
ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Niveau

CPGE (MP ou PSI) les programmes sont sensiblement les mêmes dans les deux

Bibliographie

—

pré-requis

- Fonctions d'état U et H et différentielle des fonctions d'état (physique)
- Constante d'équilibre thermodynamique, quotient réactionnel (première année)
- Equation-bilan, tableau d'avancement, nombres stoechiométriques arithmétiques
- Grandeurs de réaction, grandeurs standard de réaction, enthalpie (standard) de réaction, entropie (standard) de réaction
- Approximation d'Ellingham

Expériences

- Évolution de la constante de solubilité de AgCl avec la température ou entropimètre à bulle :)

Table des matières

1	Application du second principe de la thermodynamique	3
1.1	Enoncé du second principe	3
1.2	Enthalpie libre	3
1.3	Critère d'évolution	4
2	Equilibre chimique	4
2.1	Potentiel chimique	4
2.2	Expression du potentiel chimique	5
2.3	Relation de Guldberg et Waage	6
3	Facteur de déplacement d'équilibre	6
3.1	Température	6
3.2	Pression	7
3.3	Concentration	7

Introduction

Le but de cette leçon est qu'en sortant un élève soit capable :

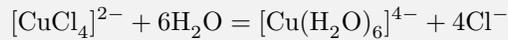
- De déterminer si le système étudié est à l'équilibre ou non
- Dans quel sens évolue le système ?
- L'état final est il un état d'équilibre ?
- Quelle est la composition finale du système ?

8.2 Application du second principe à la transformation chimique	
<p>Potentiel thermodynamique ; enthalpie libre d'un système.</p> <p>Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique.</p>	<p>Justifier que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.</p> <p>Citer l'expression de la différentielle de G ; distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.</p> <p>Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction G et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.</p> <p>Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.</p>
<p>Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction.</p> <p>Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r; évolution d'un système chimique.</p> <p>Entropie molaire standard absolue.</p> <p>Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.</p>	<p>Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées.</p> <p>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.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.</p> <p>Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.</p>
<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff.</p> <p>Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r.</p> <p>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.</p> <p>Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K°.</p> <p>Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque.</p> <p>Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la composition chimique d'un 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.</p> <p>Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</p>
<p>Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - par modification de la valeur de K°; - par modification de la valeur du quotient réactionnel. 	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique.</p> <p>Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

FIGURE 1 – Programme de MP

Il y a un exemple introductif qui a l'air stylé : la complexation du cuivre : cette vidéo.

Complexation du cuivre (Porteur de Buchère page 66) : On s'intéresse à deux complexes du cuivre : le tétrachloro cuivre (II) qui est de couleur jaune, et le hexahydrocuivre (II) qui est bleu. L'équation de réaction est :



En fonction de si on rajoute de l'eau pure ou de l'acide chlorhydrique, le mélange réactionnelle change de couleur.

On a déjà tiré les conséquences du premier principe appliqué à la réaction chimique, et mis en évidence des échanges des énergies. Aujourd'hui, on va appliquer le second principe de la thermodynamique à la réaction chimique. En physique, on a vu que le second principe était lié à l'évolution d'un système : il prévoit l'évolution vers l'équilibre des températures, par exemple. En chimie, il va permettre de prédire le sens d'évolution des réactions.

1 Application du second principe de la thermodynamique

1.1 Enoncé du second principe

Afin de rendre compte de l'évolution spontanée d'un système, on postule l'existence d'une fonction d'état appelée entropie, notée S , telle que pour un système isolé :

- Lors d'une transformation réversible, $S_f - S_i = 0$
- Lors d'une transformation irréversible, $S_f - S_i > 0$

Pour un système non isolé, on postule qu'un échange d'entropie est possible sous forme d'échange de chaleur avec l'extérieur : $dS_{ch} = \frac{\delta Q}{T}$.

La différentielle de l'entropie s'écrit alors :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{cre}$$

Inégalité de Clausius :

Lors d'une transformation réversible d'un système fermé, $\delta Q - TdS = 0$. Lors d'une transformation irréversible d'un même système, $\delta Q - TdS < 0$

C'est l'inégalité de (Carnot)- Clausius.

