un équilibre d'échange de ligands entre deux complexes : (qualitatif) (Epreuve orale du capes du chimie – Porteu de Buchère page 67)

Manip : Dissoudre 0,5 g de sulfate de cuivre dans deux bêchers :

- 5 mL de solution saturé de chlorure de sodium : on forme le tétrachlorocuivre(II) de couleur vert pomme

- 5 mL d'eau distillée : on forme le l'héxaquaquacuivre(II) de couleur bleu

Partager la solution dans 3 tubes à essai : Un dans la glace, un à T ambiant et l'autre à T=50°C



### Détermination d'une constante d'équilibre (si le temps ou alors le faire en partie péda)

## Péda : Evolution de la notion de « d'équilibre chimique » du collège au lycée

### TP : TS détermination d'un pKa

#### Péda :

TS – 1h cours + 2hTP

<p><b>Réaction chimique par échange de proton</b> Le pH : définition, mesure.</p> <p>Théorie de Brönsted : acides faibles, bases faibles ; <b>notion d'équilibre</b> ; couple acide-base ; <b>constante d'acidité K<sub>a</sub></b>. Échelle des pK<sub>a</sub> dans l'eau, produit ionique de l'eau ; domaines de prédominance (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides α-aminés).</p>	<p><i>Mesurer le pH d'une solution aqueuse.</i></p> <p>Reconnaitre un acide, une base dans la théorie de Brönsted.</p> <p><b>Utiliser les symbolismes →, ← et ⇌ dans l'écriture des réactions chimiques pour rendre compte des situations observées.</b></p> <p>Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pK<sub>a</sub> du couple.</p> <p><b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.</b></p>
--	---

- Cours précédent : activité documentaire évolution de la notion d'acide et de base. Définitions du  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ .

Pré-requis :

- Notion d'avancement
- Réactif limitant...

Séance cours : (cf Nathan TS p 324) : Notion d'équilibre acido-basique.

- Mesure du pH de 3 solutions d'acides différents à même concentration + calcul de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . (prof)
- Tableau d'avancement, calcul de  $x_{\max}$ , déduire la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  attendue et comparer aux valeurs expérimentales.
- ➔ Mise en évidence de différentes « sortes » d'acides et que toutes les réactions ne sont pas totales. Notion d'équilibre. Introduction du symbolisme adapté.

Séance TP : (cf Nathan TS p 344) : Détermination d'une constante d'acidité.

- Mesures de pH d'une solution acide éthanoïque à la concentration  $c_A$ , puis  $C_A/10$  et  $C_A/100$ . Idem pour  $c_B$  avec une solution d'éthanoate de sodium.
- Tableau d'avancement, expression des différentes concentrations.
- Pour chaque solution, tracer  $-\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$  (=pKa), remarquer une valeur constante.

#### Question :

- 1) différence entre équilibre chimique et pas d'équilibre chimique :  
**Rupture d'équilibre exemple pluie d'or. Nitrate de Pb + I<sup>-</sup> => précipité jaune.  
Si on chauffe, le précipité est dissous, équilibre rompu.**
- 2) Est un équilibre rompu ? Oui car par d'évolution de T°C et P = cst

- 3) Y'a-t-il d'autres équilibre chimique ? Est-ce que tout système arrive à un état d'équilibre chimique ?  
 Etats stable. Un système à l'équilibre chimique peut se faire dans les 2 sens, or certaines réactions ne se font que dans un sens.
- 4) Est-ce que les constantes sont toujours vérifiées quand le système cesse d'évoluer ? cste ne dépendent que de T
- 5) Comment faire le titrage sans électrode d'argent ? sans manchon, ni électrode au sulfate mercureux.  
 Avec une ECS qu'on ne veut pas abîmer. On inverse les deux solutions
- 6) et après l'équivalence ?
- 7) Où a lieu l'équilibre chimique dans ce titrage ?

## Annexe : Démo utilisation du 2<sup>nd</sup> principe dans le critère d'évolution

---

Il y en a 2 qui sont équivalentes et qui utilisent le 2<sup>nd</sup> principe de la thermo

### **1<sup>ère</sup> : démo en utilisant des relations simples entre les formules.**

1<sup>er</sup> principe :  $dU = \delta Q + \delta W$  si on travaille à pression cste et sans autre forme de travail alors :  $dU = \delta Q - p_e dV$

2<sup>nd</sup> principe :  $dS = \delta S_e + \delta S_i$      $\begin{cases} \text{échange d'entropie: } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \\ \text{création d'entropie : } \delta S_i \geq 0 \end{cases}$

Par définition  $G = H - TS$  et  $H = U + PV$   
 $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

On travail à P et T constant

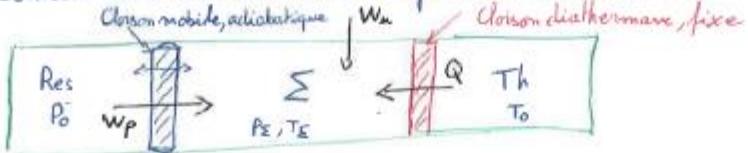
$$\begin{aligned} dG &= \delta Q - PdV + PdV - TdS \\ dG &= TdS - T\delta S_i - TdS \\ dG &= -T\delta S_i \end{aligned}$$

$$dG \leq 0$$

### **2<sup>nd</sup> démo avec exemple concret**

## G Enthalpie libre : Évolutions monothermiques et monobariques

Système en contact avec un réservoir de pression et un thermostat.



