

LC-24-Evolution et équilibre chimique

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

- variable de Gibbs
- Enthalpie/Entropie
- Etat standard, grandeur molaire partielle, grandeur de réaction, activité
- premier principe
- réaction endo/exo

Références

- [1] Bruno Fosset. *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2000.
- [2] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Compétences prépas : MP, MP*, PT, PT* Chimie*. Tec et Doc, Lavoisier, 2014.
- [3] Florence Porteu-de Buchère. *L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier cours, montages et exercices corrigés*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, [2e édition]. édition, 2012.

Table des matières

1	Introduction	2
2	Approche thermodynamique de l'évolution d'une réaction	3
2.1	Second principe de la thermodynamique	3
2.2	Fonction d'état	3
2.3	Enthalpie libre de réaction	4
3	Evolution spontanée et condition d'équilibre	5
3.1	Evolution spontanée	5
3.2	Existence d'un équilibre	5
3.3	Lien entre $\Delta_r G$ et Q_r	6
3.4	Détermination de K°	7
4	Déterminations expérimentales	8
4.1	Grandeurs de réaction	8
4.2	Loi de Van't Hoff	8
5	Conclusion	9
6	Questions	9

1 Introduction

Introduction pédagogique

Objectifs pour les profs

- insister sur le fait que la valeur du K° ne donne aucune information sur le sens d'évolution de la transformation
- la thermo c'est compliqué pour les élèves parce qu'il y a bcp de fonctions et de variables, et qu'il faut comprendre quand est ce qu'il faut les utiliser
- présenter la thermochimie sans faire trop de calcul pour que les élèves comprennent le principe et les outils sans se perdre dans les calculs (relation entre les grandeurs)

Objectifs pour les élèves

- choisir de manière rigoureuse et décrire le système physico-chimique étudié
- utiliser des tables de données thermodynamiques
- confronter des grandeurs calculées à des mesures expérimentales
- réinvestir la loi de Hess vu au cours précédent et l'étendre à l'entropie de réaction
- comprendre l'origine de la dépendance en température de la constante (chose admise en première année)

Activités pour les élèves

- demo de gibbs helmoltz pour montrer van't hoff tout le temps en TD pour se familiariser avec le formalisme de la thermo
- TD pour les calculs, la thermo c'est très calculatoire, les élèves tapent souvent mal

Introduction générale

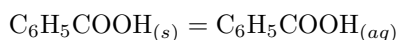
On présente la dissolution de l'iodure de plomb. On veut montrer qu'en changeant la température du milieu, on peut observer un "retour" de cette réaction vers un autre état d'équilibre : on observe une "pluie d'or", on retransforme des ions plomb et iodure en précipité ce qui donne un précipité qui forme cette pluie. *Peut-être qu'une vidéo aurait été plus parlante*

Remarque

On peut aussi regarder l'équilibre des complexes de cuivre [3] p.69

C'est cool d'avoir des outils théoriques pour pouvoir étudier les constantes d'équilibre de toutes les transformations. Comment faire parce qu'on va pas tout tabuler à toute les températures, blabla. But : développer des outils systématiques pour obtenir les constantes d'équilibre et en déduire l'évolution. Comment expérimentalement procède-t-on ?

On propose d'étudier la solubilisation de l'acide benzoïque dans l'eau [?].



La constante d'équilibre de la réaction d'étude s'écrit :

$$K^\circ = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{aq}]}{C^\circ} \quad (1)$$

Manip' : solubilité de l'acide benzoïque

[1] p.106. On fait la manip' à température ambiante. On prend un morceau de coton sur la pipette jaugée pour ne pas prendre d'acide benzoïque solide (on est à la limite de saturation). Le but va être de calculer la concentration en acide par un titrage pour calculer la constante d'équilibre. On se propose de faire l'expérience avec de la soude à 0.1 M (on a prélevé 10 mL d'acide). On fait un titrage colorimétrique avec de la phénolphthaléine. La réaction n'étant pas rapide à l'approche du volume équivalent, on rajoute de la phénolphthaléine ? ?

Remarque

C'est pas une réaction chimique mais physique... Donc attention à l'élément imposé si jamais. On peut regarder la complexation des ions cuivre [3] p.70. ou AgCl

2 Approche thermodynamique de l'évolution d'une réaction

Remarque

Si on parle de réaction chimique, c'est foutu parce que la dissolution de l'acide benzoïque c'est physique pour chimique.

