

CPGE NP/PSI

Bellefleur, 2

• Porteur de Matière

Pré requis : 1^{er} principe Thermochimie
constantes d'équilibre
Potentiel chimique
A/B
Etat standard

Introduction : Jusqu'à présent, nous avons utilisé la thermodynamique du premier principe pour décrire la conservation de l'énergie lors de réactions totales mais celui-ci n'est pas suffisant pour décrire l'équilibre ou l'évolution d'un système. En effet, un système à l'équilibre est un système dont les grandeurs macroscopiques (P, T , composition) n'évoluent pas. Au niveau microscopique, la réaction chimique entre les réactifs et les produits a toujours lieu dans les deux sens mais la composition globale n'en est pas affectée.

But : décrire le comportement des systèmes à l'équilibre au point de l'équilibre.

I/ Critère d'évolution / équilibre chimique

1.1 Application du second principe

Rappel : le 1^{er} principe de la thermo en chimie nous avait donné

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$= -PdV + T\delta S_e$$

$$dU = -PdV + TdS - T\delta S_{réaction}$$

Or $U(V, S)$ n'est pas adapté pour décrire les variables des chimistes

$$\Rightarrow \boxed{G = U + PV - TS} \text{ enthalpie libre de Gibbs}$$

$$\text{tq } \boxed{dG = VdP - SdT - T\delta S_{réaction}}$$

là $G = G(P, T, \text{composition})$ où P et T sont accouplés pour le chimiste

Ainsi, en fixant P et T , on a

$$dG = -T dS_{\text{réaction}}$$

où $T dS_{\text{réaction}}$ est un terme

d'entropie due à la réaction chimique

$\Rightarrow$ le principe

$$dS_{\text{réaction}} \begin{cases} > 0 & \text{évolution} \\ = 0 & \text{équilibre} \end{cases}$$

$\Rightarrow$

$$dG = -T dS_{\text{réaction}} \begin{cases} < 0 & \text{évolution} \\ = 0 & \text{équilibre} \end{cases}$$

critère d'évolution et d'équilibre à P et T constants et sans travail non représentatif!

G est donc un potentiel thermodynamique, il se peut qu'il existe une valeur d'équilibre minimale.

On veut maintenant relier dG aux variables propres au chemin : l'advanced.

On avait vu $H(P, S, \xi) \Rightarrow G = H - TS = G(P, T, \xi)$

comme c'est une variable d'état on peut écrire sa différentielle totale

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi$$

ou $\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi \quad \text{à } P \text{ et } T \text{ constants}$$

$dG = \Delta_r G d\xi$ où $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi}$ opération de Lewis exactement la même que celle avec $\Delta_r H$

le critère simple

$$\Delta_r G d\xi \begin{cases} < 0 & \text{évolution} \\ = 0 & \text{équilibre} \end{cases} \quad \text{ou} \quad \sum \nu_i G_{m,i} d\xi \begin{cases} < 0 & \text{évolution} \\ = 0 & \text{eq} \end{cases}$$

$\Rightarrow$ on connaît $\Rightarrow$ caractériser $\Delta_r G$.

1^{re} condition d'équilibre d'une réaction chimique.

on sait que : $G = \sum_i n_i G_{m,i}$ (Euler)

$= \sum_i n_i \mu_i$ et $\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{m,i}$

$\Rightarrow \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ avec $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i(T) + \sum_i \nu_i RT \ln a_i$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

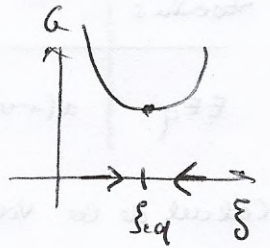
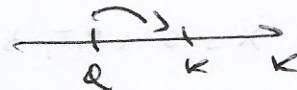
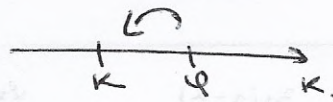
$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q} \quad \text{avec } Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

À l'équilibre : $\begin{cases} \Delta_r G = 0 \\ \text{Guldberg et Waage } Q = K^\circ \end{cases}$

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

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r G = -RT \ln \frac{Q}{K}}$$

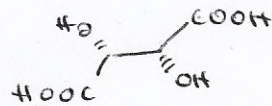
$$\begin{cases} K < Q < K \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow dS < 0 \\ K < Q = K \quad \text{équilibre} \\ K < Q < K \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow dS > 0 \end{cases}$$



