

# LC22 - Évolution et équilibre chimique

Clément (de la Salle et Colléaux)

18 juin 2020

## Niveau : CPGE

## Bibliographie

↗ <i>Chimie Tout-en-un PSI, Fosset</i>	→	chapitres 1 et 5
↗ <b>Porteu-de Buchère</b>	→	expérience AgCl
↗ <i>J'intègre Chimie PC</i>	→	exo sur le potentiel standard
↗ Une vidéo	→	Sur l'influence de la pression sur l'équilibre NO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

## Prérequis

- Potentiels chimiques
- Potentiels thermo
- 1er et 2e principes
- Notion d'activité

## Expériences

- ☞ Constantes thermo de AgCl

## Table des matières

Table des matières	1
<b>1 Application des principes de la thermodynamique</b>	<b>4</b>
1.1 Enthalpie libre du système chimique . . . . .	4
1.2 Équilibre et avancement d'une réaction . . . . .	4
1.3 Évolution spontanée et condition d'équilibre . . . . .	5
<b>2 Le système considéré évolue-t-il ?</b>	<b>6</b>
2.1 Calcul de $\Delta_r G$ avec les potentiels chimiques . . . . .	6
2.2 Détermination de $K^\circ$ . . . . .	8
2.3 Relation entre constantes d'équilibre . . . . .	9
<b>3 État final du système</b>	<b>10</b>
3.1 Cas d'un équilibre atteint . . . . .	10
3.2 Équilibre impossible . . . . .	10

## Programme

### 8.2 Application du second principe à la transformation chimique

Potentiel thermodynamique ; enthalpie libre d'un système.

Justifier que  $G$  est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.

Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique.

Citer l'expression de la différentielle de  $G$  ; distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.

Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction  $G$  et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.

Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.

<p>Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction.  Relation entre <math>\Delta_r G</math>, <math>\Delta_r G^\circ</math> et <math>Q_r</math>; <b>évolution</b> d'un système chimique.  Entropie molaire standard absolue.  Entropie standard de réaction <math>\Delta_r S^\circ</math>.</p>	<p>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.</p>
<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff.  Relation entre <math>\Delta_r G</math>, <math>K^\circ</math> et <math>Q_r</math>.</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 <math>Q_r</math> et <math>K^\circ</math>.  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>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</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><b>Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</b></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>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>Optimisation d'un procédé chimique :  - par modification de la valeur de <math>K^\circ</math>;  - par modification de la valeur du quotient réactionnel.</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> <p><b>Approche documentaire</b> : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

FIGURE 1 – Programme de MP / PT / PSI

## Introduction

# 1 Application des principes de la thermodynamique

## 1.1 Enthalpie libre du système chimique

Bien définir le système considéré : on étudie, comme en physique des systèmes thermo caractérisés par un jeu de variables, sauf qu'en chimie il y a deux particularités :

- Les molécules peuvent réagir
- On se place très souvent à  $p$  et  $T$  fixées

En particulier, le fait de fixer ces variables intensives nécessite l'existence de transfert de travail et de chaleur. Les systèmes ne sont donc pas considérés comme isolés. Par contre, dans la mesure où les échanges de matière ne se font qu'à travers les réactions chimiques (internes au système), on peut dire qu'on étudie des systèmes fermés.

### Définition : Enthalpie libre

Lorsque l'on étudie un système dont les variables contrôlables sont  $p, T$ , on utilise l'**enthalpie libre**  $G$  :

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

On peut vérifier que cette énergie est bien une fonction de  $(p, T)$  :

$$\begin{aligned} dG &= \underbrace{TdS_e - pdV}_{dU = \delta Q + \delta W} + (pdV + Vdp) - \underbrace{(T\delta S_e + T\delta S_c + SdT)}_{TdS} \\ dG &= Vdp - SdT - T\delta S_c \end{aligned}$$

Avec  $\delta S_e$  l'entropie échangée égale à la variation d'entropie dans un cas réversible :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$$

Et  $\delta S_c \geq 0$  est l'entropie créée.

