

LC 22 – Évolution et équilibre chimique

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE MP

Bibliographie

✍ ,

→

Prérequis

- Équilibre chimique et constante d'équilibre
- Application du premier principe à la chimie
- Potentiel chimique
- Potentiel thermodynamique

Expériences

- ✎ Détermination du pK_a de l'acide acétique par conductimétrie
- ✎ Variation de l'équilibre pour les complexes du Cobalt

Table des matières

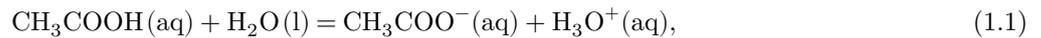
1 Critère d'évolution d'un système chimique	2
1.1 Application du second principe	2
2 Constante d'équilibre	3
2.1 Calcul de l'enthalpie de réaction avec les potentiels chimiques	3
2.2 Lien entre les grandeurs standard de réaction	3
3 Position de l'équilibre	4
3.1 Influence de la température	4
3.2 Influence de la pression	5
3.3 Loi de le Chatelier	5
4 Questions et commentaires	5
4.1 Questions	5
4.2 Commentaires	5

Introduction

Cette année en thermochimie on a utilisé le premier principe de la thermodynamique, principe de conservation pour étudier les aspects énergétiques des réactions chimiques. On va utiliser le second principe, principe d'évolution, pour étudier l'évolution des systèmes chimiques. On a vu en première année que l'évolution d'un système chimique nécessitait de comparer le quotient réactionnel Q et la constante d'équilibre $K^\circ(T)$. On va justifier ce résultat, comprendre son origine et chercher à modifier l'équilibre en fonction des besoins.

1 Critère d'évolution d'un système chimique

En chimie, en TP, les systèmes étudiés sont des systèmes thermodynamiques particuliers car les molécules peuvent réagir et la P et T sont fixés par l'atmosphère. On étudie des systèmes fermés qui échangent du travail de pression et de la chaleur avec l'atmosphère. On considère une réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$. On note ξ son avancement. Typiquement :



qu'on étudiera dans la suite.

1.1 Application du second principe

Lorsqu'on se place à T et P fixées, on utilise comme potentiel thermodynamique l'enthalpie libre $G = U - TS + PV$. En effet le premier principe permet d'écrire

$$dG = d(U - TS + PV) \quad (1.2)$$

$$= -P_{\text{ext}} dV + \delta Q - T dS - S dT + P dV + V dP \quad (1.3)$$

Or le second principe assure que :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c \geq 0 \quad (1.4)$$

avec $\delta S_c \geq 0$, l'entropie créée. Sachant que $P = P_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$ on a alors :

$$dG = -T \delta S_c \leq 0 \quad (1.5)$$

G est une fonction de $(T, P, \{n_i\})$. On peut écrire la différentielle de G :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.6)$$

À T et P constante, $dG = \sum_i \mu_i dn_i$. Mais les quantités de matières ne sont pas indépendantes car régies par notre réaction. Ainsi $\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$ donc $dn_i = \nu_i d\xi$. On a donc

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi, \quad (1.7)$$

On a défini l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.8)$$

La condition d'évolution s'écrit alors

$$\Delta_r G d\xi \leq 0 \quad (1.9)$$

- Si $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$ l'évolution se fait dans le sens direct.
- Si $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$, l'évolution se fait dans le sens indirect.
- Si $\Delta_r G = 0$, on est à l'équilibre, $d\xi = 0$.

Dans $\Delta_r G$ interviennent les potentiels chimiques, qui vont nous permettre de relier cette grandeur au quotient de réaction et constante d'équilibre comme vu précédemment.

2 Constante d'équilibre

2.1 Calcul de l'enthalpie de réaction avec les potentiels chimiques

On a vu que le potentiel chimique de l'espèce i fait intervenir l'activité a_i de l'espèce par

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \quad (2.1)$$

le fait référence à l'état standard de référence du constituant, donc à la pression $P^\circ = 10^5$ Pa.

On rappelle que

- Pour un solide ou un liquide, $a_i = 1$,
- Pour une espèce en solution suffisamment diluée $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$
- Pour un gaz, $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

On réinjecte ça dans l'expression de $\Delta_r G$:

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

On a introduit $\Delta_r G^\circ$ l'enthalpie libre standard de réaction et on a retrouvé Q le quotient réactionnel.

Pour notre exemple de l'acide acétique, $Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^\circ}$.

On définit alors K° par $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ de façon à retrouver, par $\Delta_r G = 0$, la loi d'action de masse $Q_{\text{eq}} = K^\circ$.

On arrive à $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$

Les conditions d'évolution qu'on a vu se réécrivent en fonction de Q comme en première année.

2.2 Lien entre les grandeurs standard de réaction

Lors de l'étude du premier principe on a défini l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Les grandeurs standards sont reliées entre elles, en effet la relation $G = H - TS$ devient $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. Ainsi on peut calculer les constantes thermodynamiques K° à partir des tables thermodynamiques.