Autre application : détermination d'une constante d'équilibre

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

exemple : acide tartrique



dans l'eau d'acide AH_2

$$pK_{A1} = 3,0 ; pK_{A2} = 4,4$$

calcul de $K^\circ(T)$:



$$-RT \ln K^\circ$$



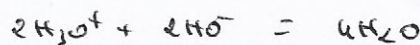
~~$$-RT \ln \left(\frac{K_{A1}}{K_e} \right)$$~~



$$-RT \ln K_{A1}$$



$$-RT \ln K_{A2}$$



$$-2RT \ln \left(\frac{1}{K_e} \right) = +2RT \ln K_e$$

linéarité de $\Delta_r G \Rightarrow -RT \ln K^\circ = -RT \ln K_{A1} - RT \ln K_{A2} + RT \ln K_e^2$

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ = \frac{K_{A1} K_{A2}}{K_e^2}} = 10^{20,6}$$

Rq: Attention, contrairement à H:

$$\begin{cases} \Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ & \text{car } \mu \text{ dépend de la pression et des activités} \\ \Delta G \neq \xi \Delta_r G & \text{car } \Delta_r G \text{ dépend de } \xi \text{ à cause de } \mu. \end{cases}$$

1.3 L'équilibre est-il toujours possible? | Allez la bouillotte!

(a) Equilibre homogène gazeux: synthèse de l'ammoniac.

	$N_2(g)$	$+ 3H_2(g)$	$= 2NH_3(g)$	Total gaz.
E.I mols	a	3a	0	
EEq	$a(1-\alpha)$	$3a(1-\alpha)$	$2\alpha a$	$2a(2-\alpha)$

Calcul de la variance: $X = 5$ (P, T, 3 P_i)

$$Y = 3 \text{ (Saltan + Guldberg et Waage + } \boxed{3P_{N_2} = P_{H_2}} \text{)}$$

$\Rightarrow \boxed{V=2}$ avec la donnée de P et de T en paramètre intensif
il peut trouver l'équilibre.

$$K^\circ = \frac{(2\alpha a)^2}{(3a(1-\alpha))^3 a(1-\alpha)} \left(\frac{2a(2-\alpha)P^\circ}{P} \right)^2$$

$$\boxed{K^\circ = \frac{16}{27} \frac{(2-\alpha)^2 \alpha^2}{(1-\alpha)^4} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2}$$

en posant $\begin{cases} P = 300 \text{ bar} \\ T = 450^\circ \text{C} = 723,15 \text{ K} \\ a = 1 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \Delta_r G^\circ(723 \text{ K}) =$

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ(1) = -93 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r S^\circ(1) = -198 \text{ J/mol.K} \end{cases}$$

Exercice: ① calculer $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ ($\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$) ($\Delta_r G^\circ = 52,2 \text{ kJ/mol}$)
 $= 1,7 \times 10^{-4}$
 ② en déduire $\alpha = 0,59$

Conclusion: ici, on a toujours une solution pour α

$\Rightarrow$ l'équilibre est toujours possible

à condition de bien choisir P et T

pp Chen

② Equilibre hétérogène de variance 1 :

	calcaire	chaux	
	$\text{CaCO}_3(s)$	$\text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$	Total gg.
EI	a	b	c
EEq	$a - \xi$	$b + \xi$	$c + \xi$

Variance :

$$X = 2 (P, T)$$

$$Y = 1 (\text{Caldesq. et Wragg})$$

$$\boxed{V=1} \quad 1 \text{ seul paramètre p.r. l'équilibre}$$

venir avec un état initial, on n'aurait pas
stoechiométrique $\rightarrow$ on a vu de relation
supplémentaire car il
faut un lieu de renf

$$\boxed{K^0(T) = \frac{P}{P^0}} \quad \text{indépendant de l'avancement !}$$

$\Rightarrow K^0$ est indépendant de l'avancement

On peut donc avoir multiple d'équilibre si

$\rightarrow$ l'opérateur choisit P et T

$\rightarrow$ la position d'un état

La transformation sera totale, on aura tout consommé, mais on n'aura pas atteint un
équilibre.

③

Expérience avec les complexes de cuivre : Barlou - de Buzès p 69-71

5 tubes à essai
+
1 mélange eau/glace
+ Flerbe cam
2 tubes

* 1^{er} tube : dissoudre 1g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20 mL d'une
solution saturée de chlorure de sodium. La solution prend une teinte $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

* 2^{ème} tube : dissoudre 1g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 20 mL d'eau distillée
la solution est bleue $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

* Dans 3^{ème} tube à essai : mélanger les solutions et mettre les tests dans 1 tube à essai
ou plonger 1 tube dans la glace $\rightarrow$ bleu
l'eau bouillante $\rightarrow$ vert.

$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ = tétra chloro cuivre (II)

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = hexa aqua cuivre (II)

On a à chaque fois un équilibre MAIS, il a été de face.