Pour un système à  $p, T$  fixées, on a

$$dG = -T\delta S_c \leq 0$$

Ce qui est la définition d'un potentiel. Faire l'analogie avec la méca et l'énergie potentielle de pesanteur : une masse cherche toujours à évoluer vers l'état qui minimise son énergie potentielle.

| *Ok donc faut évoluer vers un état qui minimise  $G$ , mais c'est qui qui varie ?*

## 1.2 Équilibre et avancement d'une réaction

En fait, on vous a un peu menti juste avant... On n'a pas pris en compte le nombre de molécules.

On rappelle la définition du potentiel chimique d'une espèce et on fait le lien avec  $G$  :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Donc on peut écrire qu'à  $p$  et  $T$  constantes

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Si on écrit une équation chimique en mettant à droite tout les termes ( $\nu_i < 0$  pour les réactifs) :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

Alors on montre que  $G$  ne dépend que de l'avancement :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

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

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

Bon le but est d'arriver à

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

### Définition : Enthalpie libre de réaction

La grandeur notée  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$  est appelée **enthalpie libre de réaction**.

La démystifier et comprendre vraiment à quoi elle correspond est le but de la sous-partie suivante.

## 1.3 Évolution spontanée et condition d'équilibre

### Évolution spontanée

En combinant les deux sous parties précédentes, on obtient une condition d'évolution spontanée (pas d'équilibre)

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0$$

Ainsi, on peut remarquer deux cas :

- Si  $\Delta_r G < 0$  alors  $d\xi > 0$  la réaction évolue dans le sens direct
- Si  $\Delta_r G > 0$  alors  $d\xi < 0$  la réaction évolue dans le sens indirect

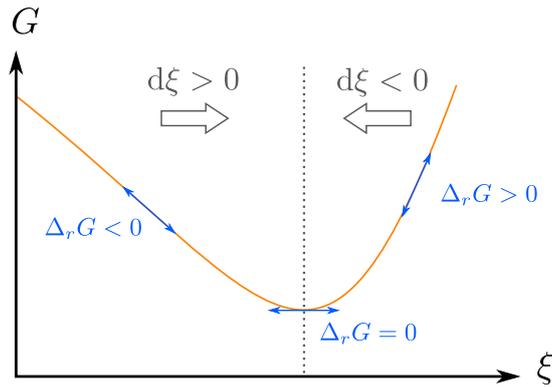


FIGURE 1.1 – Représentation du potentiel en fonction de l’avancement : le système évolue vers l’état qui minimise le potentiel.

## Existence d’un équilibre

L’état d’équilibre se caractérise par la minimisation du potentiel  $G$  :

$$\Delta_r G = 0$$

Donc on peut très bien imaginer des situations dans lesquelles il n’y a pas d’état d’équilibre atteignable, faute par exemple de quantité de réactifs introduits. C’est le cas lors de la dissolution d’un solide ionique par exemple.

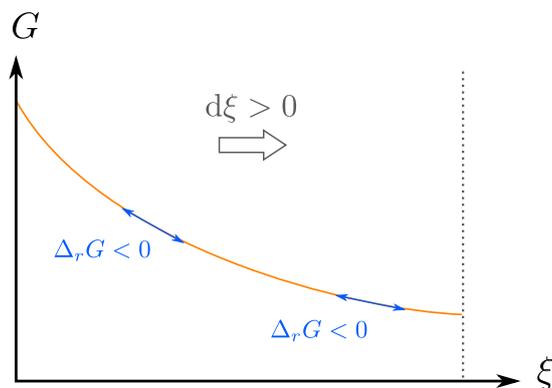


FIGURE 1.2 – Cas d’une rupture d’équilibre : l’état d’équilibre n’existe pas et la réaction est totale

*Super, on sait maintenant comment prévoir le sens d’évolution d’un système chimique youpi! Mais ça reste très abstrait, comment relier cette condition aux concentrations en réactifs et produits?*

