

LC 22 : Évolution et équilibre chimique

Armél JOUAN, Géraud DUPUY

May 17, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Thermochimie : 1er et 2e principes, grandeur standard et instantanée de réaction
- Constante d'équilibre d'une réaction chimique et quotient réactionnel

Introduction

1 Critère d'évolution

1.1 Enthalpie libre

- Définir le système
- Définition équilibre chimique (paramètres intensifs stationnaires, pas de flux macro, taux de transfo de réactif en produit et inversement égaux)
- Appliquer premier ppe $dU = \delta W + \delta Q$
- Hypothèse quasistatique et isobare pour un chemin fictif
- Donc $dU + PdV - Tds = -T\delta S_{cree}$
- Définir enthalpie libre
- Aboutir à $dG = -T\delta S_{cree} \leq 0$
- Le cas $dG = 0$ correspond à l'équilibre
- Commenter: G est la grandeur pertinente pour discuter de réaction isobares isothermes et spontanées.

Transition: On tient déjà notre critère d'évolution ! Reste maintenant à faire une série de reformulations pour essayer d'obtenir une expression plus applicable à des cas concrets.

1.2 Critère en quantité de matière

- Différencions G
- $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \leq 0$
- Définition: Potentiel chimique. Dimension. Sens physique
- Pour une transfo isobare isotherme $dG = \sum \mu_i dn_i \leq 0$
- On admet la formule $\mu(P, T, \{n_k\}) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$

Transition: c'est plus clair, mais on peut encore obtenir quelque chose de plus pratique. En effet, sur l'exemple de l'acide chlorhydrique et de la soude, on peut réaliser un tableau d'avancement et se rendre compte que ce qui est le plus pratique c'est l'avancement.

1.3 Critère en avancement

- Poser les coeff stoechiométriques
- Aboutir à $dG = \sum \nu_i \mu_i d\xi \leq 0$
- Définir enthalpie libre de réaction
- Propriété: $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$
- On en déduit le critère: $\Delta_r G d\xi \leq 0$
- Distinguer en fonction du signe de $\Delta_r G$ l'évolution en sens direct, indirect, ou l'équilibre
- Détailler sur diapo et à l'aide du script python (4) le cas d'une dissolution de 10 et 500g de sel dans de l'eau.
- On constate dans un cas qu'on arrive à un équilibre si on a un minimum de G ou une annulation de $\Delta_r G$

Transition : On a donc une grandeur qui caractérise l'équilibre mais qui nous demande de connaître beaucoup de données. Voyons une dernière réécriture qui permet d'obtenir le critère d'évolution tel qu'il a été vu en sup.

2 Loi usuelles d'équilibre

2.1 Loi de Guldberg et Waage

- Partir de $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$
- Obtenir $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right)$
- Reconnaître le quotient réactionnel
- A l'équilibre, on a $Q_r^{eq} = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT} \right) \equiv K^0(T)$
- On retrouve la loi de Guldberg et Waage, qui ne fait intervenir qu'une dépendance en T.

2.2 Mesure de K^0

- **Manip :** Pour différentes concentrations initiales d'acide acétique, on mesure la conductivité. (cf LC07 et LC20, utiliser un bécher thermostaté)
- On en déduit le quotient réactionnel car si on écrit le tableau d'avancement avec un avancement en concentration x, on a: $\sigma = x(\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+})$ et $Q_r = \frac{x^2}{(C_0 - x)C^0}$ avec C_0 la concentration initiale en acide acétique
- On montre que K^0 ne dépend pas des conditions initiales
- Comparer un résultat avec un calcul fait avec des tables

3 Modification de l'équilibre

- Traiter la cas de la réaction de solubilisation du NaCl
- Donner la loi de Van't Hoff
- Donner l'enthalpie molaire de formation
- En déduire que la réaction se fait mieux à chaud
- Donner des ordre de grandeur de la solubilité avec la température
- Montrable expérimentalement si on a le temps (sel en excès dans l'eau puis faire chauffer pour faire disparaître les derniers cristaux).

Conclusion

Ouverture vers la notion d'optimisation (LC24).

Manipulations, Ressources

- (1) Données thermodynamiques de l'acide acétique:
[https://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid_(data_page))
- (2) Données thermodynamiques de l'acétate:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118859148.app4>
- (3) Données thermodynamique de H_3O^+ :
<http://www.mrbigler.com/misc/energy-of-formation.PDF>
- (4) Graphe Python pour visualiser le minimum de G à l'équilibre

Bibliographie

- 1 De Boeck Spé PC tout en un, chap 3 et 5
- 2 Dunod, PSI-PSI* tout en un
- 3 Cachau, expérience acide base, 141-144