II/ changer l'état d'équilibre

2.1 Changer la température

En modifiant la température, on va changer la ~~température~~ valeur de $K^o(T)$.

$$\boxed{\frac{d \ln K^o(T)}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}} \quad (\text{loi de Van't Hoff})$$

à insérer dans programme: Gibbs Helmholtz: $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = - \frac{\Delta H^o}{T^2}$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dT} (R \ln K^o) = \frac{\Delta H^o}{T^2} \quad \text{qfd.}$$

Explication: on suppose que seule la température est modifiée.

• Au départ: on est à l'équilibre $Q_r = K^o(T)$

prenons $\Delta H^o > 0$ (i.e. endothermique)

$\Rightarrow \ln K^o(T)$ est croissant avec T

$\Rightarrow K^o(T)$ ————— car $\ln$ est fonction continue croissante

• On élève la température $\Rightarrow K^o(T)$ augmente et Q_r est non modifiée

$\Rightarrow Q_r < K^o(T)$

$\Rightarrow$ évaluation dans le sens direct, i.e. celui endothermique.

C'est une loi modératrice! Si on élève la température, le système s'y oppose en évoluant dans le sens endothermique "il absorbe la chaleur".

Rq: même raisonnement avec $\Delta H^o(T) < 0$

$\Delta H^o = 0 \Rightarrow T$ n'est pas facteur d'équilibre

Réaction sur l'expérience: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CrCl}_4]^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$

réaction endothermique, $\Delta H^o =$

$\Rightarrow$ augmenter $T \Rightarrow [\text{CrCl}_4]^{2-}$ prédomine

2.2 Changer la pression

(7)

On suppose les autres facteurs inchangés



À l'équilibre : $K^o(T) = Q = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x_{\text{NO}_2}^2} \frac{P^o}{P_{\text{tot}}}$

augmenter $P \Rightarrow$ une diminution de Q (et non de K)

$K^o(T)$ est non modifiée !

$$\Rightarrow Q < K^o$$

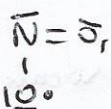
$\Rightarrow$ évolution dans le sens direct, i.e. dans le sens d'une diminution

des q'tés en phase gazeuse.

Loi de Le Chatelier : si on élève la pression, le système va s'opposer en diminuant le gaz donc en évoluant dans le sens d'une diminution de q'té de gaz.

Expérience $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$

NO_2 ~~incolor~~ coloré
 N_2O_4 incolore



vide

(NO_2 : gaz acide polluant)
précurseur d'acide nitrique.

(N_2O_4 : utilisé en astronautique comme carburant)

Exemple :

$\text{N}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(l)$ (dissous dans le sang) plongée sous-marine

1) On descend $\Rightarrow P \uparrow \Rightarrow$ évolution non direct $\Rightarrow$ effet d'isère

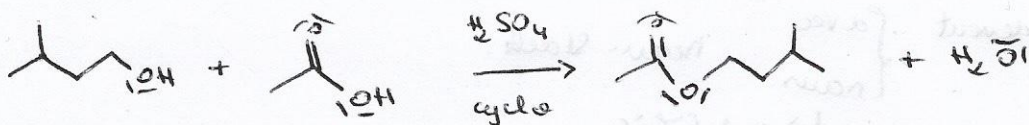
2) On remonte $\Rightarrow P \downarrow \Rightarrow$ indirect $\Rightarrow$ bloque la circulation du sang

il faut faire des paliers.

2.3 Changer la composition du système

Pour ajouter / retirer d'un réactif ou produit.

Expérience estérification eau-stark



3-méthylbutanol

acide éthanóïque

éthanate d'isoamyle

(ou éthanate de 3-méthylbutyle)

(arôme de banane)

et phénomène d'alcure des abeilles

permet au volume du système de ne pas être modifié lors du reflux.

ballon de 100 mL

- 11,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol (0,1 mol)
- 6,0 mL d'acide éthanoïque (0,3 mol)
- 15 mL de cyclohexane

équimolaire pour ne pas être dans le cas d'un excès de réactif.

3 mL acide sulfurique concentré goutte à goutte + agitation.

- mettre à reflux pendant 45 minutes à 130°C .
- On peut faire un bain d'huile si on est malade
- On peut calorigérer.

L> pour ne pas avoir de forte concentration locale d'acide qui déshydraterait l'alcool.

- On attend que le volume d'eau dans le Dean-Stark soit stable.

