

LC 4 : Equilibre et rupture d'équilibre

Element imposé : repos chimique, variance, affinité

Niveau : L2

Biblio : - Thermodynamique chimique, Brénon-Audat

- Hprépa tout en un Chimie PC/PC*, Durupthy
- Cours M. Vérot
- Tout en un chimie 2ème année PC, Ribeyre
- Techniques expérimentales en chimie, A-S Bernard

Pré-requis : - Avancement, constante de réaction et quotient réactionnel (L1)

- Enthalpie libre de réaction, potentiel chimique et conditions d'équilibre (L2)
- Etats standards (L2)
- Diagrammes binaires liquide-vapeur (L2)

Intro :

Un *système est en équilibre* si il ne subit aucune évolution en fonction du temps quand les actions extérieures (contraintes) ne varient pas et qu'il n'y a aucun transfert (matière, énergie) entre le système et le milieu extérieur (cf B-A p. 15)

I) Système physico-chimique à l'équilibre

A) L'affinité chimique : une grandeur thermodynamique importante

(cf B-A p. 114-115, Ribeyre p. 191-192)

- Définition à partir de l'enthalpie libre de réaction
- Définition avec les potentiels chimiques
- Par analogie, définition de l'affinité standard
- Expression en développant l'expression des potentiels chimiques

B) Conditions d'équilibre

(cf B-A p. 122, Durupthy p. 101-102)

- Rappel définition quotient réactionnel et constante de réaction et conditions d'équilibre avec enthalpie libre de réaction et potentiels chimiques
- Expression de l'affinité et affinité standard en fonction de Q et K°
- Démonstration équation de Guldberg-Waage

C) Notion de variance

(B-A chap 6, Durupthy chap 5)

- Définition de la variance et comment la calculer ($v = X - Y$) ; bien détailler X et Y
- Ex sur corps pur dans 1 seule phase (puis équilibre entre 2 phases puis 3) (Durupthy p. 129-130)

II) La rupture d'équilibre

A) Mise en évidence

- Mettre en évidence en faisant l'exemple de la deshydratation du dihydroxyde de magnésium (cf B-A p. 152-154) ou de la synthèse du carbonatate de calcium (cf Durupthy p. 133-134)

B) Définition

→ Définition de la *rupture d'équilibre* (= changement d'état d'équilibre avec changement de système physico-chimique : apparition ou disparition d'un constituant physico-chimique)

→ Définition du *repos chimique* = lorsque le quotient réactionnel ne peut plus évoluer mais n'est pas égal à la constante d'équilibre (cf cours M. Vérot p. 37)

C) Application : le Dean-Stark

(cf Bernard fiche n°14 ; Durupthy p. 226 : hydodistillation)

→ Schéma montage

→ Principe : diagramme binaire, élimination d'un des produits → tire l'équilibre