## 2 Le système considéré évolue-t-il ?

➤ *Chimie-Tout-en-un, p.118 (chap 5)*

### 2.1 Calcul de $\Delta_r G$ avec les potentiels chimiques

Dans la partie précédente, nous étions arrivés à l’expression de  $\Delta_r G$  en fonction des potentiels chimiques des composants :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Or, nous avons déjà vu une expression du potentiel chimique  $\mu_i$  de l'espèce  $i$  faisant intervenir l'activité  $a_i$  de l'espèce :

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \ln a_i$$

on rappelle que le  $^\circ$  signifie standard et fait référence à l'état standard défini par les CNTP.

### Rappels sur l'activité $a_i$

On rappelle vite fait les différentes expressions de l'activité chimique :

- pour un solide ou un liquide  $a_i = 1$
- pour une espèce en solution  $a_i = [.]_i / c^\circ$
- pour un gaz  $a_i = p_i / p^\circ$

On réinjecte ensuite ça dans l'expression de  $\Delta_r G$  :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i \\ \Delta_r G &= \sum_i (\nu_i \mu_i^\circ + RT \nu_i \ln a_i) \\ \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \sum_i RT \nu_i \ln a_i \\ \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + \sum_i RT \nu_i \ln a_i \end{aligned}$$

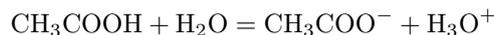
où l'on a introduit  $\Delta_r G^\circ$  qui est **l'enthalpie libre standard de réaction** (ie  $\Delta_r G$  pour les espèces dans leur état standard).

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + \sum_i RT \nu_i \ln a_i \\ \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln (\prod_i a_i^{\nu_i}) \\ \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln (\prod_i a_i^{\nu_i}) \\ \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \end{aligned}$$

on retrouve  $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$  le quotient réactionnel

### Exemple avec l'acide acétique

Exprimons tous ensemble dans la joie, la bonne humeur et le confinement le quotient réactionnel  $Q$  de la réaction acide-base de l'acide acétique sur l'eau :



On a alors

$$Q = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

**Deux choix :**

- Soit on considère que la définition de l'équilibre  $Q_{eq} = K^\circ$  est acquise et on en tire, avec  $\Delta_r G = 0$  à l'équilibre, que  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
- Soit on admet  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$  (ou on le montre d'une façon inconnue) et on retombe sur la condition à l'équilibre  $Q_{eq} = K^\circ$  qui est la loi de GULDBERG et WAAGE (loi d'action de masse)
- Soit, d'après le [🔗 Fosset, p.119](#) on peut carrément définir  $K^\circ$

Dans tous les cas insister sur la dépendance de  $K^\circ$  avec  $T$

Dans tous les cas on arrive à l'écriture

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$$

On peut alors réexprimer les conditions d'évolution en fonction de  $Q$  quantité facilement calculable à l'aide des quantités de matière :

- $Q < K^\circ$ ,  $\Delta_r G < 0$  donc le système évolue dans le sens direct (au sens de la réaction étudiée)
- $Q = K^\circ$ ,  $\Delta_r G = 0$  donc le système est à l'équilibre (au sens de la réaction étudiée)
- $Q > K^\circ$ ,  $\Delta_r G > 0$  donc le système évolue dans le sens inverse (au sens de la réaction étudiée)

L'évolution du système tend à égaliser  $Q$  et  $K^\circ$ .

### Exercice

Askip y a un petit exo d'application dans le [🔗 HPrépa PSI, p.60](#) qui met en valeur le rôle de  $K^\circ$

Les récents calculs ont montré l'importance de  $K^\circ$  dans l'étude de l'évolution et de l'équilibre d'un système chimique. Il faut donc être capable de déterminer sa valeur et de quantifier sa dépendance en  $T$ .

## 2.2 Détermination de $K^\circ$

$K^\circ$  est défini à partir de  $\Delta_r G^\circ$  qu'il est donc bon de savoir exprimer.