Important

Dans toute cette leçon, on étudie un système chimique fermé : ensemble d'espèces chimiques dans des états donnés (une ou plusieurs phases), de volume total non fixé, autorisé à avoir des échanges énergétiques avec l'extérieur. Tous les bilans sont réalisés sur ce système et les résultats qui en sont tirés sont valables pour ce système. La nature du système pourra être précisée au cas par cas.

2.1 Second principe de la thermodynamique

🔗 Cours de Martin Vérot On peut écrire la différentielle de l'énergie interne sous la forme :

$$dU = \delta W + \delta Q = -pdV + \delta W_{\text{autre}} + T\delta S_{\text{ech}} \quad (2)$$

On suppose que W_{autre} est nul : aucune autre force s'applique sur le système. On réalise un bilan d'entropie sur le système en considérant que le seul travail est dû aux forces de pression. Alors,

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{cr}} \quad (3)$$

Important

On introduit le second principe de la thermodynamique qui stipule que pour une réaction spontanée, l'entropie créée ne peut qu'augmenter :

$$\delta S_{\text{cr}} \geq 0$$

On peut alors reporter cette inégalité dans l'expression de la différentielle de l'énergie interne pour obtenir :

$$dU + PdV - TdS = -T\delta S_{\text{cr}} \leq 0 \quad (4)$$

Transition

Bien, on a un critère d'évolution. Cependant, ces grandeurs (U, S, V) ne sont pas très manipulables par les chimistes. On va l'exprimer avec d'autres variables et d'autres fonctions d'état.

2.2 Fonction d'état

Remarque

On peut direct commencer par là.

En chimie, on peut facilement fixer la pression et la température. On a déjà introduit en physique l'enthalpie $dH = dU + PdV + VdP$ qui donne $dH - VdP - TdS = -T\delta S_{\text{cr}} \leq 0$ On introduit alors la fonction enthalpie libre $G \equiv H - TS$.

$$dG = \underbrace{TdS_e - pdV}_{dU = \delta Q + \delta W} + (pdV + VdP) - (TdS_e + TdS_c + SdT)$$

$$dG = -SdT + VdP - TdS_c$$

ce qui se simplifie pour une pression et une température fixées.

Important

Pour une évolution isobare et isotherme, le critère d'évolution spontané s'écrit :

$$dG \leq 0 \quad (5)$$

L'évolution d'un système physico-chimique tend à minimiser l'enthalpie libre.

Transition

L'enthalpie libre est la fonction d'état la plus adaptée aux conditions expérimentales des chimistes, elle évolue au cours d'une transformation de sorte à être minimale. Cependant, jusque là on l'a exprimée sans prendre en compte de réaction chimique possible. Ajoutons ce paramètre.

2.3 Enthalpie libre de réaction

L'enthalpie libre devient une fonction de P, T et n (la quantité de matière)

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{n_j, P, T} dn_i \quad (6)$$

Définition

On introduit le potentiel chimique μ_i du constituant i défini tel que

$$\mu_i \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_j}$$

On peut alors également réécrire l'enthalpie libre tel que $G = \sum_i n_i \mu_i$. On alors développer les calculs suivants à pression et température constantes :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (8)$$

$$dG = \Delta_r G d\xi \quad (9)$$

$$(10)$$

Comme on a pu déjà voir l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ dans le cours sur le premier principe.

Définition

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à l'avancement :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P, T}$$

Ainsi :

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

Transition

Dans cette partie, on a déterminé d'une part un critère d'évolution sur l'enthalpie libre et d'autre part une expression de la variation d'enthalpie libre lors d'une réaction chimique. Voyons maintenant comment pousser cette démarche pour relier le critère d'avancement à des grandeurs plus concrètes.

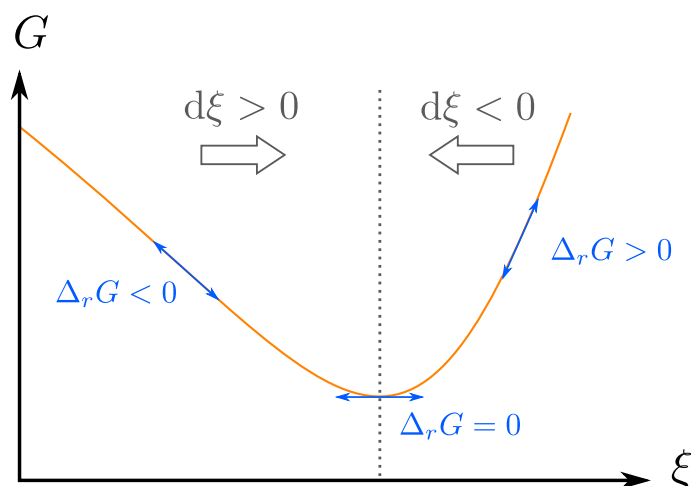


FIGURE 1 – Représentation du potentiel en fonction de l'avancement : le système évolue vers l'état qui minimise le potentiel.