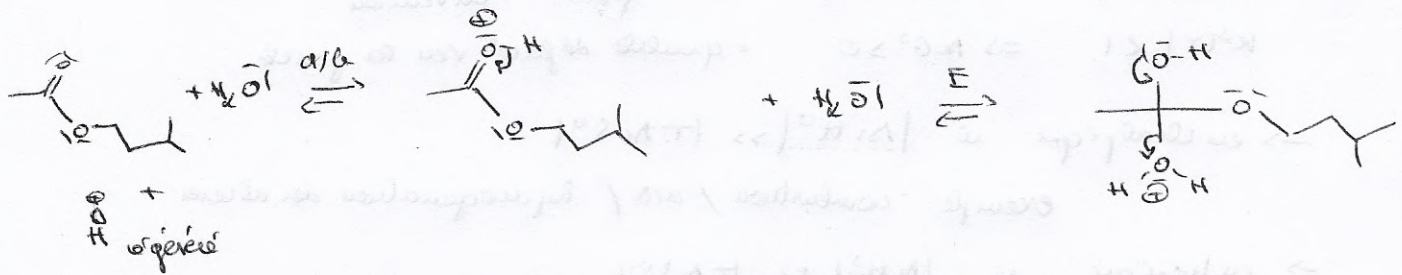
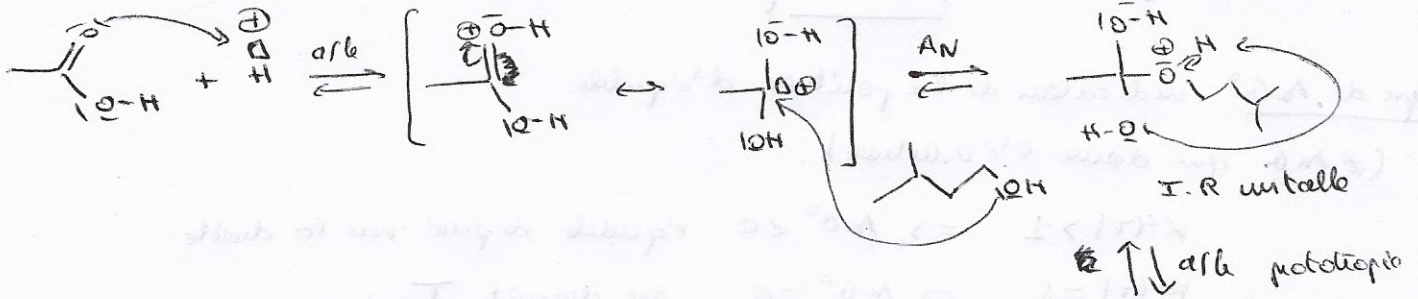
On mesure le volume d'eau

On attend : 1,8 mL soit 0,1 mol, mais on va certainement avoir 2 mL car la phase aqueuse contient un peu d'alcool et d'acide carbonique.

- Verser le mélange dans une ampoule à décanter et laver la phase orga avec 20 mL d'eau distillée.
- Récepter la phase orga dans Erlenmeyer + 20 mL de NaHCO_3 (attention CO_2 qui)
- Séparer les phases avec l'ampoule à décanter.
- Sécher la phase orga avec $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Büchner
- Évaporateur rotatif
- Calcul du rendement { avec Dean-Stark.
dans
L> $\eta = 67\%$.

Rq sur la manip

• Réaction :



- Choix solvant/cyclotétrae :
 - pas d'émulsion avec l'eau
 - moins denses que l'eau
 - Réaction à 70°C

• Comment séparer l'eau sans Dean-Stark ? Tamis moléculaire (Biller)

Réaction sur la leçon :

$$Q = \frac{n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{ester})}{n(\text{acide}) \cdot n(\text{alcool})}$$

• Au départ : $Q = K$.

• Puis, à l'équilibre ? Non mais P et T n'ont pas d'influence sur $Q \Rightarrow P \equiv$ pression en bars gage

$$T \equiv \text{K}^\circ \pm 0 \text{ kT/mol}$$

en fait $\text{K}^\circ \pm 4 \text{ kT/mol}$.

On enlève $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow Q$ diminue à K fixé
 $\Rightarrow$ équilibre se déplace

Rq : Il n'y a pas de loi générale sur l'ajout/séparation d'un réactif ou produit.

Conclusion optimisation d'un procédé chimique.

Affinité chimique

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

concept général tq $\boxed{\Delta G \geq 0}$

Signe de ΔG° : indicateur de la position d'équilibre

($\neq \Delta G$ qui donne l'évolution).

$K^\circ(T) > 1 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0$ équilibre déplacé vers la droite

$K^\circ(T) = 1 \Rightarrow \Delta G^\circ = 0$ en équilibre à l'inverse

$K^\circ(T) < 1 \Rightarrow \Delta G^\circ > 0$ équilibre déplacé vers la gauche.

Contrôles

→ en calorimétrie si $|\Delta_r H^\circ| \gg |\Delta_r S^\circ|$

exemple: combustion / ara / hydrogénation des alcènes

→ en entropie si $|\Delta_r H^\circ| \ll |\Delta_r S^\circ|$

exemple: EDTA / acétalaldéhyde

Vocabulaire

$\Delta G > 0$ exergonique

$\Delta G < 0$ endergonique

Calcul de l'activité : modèle de Debye-Hückel.