Le système ( $\Sigma$ ) reçoit le transfert thermique  $Q$  de la part du thermostat, le travail des forces de pression  $P_0$  et éventuellement un travail utile mote  $W_n$  de la part de l'extérieur (force électrique par exemple)  $\rightarrow G_n$  peut évaluer le travail utile  $W_n$  (on l'a fait pour  $F$ , mais avec  $F$ ;  $W_{\text{utile}} = W$  car  $nach$ ) reçu ou fourni par le système. 1<sup>ère</sup> principe:  $\Delta U_\Sigma = Q - P_0(V_f - V_i) + W_n$

2<sup>nd</sup> principe:  $\Delta S_{\text{TOT}} \geq 0$  en réalité  $\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_\Sigma + \Delta S_{\text{Th}} + \Delta S_{\text{Res}}$  où  $\text{po Réservoir c'est adiabatique} \Rightarrow \Delta S_{\text{réservoir}} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_\Sigma + \Delta S_{\text{Th}} = \Delta S_\Sigma - \frac{Q}{T_0} = \Delta S_\Sigma - \frac{(\Delta U_\Sigma + P_0 \Delta V_\Sigma - W_n)}{T_0} \geq 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_\Sigma + P_0 \Delta V_\Sigma - T_0 \Delta S_\Sigma \leq W_n$$

$$\Rightarrow \Delta (U_\Sigma + P_0 V_\Sigma - T_0 S_\Sigma) \leq W_n$$

$G^*$  ce n'est pas une fonct° d'Etat car le potentiel  $G^*$  dépend des paramètres extérieurs  $T_0$  et  $P_0$

Quand la transformation est monothermique et monobarique

$$\Rightarrow G = H - TS$$

$$\Delta (U_\Sigma + P_0 V_\Sigma - T_0 S_\Sigma) \leq W_n \Rightarrow \boxed{\Delta G \leq W_n}$$

inversible  
réversible

avec  $G = U + PV - TS$

Remarque: Enthalpie libre (énergie libre) vient du fait que cela correspond à l'énergie maximale que peut fournir le système (d'après notre schéma  $\Rightarrow \Delta W_n$ ) à l'extérieur  $|\Delta G| \geq |W_n|$

En gros c'est l'énergie disponible que peut fournir le système  $\Rightarrow$  c'est l'énergie utilisable  
car  $W_n \leq 0$  il s'agit lorsque que le  $\Sigma$  reçoit du travail  
on exergie

Remarque 2: Si pas de travail utile alors  $\boxed{\Delta G \leq 0}$  (de moins la photochimie et les réactions redox -- fournie)

$\Delta G \leq 0$  valable pour  $P$  fixe et  $T$  fixe donc pour un gaz (par exemple) pour si  $P$  et  $T$  ne varie pas et bien il se passe pas grand chose et  $\Delta G \leq 0$  ne nous intéresse pas vraiment mais si on a plusieurs gaz alors il va y avoir une autre variable qui est la composition relative des réactifs et des produits et donc  $\Delta G \leq 0$  va nous dire comment va évoluer la composition du système

Pour une réaction spontanée (de réversible  $\Delta G < 0$ )  $\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,P} = 0$  et ça définit l'équilibre

Pour une réaction réversible (exemple : corps pur en équilibre sous deux phases)  $\Rightarrow \Delta G = 0$ .

En chimie on est souvent à  $T=\text{cte}$  (agitation) et à pression constante (P atmosphérique) c'est pourquoi on utilise beaucoup  $G$  l'enthalpie libre.

## Annexe : Démonstration de la relation de Van't Hoff

Démonstration de la Relation de Gibbs-Helmholtz (Pas de rapport avec la suite mais intéressant en chimie)

Math: Lorsqu'on a une  $dF(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy = a dx + b dy$

Théorème de Schwarz : des dérivées croisées  $\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right) = \frac{\partial a}{\partial y} \Big|_x = \frac{\partial b}{\partial x} \Big|_y$

$$\text{Dès lors : } dG(P,T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \\ = V dP - S dT$$

par identification  $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

$$\Rightarrow G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \left(\text{avec } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S\right) - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$\Rightarrow -\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{ou} \quad \frac{\partial G/T}{\partial T} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}} \quad \text{entre 2 états d'équilibre} \quad -\frac{\Delta H}{T^2} = \boxed{\frac{\partial \ln K^\circ(T)}{\partial T} = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

C'est la relation de Gibbs-Helmholtz

Pour la suite on part de la relation

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$$

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

$$\text{En utilisation la relation de Gibbs-Helmholtz : } \frac{d \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

On obtient alors la relation de Van't Hoff

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