3 Evolution spontanée et condition d'équilibre

3.1 Evolution spontanée

On se place dans le cadre précédent :

- cas d'une réaction isobare isotherme : $dG = \Delta_r G d\xi$,
- cas d'une réaction spontanée : $dG \leq 0$

De $dG \leq 0$ pour une évolution spontanée, on trouve une relation sur l'avancement sous la forme :

$$\Delta_r G d\xi \leq 0 \quad (11)$$

On a alors :

- $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$ sens direct
- $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$ sens indirect
- $\Delta_r G = 0$, on est dans une situation intermédiaire où le système n'a pas d'avantage thermodynamique à évoluer. C'est un état d'équilibre.

Transition

On progresse. On a maintenant un lien entre grandeur thermodynamique et sens de l'avancement. Mais $\Delta_r G$ n'est pas encore assez pratique. On n'a pas une base de données de l'enthalpie libre de réaction pour toutes les réactions chimiques à toutes proportions initiales, pressions, températures et à tout avancement.

3.2 Existence d'un équilibre

Définition

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.

Attention

La notion de rupture d'équilibre n'est pas au programme.

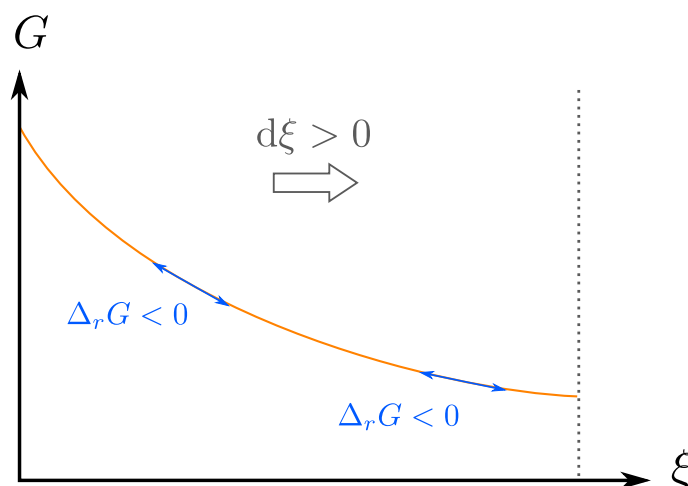


FIGURE 2 – Cas d’une rupture d’équilibre : l’état d’équilibre n’existe pas et la réaction est totale

Transition

comment relier cette condition aux conditions vues en première année sur le quotient réactionnel et la constante d’équilibre ?

3.3 Lien entre $\Delta_r G$ et Q_r

On a la relation :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (12)$$

avec ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique.

Par ailleurs, utilisons une propriété des potentiels chimiques valable sous des hypothèses raisonnables (gaz parfaits, phases condensées incompressibles, mélanges idéaux, solutions infiniment diluées...). On a la propriété suivante pour un potentiel chimique :

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (13)$$

avec $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique à la pression standard de 1 bar qui est tabulé pour une température T connue. Cette décomposition est très pratique car

- le premier terme est un potentiel chimique standard, donc il est tabulé,
- le second terme ne dépend que de la température et de l’activité du constituant, i.e. des grandeurs mesurables par l’expérimentateur.

On rappelle les activités des constituants en fonction de leur état.

On remplace dans l’expression de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (14)$$

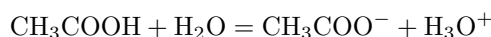
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \quad (15)$$

où on définit l’enthalpie libre standard de réaction

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

et où on reconnaît l’expression du quotient réactionnel Q_r .

Exemple de l’acide acétique :



et le quotient réactionnel

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

D'après ce qui a été vu en première année, à l'équilibre, on a la relation : $Q_r = K^\circ$, et on vient de voir que $\Delta_r G = 0$, d'où

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

. On retrouve les critères que l'on a pu voir en première année, les prévisions de la thermodynamique vont bien dans le même sens.