1.2 Enthalpie libre

Définition :

$$G = H - TS$$

Différentielle de G :

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) \\ &= \delta Q + VdP + \underbrace{\delta W'}_{\text{Travail utile}} - TdS - SdT \end{aligned}$$

En chimie, on est le plus souvent à (T, P) fixées. Pour commencer, on se place dans le cadre $\delta W' = 0$. Dans ce cas,

$$dG = \delta Q - TdS$$

- A l'équilibre, une réaction a simultanément lieu dans les 2 sens : on dit qu'elle est réversible. On est dans le cas d'égalité de Clausius : $dG = 0$
- Lors d'une évolution spontanée, donc irréversible, $dG < 0$ d'après l'inégalité de Clausius. Ainsi, G diminue jusqu'à l'équilibre.

De même que l'entropie ou l'enthalpie de réaction, on définit l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi}_{P,T}$$

Pour décrire un système siège d'une réaction chimique, les variables adéquates sont (P, T, ξ) . On écrit alors :

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

En comparant les 2 écritures de la différentielle, on aboutit à :

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

Lien avec les grandeurs thermodynamiques :

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

1.3 Critère d'évolution

Pour une réaction à (T, P) constantes, $dG = \Delta_r G d\xi$. On en déduit :

- Si $\Delta_r G = 0$, $dG = 0$: on est à l'équilibre.
- Si $\Delta_r G \neq 0$, $dG \neq 0$.

On a vu auparavant que le critère d'évolution, donné par le second principe, était $dG < 0$. On en déduit :

- Si $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$: la réaction a lieu dans le sens direct.
- Si $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$: la réaction a lieu dans le sens indirect.

Interprétation graphique :

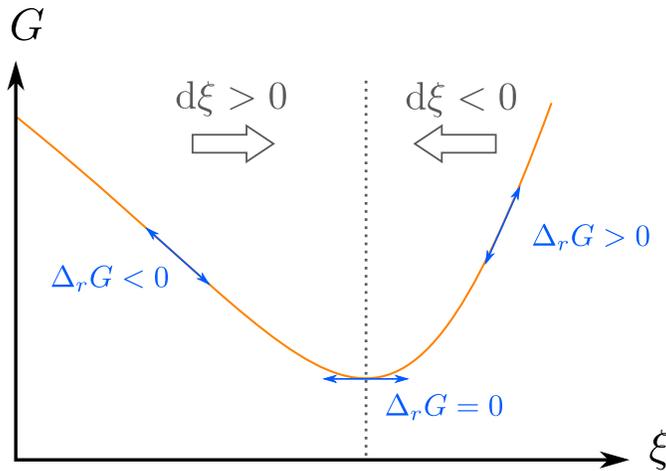


FIGURE 2 – Equilibre (leçon des éléments)

Si l'avancement ne peut pas grandir plus (si l'un des réactifs est en défaut), on n'est pas forcément à l'équilibre. Un cas simple pour illustrer ceci est quand on dissout du sel dans l'eau. A la fin il n'y a plus de cristaux de sels. Un des réactif à donc disparu. (Attention je crois que la notion de brisure d'équilibre n'est pas explicitement au programme)

2 Equilibre chimique

2.1 Potentiel chimique

Le potentiel chimique est utilisé afin de décrire un système chimique de constituants A_i dont les quantités de matière n_i varient. Les variables adéquates pour décrire le système sont alors (P, T, n_i) . Comme G est une fonction d'état,

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i \\ &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

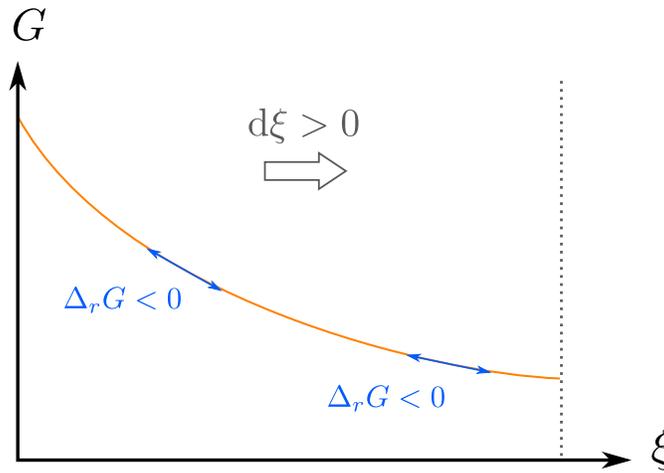


FIGURE 3 – Rupture d'Equilibre (lecon des éléments)

μ_i est appelé potentiel chimique de A_i . Il traduit la variation d'énergie du système lors de la variation de la quantité de matière de A_i .