Une autre relation importante est la loi de Van't Hoff qui exprime la dépendance de K° avec la température :

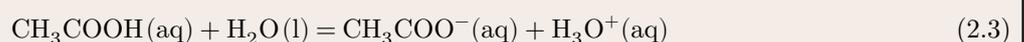
$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (2.2)$$

Même dans l'approximation d'Ellingham que l'on a vu, K° et $\Delta_r G^\circ$ restent des fonctions de T !

Illustrons la loi d'action de masse par la mesure d'une constante de réaction :

Mesure du pK_a de l'acide éthanóïque

  On va étudier la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau :



La concentration initiale en acide éthanoïque est C . On définit le taux de dissociation de l'acide comme :

$$\alpha = \frac{C - [\text{CH}_3\text{COOH}(t)]}{C}; \alpha_{\text{eq}} = \frac{C - [\text{CH}_3\text{COOH}(\text{eq})]}{C} \quad (2.4)$$

On a :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^\circ} = \frac{1}{V} \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})C^\circ} \quad (2.5)$$

Ainsi plus le volume est important, plus Q sera faible et ainsi l'équilibre sera déplacé dans le sens direct. Ceci s'appelle la *loi de dilution d'Oswald* (plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié).

On peut réécrire Q en fonction de α :

$$Q = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2.6)$$

Et de même :

$$K_a = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha_{\text{eq}}^2}{1 - \alpha_{\text{eq}}} \quad (2.7)$$

On peut mesurer α_{eq} expérimentalement par conductimétrie. Pour cela on étalonne le conductimètre afin d'avoir une valeur absolue de conductivité. La loi de Kohlrausch nous donne :

$$\sigma = [\text{CH}_3\text{COO}^-]\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+]\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha_{\text{eq}} C (\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (2.8)$$

Ainsi pour chaque concentration C on peut connaître α_{eq} . On pose $R = \frac{1 - \alpha_{\text{eq}}}{\alpha_{\text{eq}}^2}$ et on a :

$$\text{p}R = \text{p}C - \text{p}K_a \quad (2.9)$$

L'ordonnée à l'origine nous donne le $\text{p}K_a$ et on vérifie également la loi de dilution.

3 Position de l'équilibre

On s'intéresse maintenant à la variation de l'équilibre en fonction des différents paramètres de contrôle.

3.1 Influence de la température

La loi de Van't Hoff va ici nous être utile :

- Si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique), alors K° augmente avec T .
- Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), alors K° décroît avec T .

On suppose que notre système est à l'équilibre à une température T_1 . Alors $Q = K^\circ(T_1)$ et $\xi = \xi_{\text{eq},1}$. On porte le système à la température $T_2 > T_1$.

- Si la réaction est endothermique, $K^\circ(T_2) > K^\circ(T_1) = Q$ donc le système évolue dans le sens direct et $\xi_{\text{eq},2} > \xi_{\text{eq},1}$. L'équilibre a été déplacé dans le sens direct (qui est le sens endothermique).
- Si la réaction est exothermique, inversement le système déplace son équilibre dans le sens indirect (qui est aussi le sens endothermique).

En conclusion, une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

Complexes de Cobalt

polys de TP de chimie

3.2 Influence de la pression

Si on fait varier la pression alors K° reste constant, par contre Q peut varier. On considère qu'on est à l'équilibre à $P = P_1$.

$$Q = \prod_{i,\text{gaz}} \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)^{\nu_i} \prod_{j,\text{autres}} a_j^{\nu_j} = \prod_{i,\text{gaz}} x_i^{\nu_i} \prod_{j,\text{autres}} a_j^{\nu_j} \left(\frac{P_1}{P^\circ}\right)^{\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i} \quad (3.1)$$

On a utilisé le fait que $P_i = x_i P^\circ$ la loi de Dalton pour un mélange de gaz parfaits, avec x_i la fraction molaire du gaz i .

On voit alors comme pour la température qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière en phase gazeuse.

3.3 Loi de le Chatelier

Ces exemples que l'on a vu se résume par une loi simple à retenir, la loi de modération de Le Chatelier :

Le déplacement d'équilibre chimique se fait dans le sens qui s'oppose aux contraintes que l'on exerce.

Le principe de le Chatelier permet de vérifier qualitativement la justesse de lourds calculs.

Conclusion

On a donc vu dans cette leçon les outils qui permettent de décrire l'évolution d'un système chimique grâce à l'utilisation de l'enthalpie libre G . On a retrouvé la loi d'action de masse et on a pu étudier la variation de l'équilibre thermodynamique selon les différents paramètres de contrôle.

Cependant, en chimie, la thermodynamique est insuffisante pour décrire des transformations chimiques, il faut prendre en compte également la cinétique. De plus d'autres contraintes s'ajoutent pour l'industrie qui souhaite optimiser ses procédés : sécurité et taille des installation, rentabilité, etc.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-