Le critère d'évolution spontanée devient :

- $\Delta_r G < 0$ $Q_r < \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right)$ sens direct
- $\Delta_r G > 0$ $Q_r > \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right)$ sens indirect
- $\Delta_r G = 0$ équilibre

Définition

constante d'équilibre :

$$K^\circ(T) \equiv \exp\left\{\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right\} \quad (16)$$

Transition

A partir des principes thermodynamiques, on a justifié le critère d'évolution qui avait été admis jusque là. Mais ce formalisme ne s'arrête pas là. On a maintenant de quoi comprendre l'influence des différents paramètres sur la position de l'équilibre.

3.4 Détermination de K°

[2] p.76

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

On rappelle que $G = H - TS$, en dérivant par rapport à l'avancement (en appliquant l'opérateur de Lewis, mais le terme n'est pas au programme), on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} - \left[\frac{\partial(TS)}{\partial \xi}\right]_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

De la même manière que nous avons pu définir l'enthalpie et l'enthalpie libre de réaction, on peut également définir l'entropie de réaction telle que

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

qui donne :

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

avec $S_{m,i}$ l'entropie molaire de mélange.

On peut donc remplacer dans les expressions précédentes :

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

, en particulier pour la réaction à la pression standard P° :

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

, avec T en Kelvin évidemment.

On rappelle les unités de l'enthalpie et l'entropie de réaction et on donne des ordres de grandeurs.

Les tables à 25 degrés permettent de calculer l'enthalpie et l'entropie de réaction à T fixée.

Approximation d'Ellingham

On se place alors dans ce que l'on appelle **l'approximation d'Ellingham** : l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont supposées indépendantes de la température, en **l'absence de changement d'état**.

composé	$\Delta_f H^0(298\text{ K}) \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S_m^0(298\text{ K}) \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{H}_{2(\text{gaz})}$		130,46
$\text{O}_{2(\text{gaz})}$		204,82
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$	-285,58	69,87

Données (298 K)	$\text{Ni}_{(\text{s})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{l})}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	0	-111	-632
$S_m^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	30	198	320

Exemple : On prend l'exemple introductif. On utilise la loi de Hess pour calculer l'entropie et l'enthalpie de réaction puis l'enthalpie libre de réaction. Puis on trouve la constante.

Transition

Dans les exercices, on a souvent pour objectifs de déterminer la constante d'équilibre à l'aide des grandeurs thermodynamiques. Je vous propose dans la suite d'extraire de l'exemple introductif les grandeurs thermodynamiques à partir de la constante d'équilibre également obtenue expérimentalement.

4 Déterminations expérimentales

4.1 Grandeurs de réaction

Expérimentalement on trouve l'entropie (ordonnée à l'origine) et l'enthalpie (pente) de la dissolution de l'acide benzoïque. (avec incertitudes !)

4.2 Loi de Van't Hoff

En dérivant par rapport à la température l'expression de $\frac{\Delta_r G^0}{T}$ en se plaçant dans l'approximation de Ellingham, on retrouve la loi de Van't Hoff :

Loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln (K^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Attention, cette relation est vraie même en dehors de l'approximation d'Ellingham, on pourra voir en TD, comment la retrouver sans se mettre dans cette approximation (on choisit cette manière ici pour éviter des calculs un peu long).

Cette relation sera systématiquement utilisée quand on parlera de "l'influence de la température sur la position d'équilibre". On l'utilise de la manière suivante :

- Si une réaction est endothermique (elle consomme de l'énergie thermique), alors $\Delta_r H^0 > 0$, donc $\frac{d \ln(K^0(T))}{dT} > 0$. La constante d'équilibre est plus haute à haute température qu'à basse température, donc l'équilibre se fait à un avancement plus grand à chaud qu'à froid.
- Si une réaction est exothermique (elle produit de l'énergie thermique), alors $\Delta_r H^0 < 0$, donc $\frac{d \ln(K^0(T))}{dT} < 0$. La constante d'équilibre est plus basse à haute température qu'à basse température, donc l'équilibre est atteint à un avancement plus petit à chaud qu'à froid.

Intuitivement, une réaction endothermique consomme de l'énergie thermique. La dissolution de l'acide benzoïque se fait donc plus quand il y a beaucoup d'énergie thermique à disposition, i.e à haute température.

Pour une réaction exothermique, le raisonnement est le même avec la réaction inverse.

Ainsi on peut de la loi de Van't Hoff en déduire l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température.

