

# LC22 EVOLUTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE

15 juin 2020

MONNET Benjamin &

## Niveau : L2

### Commentaires du jury

A l'issu de cette leçon, l'élève doit être en mesure de répondre aux questions suivantes :

- Le système chimique étudié est-il au repos ou évolue-t-il ?
- Dans le cas d'une transformation spontanée, dans quel sens évolue le système ?
- L'état final en fin d'évolution est-il un état d'équilibre chimique ?
- Quelle est la composition du système en fin d'évolution ?

<b>7. Application du second principe à une transformation chimique</b>	
Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$ , $\Delta_r G^\circ$ et $Q_r$ ; évolution d'un système chimique. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ .	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 partir des tables de données thermodynamiques.  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.
Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$ , $K^\circ$ et $Q_r$ .	Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.  Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de $K^\circ$ et $Q_r$ .  Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.  Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.  Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	d'autres réactions.  Déterminer la composition chimique du 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.  <b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</b>

## Bibliographie

➤ [http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours\\_thermodynamique.pdf](http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf), Verot → Cours

## Prérequis

- Thermodynamique physique
- Constante d'équilibre thermodynamique
- Grandeurs standards

## Expériences



## Table des matières

## Introduction

Nous avons eu l'occasion en thermochimie, dans les cours précédents, d'utiliser le premier principe de la thermodynamique afin de suivre l'évolution thermodynamique du système chimique. Néanmoins, nous ne sommes pas encore intéressés au sens d'évolution du système, donné par l'entropie, et donc par le second principe de la température. On répondra aux questions présentés dans "Commentaires du jury"

## 1 Application du second principe de la thermodynamique

### 1.1 Rappels

On rappelle que la fonction thermodynamique pertinente pour étudier les systèmes chimiques est l'enthalpie libre car les réactions se font le plus souvent à P et T fixés. L'enthalpie libre s'exprime simplement à l'aide des potentiels thermodynamiques :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

et sa différentielle vaut :

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

On voit alors l'utilité de travailler avec G car à pression et température fixée il reste :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

On introduit alors l'enthalpie standard de formation, qui s'interprète comme la variation de l'enthalpie libre avec l'avancement de la réaction :

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

Ainsi, à pression et température fixée, la différentielle s'écrit simplement :

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

↓ Appliquons maintenant le second principe

### 1.2 Lien entre enthalpie de réaction et entropie

Si on calcule la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = dU + d(PV) - d(TS)$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT && \text{premier principe} \\ &= \delta W + \delta W' + \delta Q + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= \delta W + \delta W' + \delta Q + pdV + Vdp - T \left( \delta_i S + \frac{\delta Q}{T} \right) - SdT && \text{second principe} \\ &= \delta W' + Vdp - SdT - \delta_i S \times T \end{aligned}$$

Puis, s'il n'y a pas d'autres travaux extérieurs, on a finalement deux expressions pour la différentielles de l'enthalpie libre :

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT - \delta_i S \times T \\ dG &= Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \\ &= Vdp - SdT + \sum_L \Delta_r G_k d\xi_k \end{aligned}$$

Donc, en identifiant :

$$T\delta_i S = - \sum_k \Delta_r G_k d\xi_k$$

Or l'entropie en forcément croissante donc finalement :

$$dG = \Delta_r G d\xi = -T\delta S_c \leq 0$$

↓ On peut en déduire 2 comportements différents

## 1.3 Évolution et équilibre

L'évolution du système se fait donc de telle sorte que l'enthalpie libre soit décroissante. Le signe de  $\Delta_r G$  donne la signe de  $\xi$  et donc le sens d'évolution du système!

De plus, on voit qu'il y a 2 cas de fin d'évolution possibles :

- $\Delta_r G = 0$  : dans ce cas là, on dit que l'équilibre est atteint et le système n'évolue plus
- $d\xi = 0$  : on appelle ça la **rupture d'équilibre**. Le système voudrait évoluer... mais n'a plus de matière pour le faire!

↓ On sait donc que l'enthalpie libre de réaction donne l'information attendue! Mais comment peut-on l'obtenir avec les paramètres expérimentaux?

