

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 thermodynamique – « 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 μ_i le potentiel chimique de l'élément i : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

$\sum_i \mu_i dn_i$: 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 μ_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 : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P}$

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 $\int_{P^\circ}^P \mu_i = \int_{P^\circ}^P V_{mi} = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} = RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$

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

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

D'après le 2nd 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 cstes et $dn_i = \nu_i d\xi$

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

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

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

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

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

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

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

$$K_T^\circ = \prod_i ((a_i^{\text{eq}})^{\nu_i}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

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 $\ln K_T^0 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

$$\text{Relation de Van'tHoff: } \frac{d \ln K_T^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Réaction exothermique

$$\Delta_r H^0 < 0$$

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

$\ln K^0 \searrow$ lorsque $T \nearrow$

$K^0 \searrow$ lorsque $T \nearrow$

Réaction endothermique

$$\Delta_r H^0 > 0$$

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

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

$K^0 \nearrow$ lorsque $T \nearrow$

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 :

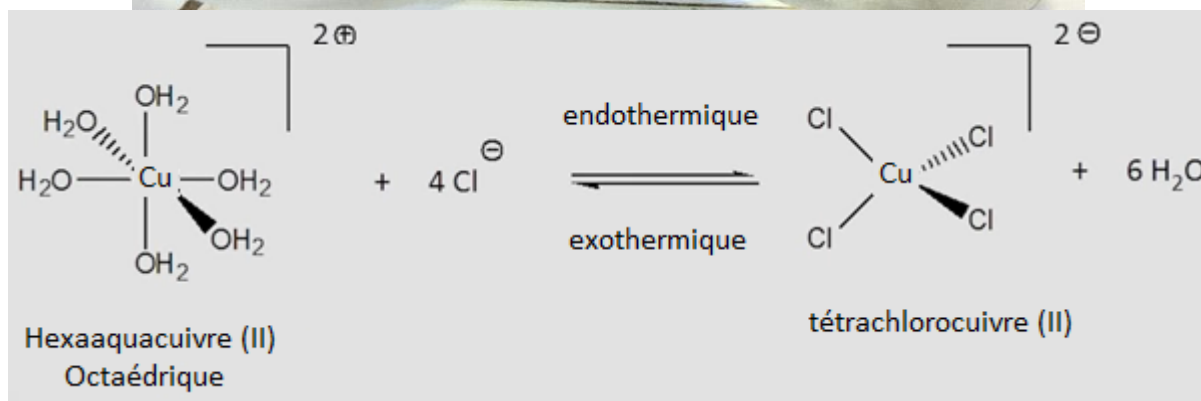
(qualitatif) (Epreuve orale du capes du chimie – Porteu de Buchère page 67)

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

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

- 5 mL d'eau distillée : on forme le l'héxaacquacuire(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

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

- Cours précédent : activité documentaire évolution de la notion d'acide et de base. Définitions du $pH = -\log[H_3O^+]$ et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.

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 $[H_3O^+]$. (prof)
- Tableau d'avancement, calcul de x_{max} , déduire la concentration en ion H_3O^+ 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 $-\log \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} (=pK_a)$, 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⁻ => 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 mercurieux.
Avec une ECS qu'on ne veut pas abimer. On inverse les deux solutions
- 6) et après l'équivalence ?
- 7) Où a lieu l'équilibre chimique dans ce titrage ?

Annexe : Démo utilisation du 2nd principe dans le critère d'évolution

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

1^{ère} : démo en utilisant des relations simples entre les formules.

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

2nd principe : $dS = \delta S_e + \delta S_i$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{échange d'entropie: } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \\ \text{création d'entropie : } \delta S_i \geq 0 \end{array} \right.$

Par définition $G = H - TS$ et $H = U + PV$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

On travail à P et T constant

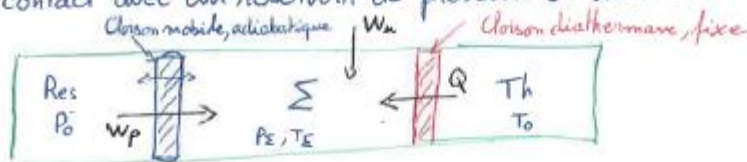
$$\begin{aligned} dG &= \delta Q - PdV + PdV - TdS \\ dG &= TdS - T\delta S_i - TdS \\ dG &= -T\delta S_i \end{aligned}$$

$$dG \leq 0$$

2nd démo avec exemple concret

G. Enthalpie libre : Evolutions monothermes et monobares

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



Le système (Σ) reçoit le transfert thermique Q de la part du thermostat, le travail des forces de pression P_0 et éventuellement un travail utile noté W_m de la part de l'extérieur (force électrique par exemple)

→ On peut évaluer le travail utile W_m (i.e. on l'a fait pour F , mais avec F ; $W_{\text{utile}} = W$ car isochore) reçu ou fourni par le système.

1^{er} Principe: $\Delta U_{\Sigma} = Q - P_0 \underbrace{(V_f - V_i)}_{\Delta V_{\Sigma}} + W_m$

2nd principe: $\Delta S_{\text{TOT}} \geq 0$ en réalité: $\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\Sigma} + \Delta S_{Th} + \Delta S_{Res}$ or $\Delta S_{Res} = 0$ (réservoir à T constante) $\Rightarrow \Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\Sigma} + \Delta S_{Th}$

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

$$\Rightarrow \Delta U_{\Sigma} + P_0 \Delta V_{\Sigma} - T_0 \Delta S_{\Sigma} \leq W_m$$

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

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

Quand la transformation est monotherme et monobare

$$\Delta (U_{\Sigma} + P_0 V_{\Sigma} - T_0 S_{\Sigma}) \leq W_m \Rightarrow \Delta G \leq W_m \quad \text{avec } G = U + PV - TS$$

(inversible) (réversible)

$$\Rightarrow G = H - TS$$

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

En gros c'est l'énergie disponible que peut fournir le système \Rightarrow c'est l'énergie utilisable ou exergie

Remarque 2: Si pas de travail utile alors $\Delta G \leq 0$ (de la chimie et des réactions redox \rightarrow forme e^-)

$\Delta G \leq 0$ 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 irréversible $\Delta G < 0$) $\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$ 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 $T = \text{cte}$ (agitateur) 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

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

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

Théorème de Schwarz des dérivations croisée $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) = \frac{\partial a}{\partial y}_x = \frac{\partial b}{\partial x}_y$

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

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

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

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

$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}}$ entre 2 états d'équilibre $-\frac{\Delta H}{T^2} = \frac{\partial \Delta G/T}{\partial T}_P$

(relation de Maxwell, mais inutile pour la suite)

C'est la relation de Gibbs-Helmoltz

Pour la suite on part de la relation

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

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

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

On obtient alors la relation de Van't Hoff

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