Pour une réaction exothermique, $\Delta_r H^0$ est positif donc $\ln K^0$ aussi, K^0 augmente avec la température.

5 Conclusion

On a vu que les systèmes évoluent dans le sens à minimiser l'enthalpie libre du système mais il existe certains systèmes qui ne peuvent pas atteindre l'équilibre : exemple si on dissout pas suffisamment de solide dans de l'eau, on a l'espèce solvatée mais elle n'est pas en équilibre avec le solide ; on a des réactions entre solides où la constante d'équilibre a une certaine valeur et le quotient réactionnel est également une constante par exemple parce que tous les réactifs et les produits sont des solides (activité égale à 1), exemple chalcane. On a vu 2^e principe $\Rightarrow$ prévision de l'évolution spontanée d'un système chimique. Il y a d'autres facteurs sur lesquels on peut jouer autre que la température : pression et quantités de matière qui vont plutôt changer le quotient de réaction.

6 Questions

- quelles sont les difficultés pour les élèves ? raisonnement théorique nécessaire avant l'expérience, on peut facilement comprendre que l'on essaie d'avoir une grandeur dont on peut contrôler les variables (P,T)
- Choix de repartir dU pour aller jusqu'à dG ? Autre possibilité ? C'est un choix qui apparaît dans des livres parce que la base c'est le premier principe et qu'il parle de l'énergie interne et pas de l'enthalpie libre.
-
- Leçon sur le premier principe : est-ce qu'on voit l'entropie dedans ? On l'aurait fait en physique. Ce qui change ici c'est ce qu'on en fait. i.e l'adapter au cas des réactions chimiques.
- À quoi sert un plan à un élève ? Mieux comprendre les notions et l'agencement logique des idées. Ça aide à mémoriser les choses. Ici "expérience" et "interprétation" c'est pas dingue : genre décrire dans quoi ça s'inscrit : "application à la mesure de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau"
- Ici on part de l'expérience pour partir de la théorie. Pourquoi dans ce sens ? Expérience vers théorie est assez immédiate. Ça peut être bien de partir de constatations expérimentales pour comprendre comment on peut modéliser ça.
- est-ce que c'est comme ça que la science se construit ? Physique et chimie partent de constatations expérimentales pour construire une théorie qui les explique. Bien sûr, la théorie développée peut dépasser les constatations pour devenir prédictif.
- différence entre modélisation et théorie ? Théorie méca Q donne un cadre dans lequel on peut modéliser des comportements expérimentaux.
- Quatre notions jugées importantes sur la thermo - notamment la notion de système. Comment la faire apparaître ici ? On a déjà vu ça dans l'étude du premier principe. Ici : on peut dire que le système c'est le bécher et les espèces chimiques qu'il contient.
- Cinétique en MPSI ? Oui il y en a, même au lycée pour des transformations du premier ordre.
- **Valeurs de la république** : Un élève conteste le fait que l'on ait marché sur la lune, que faire ? Face à un tel élève, on peut l'encourager à avoir une démarche **scientifique** : s'interroger aux éléments pour et contre cet avis et dans leur contexte, notamment vis à vis des sources.
- influence du solvant sur la système
- comment on corrige l'activité quand c'est pas la concentration ? Debye Hückel.
- est-ce que la phénolphtaléine est dangereux ?
- est-ce que l'on peut avoir $dG > 0$? oui mais le système est forcé dans ce cas
- commenter vos gestes expérimentaux
- incertitudes de l'expérience
- indication "5s" sur une pipette ? Effet de l'inclinaison de l'ermenmeyer par rapport à la pipette ?
- Ajout rapide au début, quels critères ? On a une idée de ce qu'on veut obtenir. Donc pas besoin d'aller trop loin.
- Pourquoi est-ce qu'il n'y a pas d'entropie créée dans ... parce qu'on se place implicitement dans le cadre d'une réaction réversible.

- Télémétrie pour la lune, ça peut peut-être une preuve.
- Modélisation - Théorie : la modélisation se trouve à l'interface entre la vie réelle et théorie. Dans les programmes, on a beaucoup la notion de de démarche déductive. Même si dans les faits, la science ne s'est pas tant construire comme ça.
- rajouter la notion de **système** : le dire explicitement ce qu'est le système d'étude.
- il faut un résultat et une incertitude.
- pour le trait de jauge en bas, on place le bécher à 45° .
- Expérience à température ambiante : on filtre avant pour ne pas avoir à trop s'embêter.