Relation d'Euler : On admet la relation suivante :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Lien avec l'enthalpie libre standard : On peut relier quantités de matière et avancement :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \implies dn_i = \nu_i d\xi$$

où ν_i est le coefficient stoechiométrique de l'espèce considérée dans la réaction. Il vient :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$$

On identifie alors :

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

2.2 Expression du potentiel chimique

On exprime le potentiel chimique d'une espèce en fonction de son activité :

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

$\mu_i(T) (= \mu_i(T, P^\circ))$ est appelé potentiel chimique standard.

On en déduit :

Nature du corps	Expression de l'activité
Gaz parfait	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$
Phase condensée pure	$a_i = 1$
Solvant	$a_i = 1$
Soluté très dilué	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$
Constituant d'un mélange concentré (en phase condensé)	$a_i = x_i$

TABLE 1 – Tableau récapitulatif des activités chimiques.

2.3 Relation de Guldberg et Waage

On a une expression de $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques du milieu. On va essayer de voir ce que le critère d'équilibre implique sur les potentiels chimiques.

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)\end{aligned}$$

On note naturellement : $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$. La relation ci-dessus est appelée loi d'actin des masses, ou relation de Guldberg et Waage.

On a vu en première année : $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$. Alors

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

Condition d'équilibre : On en déduit la condition suivante d'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{eq} = 0 \Leftrightarrow \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \equiv K(T)$$

$K(T)$ est la constante de réaction. On retrouve le critère d'équilibre et d'évolution donné en première année. On peut aussi justifier qu'on multiplie entre elles les constantes des réactions qu'on additionne.

Toutes ces données nous permettent de mieux cerner les facteurs influençant l'équilibre d'une réaction :

3 Facteur de déplacement d'équilibre

3.1 Température

On s'intéresse en premier lieu à la température : Loi de Van't Hoff :

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

On la démontre en dérivant la condition d'équilibre par rapport à la température.

Détermination du K_s de AgCl en fonction de la température. Fascicule de TP et protocole détaillé dans le leçon détermination d'une constante de réaction

Par ailleurs, on a vu que le signe de $\Delta_r G$ était ce qui dictait le sens d'évolution. Or, dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. Lorsque $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont de signes opposés, il est possible d'inverser le caractère favorable ou non d'une réaction en faisant varier la température.

Application : calcul de constante thermodynamique

On connaît $K(T_1)$, on en déduit $K(T_2)$ grâce à la loi de Van't Hoff :

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

D'où

$$\ln K(T_1) - \ln K(T_2) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

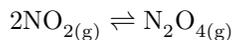
car dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de la température.

3.2 Pression

On a vu : $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$ ne dépend que de la température. Néanmoins, la pression reste un facteur d'influence en présence de gaz.

Equilibre entre peroxyde d'azote et dioxyde d'azote :

On considère l'équilibre suivant :



La constante réactionnelle s'écrit, à l'équilibre :

$$K(T) = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}/P^\circ}{(P_{\text{NO}_2}/P^\circ)^2}$$

or, d'après la loi de Raoult, pour les gaz parfaits, $P_i = x_i P_{tot}$, donc :

$$K(T) = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{(x_{\text{NO}_2})^2 P_{tot}}$$

$K(T)$ est constante de la pression : néanmoins, une augmentation de pression pour ce système implique une variation des titres gazeux. Illustration en vidéo : [lien cliquable](#).

Autre exemple : synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$

De manière générale, lors d'une augmentation de pression, le système évolue de manière à réduire le nombre de gaz.

3.3 Concentration

Bon ben c'est pareil mais en concentration... Vous l'avez déjà vu en sup.

Résultat général : principe de Le Châtelier : Lors d'une variation continue de ses paramètres intensifs, un système réagit en s'opposant à la variation imposée.

- Cas des gaz : on augmente la pression, le nombre de gaz diminue, ce qui tend à réduire la pression.
- Cas des solutions : on augmente la concentration d'un des réactifs, l'équilibre se déplace dans le sens de la consommation de ce réactif.
- Influence de la température : lors d'une augmentation de température, le système réagit en se déplaçant dans le sens endothermique, qui consomme de l'énergie et contribue à faire baisser la température.

Conclusion

On a parlé d'équilibre et d'évolution. Attention, dire qu'une réaction est thermodynamiquement favorisée n'implique pas que la réaction se fait nécessairement : il peut y avoir un blocage cinétique (exemple : une solution acidifiée de permanganate n'est pas thermodynamiquement stable mais se conserve quelques jours. On parle de métastabilité).