À partir de  $G = H - TS$  et de simples dérivations, on arrive à

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Et ainsi, la connaissance de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  suffit à connaître  $\Delta_r G^\circ$  et donc  $K^\circ$ .

### Expérience : Détermination des grandeurs standards pour la dissolution de AgCl

🔗 Porteu-de Buchère, p.74

☹ ?

Dispo sur ScholarVox (éd.2)!

Y a même les résultats expérimentaux de disponible p.77!

1. Exprimer le différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux électrodes d'argent en fonction, entre autres, des concentrations en ions argent  $[\text{Ag}^+]_i$  dans chaque compartiment  $i$ .
2. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de connaître le volume précis de solution de nitrate d'argent ajouté dans le compartiment 2? En déduire la concentration en ions argent  $[\text{Ag}^+]_2$  dans le compartiment 2 en fonction du produit de solubilité  $K_s$  du chlorure d'argent et de la concentration en ions chlorure  $[\text{Cl}^-]_2$  dans le compartiment 2.
3. Montrer que la mesure de la différence de potentiel  $\Delta E$  permet d'accéder au produit de solubilité  $K_s$  du chlorure d'argent.

4. Montrer que la mesure de la différence de potentiel  $\Delta E$  en fonction de la température  $T$  du système permet d'accéder à l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$  et l'entropie de réaction  $\Delta_r S$  de dissolution du chlorure d'argent. Préciser les hypothèses effectuées.
5. Déterminer expérimentalement l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$  et l'entropie de réaction  $\Delta_r S$  de la dissolution du chlorure d'argent. Pourquoi peut-on assimiler  $\Delta_r H$  (respectivement  $\Delta_r S$ ) et  $\Delta_r H^\circ$  (respectivement  $\Delta_r S^\circ$ ). Commenter au regard des valeurs standard tabulées à  $T = 298 \text{ K}$ .

	$\text{AgCl}_{(\text{cris})}$	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-125,4	105,3	-166,8
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	96,1	72,6	56,4

FIGURE 2.1 – Quelques questions à connaître sur la manip'

### Hess

Il est possible de parler de la loi de Hess qui permet de calculer théoriquement  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .

### Approximation d'Ellingham

On peut citer l'approximation d'Ellingham qui stipule que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont des grandeurs indépendantes de la températures. Plus précisément, la première approximation est  $\Delta_r c_p^\circ = 0$  que l'on injecte dans les relations de Kirchoff.

Mais malgré cette approximation qui se révèle très utile, exactement comme le mystère au chocolat,  $\Delta_r G^\circ$  et donc  $K^\circ$  restent des fonctions de  $T$ !

La variation de  $K^\circ$  avec  $T$  est donnée par la loi de Van't Hoff :

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

les conséquences de cette équations sont laissées à une prochaine leçon (genre la 24) car elles nécessitent de définir les notions d'endothermie et d'exothermie.

*Ça c'est quand on a une équation de constante d'équilibre connue, mais comment faire quand on connaît pas cette constante ?*

## 2.3 Relation entre constantes d'équilibre

Vous avez déjà vu que quand on fait une CL d'équation, la constante de l'équation finale est le produit des constantes des autres équations. Mais savez-vous pourquoi ?

Si on revient à la définition de  $K^\circ$ , on tombe sur  $G$ , que l'on sait extensive!

Si on a plusieurs équations, on va donc ajouter les  $\Delta_r G^\circ$  ce qui va correspondre, avec le ln à faire les produits des constantes d'équilibre.

Exemple de la détermination d'un potentiel standard entre un ion et un solide (genre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) en jouant avec les  $\Delta_r G^\circ$ . (cf n'importe quel exo d'un *☛ J'intègre PC*).

Maintenant qu'on sait comment le système évolue vers son état final (il tend à égaler  $Q$  et  $K^\circ$ ), on va s'intéresser à cet état final.