## 2 Trouver un titre

### 2.1 Loi de Guldberg et Waage

Dans le cadre d'un solution idéale, on peut réécrire l'enthalpie standard de réaction :

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

On voit le quotient réactionnel apparaitre! On a donc, à l'équilibre, la relation suivante :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ(T) = 0$$

On obtient donc :

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

Qui est appelée **loi d'action de masse** et **loi de Guldberg et Waage**. On distingue alors 3 cas :

- $Q = K^\circ(T)$  : le système est à l'équilibre et n'évolue pas
- $Q < K^\circ(T)$  : la réaction évolue dans le sens direct tant que cela est possible (il peut y avoir rupture d'équilibre)
- $Q > K^\circ(T)$  : la réaction évolue dans le sens indirect tant que cela est possible (il peut y avoir rupture d'équilibre)

**Attention :** Contrairement aux idées reçues, la seule donnée de la constante d'équilibre ne permet pas de déduire le sens d'équilibre!!!

Prenons l'exemple de :  Hprepa, Chimie PSI 2ème année, p60 Application 1

↓ On a vu que la constante d'équilibre change avec la température... mais comment est-ce qu'elle change ?

## 2.2 Influence de la température sur l'équilibre

On peut réécrire l'enthalpie libre :

$$G = H - TS$$

En différenciant par rapport à l'avancement, on a :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

On peut donc déduire  $\Delta_r G^0$  directement de  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$ . De plus, dans l'approximation d'Ellingham, ces deux grandeurs sont indépendantes de la température donc :

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

- **Principe de Le Chatelier** : quand on augmente la température, on évolue du côté endothermique.
- **Signe de  $\Delta_r S^\circ$**  : plus y'a de molécules, plus c'est le zbeul

(2 fois la même expérience, mais la deuxième fois y'a un schéma)

### Détermination de l'enthalpie et l'entropie standard de dissolution du chlorure d'argent

➤ Porteu-de Buchère p74



1. Exprimer le différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux électrodes d'argent en fonction, entre autres, des concentrations en ions argent  $[Ag^+]_i$  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  $[Ag^+]_2$  dans le compartiment 2 en fonction du produit de solubilité  $K_s$  du chlorure d'argent et de la concentration en ions chlorure  $[Cl^-]_2$  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  $T = 298$  K.

	$AgCl_{(cris)}$	$Ag^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	-125,4	105,3	-166,8
$S_m^\circ$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	96,1	72,6	56,4

### Détermination de $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ , associé à la dissolution du chlorure d'argent

➤ Porteu-De-Bucher p75

⊙ 5 min

- Réaliser un pile de concentration (Figure 1.2)
- Compartiment 1 : nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Compartiment 2 : chlorure de potassium  $\text{KCl}$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  + qlq gouttes de  $\text{AgNO}_3$
- Pont salin : nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$

Préparez la pile en amont. Utiliser **deux** agitateurs chauffants pour chaque compartiment, fixer une température identique dans chaque compartiment à l'aide de deux bains maries.

Lors de la leçon mettre quelques gouttes de  $\text{AgNO}_3$  dans la solution de  $\text{KCl}$ , plonger les électrodes d'argent et le pont salin, Mesurer une valeur de tension à la température fixée au préalable et reporter cette température sur le graphe tracé lors de la préparation.

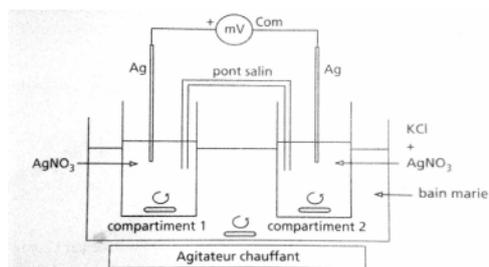


Figure 2.1 : Pile de concentration. Schéma issu de Porteu-De-Bucher, L'épreuve oral du CAPES de Chimie p75.

## 2.3 Relation entre constantes d'équilibre

Par extensivité de  $G$ , on multiplie des  $K$ ! Ce serait bien d'avoir un exemple

## 3 Etat final du système étudié

### 3.1 Cas d'équilibre chimique

[http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours\\_thermodynamique.pdf](http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf) p.34



### 3.2 Cas d'une rupture d'équilibre

[http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours\\_thermodynamique.pdf](http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf) p.37

## Questions

- 

## Remarques

-