### 3 État final du système

#### 3.1 Cas d'un équilibre atteint

But

Vérifier la loi de GULDBERG et WAAGE

On se propose de tester la loi de GULDBERG et WAAGE en prévoyant les pH pris par des solutions d'acide acétique (ou n'importe quoi d'autre...). Le but est de bien faire les tableaux d'avancement, présenter ça sous forme d'exercice illustré par une vérification expérimentale.

$$K_a = \frac{x^2}{(c-x)c^\circ} = 10^{-4.76}$$

Expliquer les hypothèses que l'on peut faire :

- On fout pas trop d'acide donc le milieu reste plutôt basique donc on a peu d'acide :  $x \sim c \implies \text{pH} = -\log x \sim -\log c$  (un acide faible bien dilué se comporte comme un acide fort)
- On fout la balle d'acide ! Dans ce cas  $x \ll c \implies x = \sqrt{K_a c} \implies \text{pH} = 1/2(\text{p}K_a + \log c)$

Quand on fait ces hypothèse, faut vérifier a posteriori que l'on est bien dans le domaine de prédominance de l'un ou de l'autre.

#### C'est nul

Bah oui c'est complètement claqué, suffit de résoudre un polynôme d'ordre 2, ça va...

$$x = \frac{c^\circ K_a}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4c}{c^\circ K_a}} - 1 \right)$$

Et puis même dans des cas plus complexes, on peut utiliser une calculatrice quoi... Bon après j'imagine que ça aide à comprendre physiquement ce qu'il se passe, mais quand même... Une "hypothèse auto-cohérente" lol!

#### Expérience : Vérification des pH

☛ No need

⊗ 2 ns

Izi préparer les bons béchers et mesurer leur pH... 'Tin c'est chaud

#### 3.2 Équilibre impossible

## But

Présenter le cas d'un équilibre impossible

### Attention

Le terme de **rupture d'équilibre** n'est pas au programme.

↪ *Grécias blanc, rouge et orange MP/PT p.95*

Pas trop parler de dissolution non plus, c'est une leçon qui vient après... Limite mettre ça en ouverture

## Questions

Dans le cas de la réaction  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  (réaction m'ayant servi de fil rouge), dans quel sens évolue l'équilibre si on ajoute un gaz inerte ? - Imaginons une cavité de volume et de température fixés contenant du  $CaO(s)$ . On ajoute lentement du  $CO_2(g)$  de façon régulière (Formation de  $CaCO_3(s)$ ). Comment évolue la pression partielle en  $CO_2$  au cours du temps ? Tracer la courbe  $p_{CO_2}(t)$ . -  $\Delta G$  énergie liaison covalente ? liaison  $N=N$  ? liaison  $H-H$  ? La réaction est-elle favorable ? - Pourquoi le  $PbI_2$  précipité est jaune alors que le  $PbI_2$  dissous est incolore ? - Soit la réaction  $Cu_2O \rightarrow CuO + Cu$  (tous solides). Que vaut le quotient de réaction  $Q$  ? ( $Q=1$ ) Que vaut  $\Delta_r G$  dans ce cas ? - Peut-on toujours avoir  $\Delta_r G=0$  ? - Comment justifiez-vous la partie sur le déplacement d'équilibre dans cette leçon évolution et équilibre chimique ? En vous aidant du critère d'évolution ? - À quoi sert de produire de l'ammoniac ? (engrais) Comment produit-on de l'engrais à partir de  $NH_3$  ? De quoi est composé l'engrais ?

Y a-t-il une évolution microscopique à l'équilibre ?

Le quotient réactionnel est-il toujours défini ? L'état final est-il toujours un équilibre ? Pas toujours défini, si un des réactifs est un solide, pas présent.  
Non il peut y avoir transformation totale

Qu'est-ce qu'une température d'inversion ? Peut-on modifier comme on veut  $K$  ? Non, si  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  sont de signe différent

## Commentaires

- Selon Belen, on peut mettre Vant Hoff et Le Chatelier
- Bien parler d'activités et pas de concentrations ou alors faire un disclaimer au début