

LC n°22 : Évolution et équilibre chimique

David AMBLARD, Laurent LE

Mercredi 5 février 2020

Niveau : CPGE

Prérequis : Premier et deuxième principes de la thermodynamique

Identités thermodynamiques

Activités chimiques

Avancement, quotient réactionnel, loi de Guldberg et Waage

Titrages acide/base

Grandeurs standards de réaction

Introduction

Nous avons vu dans un cours précédent le premier principe de la thermodynamique nous permettant d'établir le bilan des échanges énergétiques entre un système d'étude et le milieu extérieur ([1]p.45), par exemple au cours d'une réaction chimique. Mais dans tous les cas, en nous servant uniquement de ce principe, le sens d'évolution réel du système étudié doit être supposé ([2]p.113).

Le second principe apporte un élément de réponse à ce problème : l'entropie d'un système isolé ne peut que croître lors d'une évolution spontanée, c'est-à-dire sans apport d'énergie extérieure.

A partir de ces deux principes, nous allons chercher à prévoir l'évolution d'un système physico-chimique et l'équilibre devant être atteint, de façon thermodynamique (on néglige tout effet cinétique ici).

Pour prédire une évolution d'un point de vue thermodynamique d'un système, on va utiliser un outil appelé potentiel thermodynamique

1 Définition d'un potentiel thermodynamique adapté

Potentiel thermodynamique

Définition : Fonction d'état ne pouvant que décroître lors d'une évolution spontanée (sans apport extérieur d'énergie) et minimale à l'équilibre. (*voir corrigé DS thermo*)

Ex : pour un système isolé, $-dS_{\text{isolé}} \leq 0$.

La néguentropie ($-S$) est un potentiel thermodynamique pour un système isolé.

Mais en chimie on a plutôt des systèmes fermés (ex : des réactifs dans un bécher), donc il nous faut un autre potentiel thermodynamique.

1.1 Cas d'une transformation isobare, isotherme et spontanée

Diapo Système Σ : Composants A_i dans un bécher (système fermé) siège d'une réaction telle que $\sum_i \nu_i A_i = 0$ avec i numérotant les composants.

On considère une évolution isotherme à la température T du laboratoire, isobare à la pression P du laboratoire et spontanée ([1] p.49 et p.119)

Premier principe à Σ : $dU = \delta W + \delta Q = -P dV + \delta Q$ (seules forces de pression travaillent)

Deuxième principe à Σ : $dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$

Donc : $dU + P dV - T dS = -T \delta S_{\text{créée}}$

On définit l'enthalpie libre : $G = U + PV - TS = H - TS$

$$dG = -T \delta S_{\text{créée}} \stackrel{\text{irrév}}{\leq} 0 \quad (1)$$

G ne peut donc que décroître et $dG = 0$ à l'équilibre thermodynamique.

G est un potentiel thermodynamique pour une transformation spontanée isobare isotherme.

Transition : Maintenant que nous avons un potentiel thermodynamique, nous allons chercher à le relier à l'évolution d'une réaction chimique.

1.2 Étude de G

Il faut relier l'enthalpie libre à des grandeurs thermodynamiques contrôlables en pratique par l'expérimentateur, pour faire le lien entre la condition d'évolution mathématique et la réaction se produisant dans le bécher.

Il faut donc définir les variables de G . Deux possibilités **Diapo**

En variable de Gibbs (T, P, n_i) (avec n_i la quantité de matière de l'espèce i) (sur diapo)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} dn_i \quad (2)$$

On définit le potentiel chimique de l'espèce i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \quad (3)$$

En variable de De Donder (T, P, ξ) (avec ξ l'avancement de la réaction) (sur diapo)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi \quad (4)$$

On définit l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} \quad (5)$$

Or $dn_i = \nu_i d\xi$, donc

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (6)$$

Transition : L'enthalpie libre de réaction et le potentiel chimique sont donc deux nouveaux outils faisant le lien entre l'enthalpie libre et l'évolution chimique de la réaction.

Nous allons maintenant chercher à reformuler ce critère d'évolution à l'aide de ces outils.

2 Critère d'évolution et d'équilibre chimique

Nous allons revenir sur l'évolution isotherme isobare spontanée en reformulant le problème à l'aide de l'enthalpie libre de réaction

2.1 Utilisation de $\Delta_r G$

Pour une transformation isotherme isobare spontanée :

$$dG = \Delta_r G d\xi \leq 0 \quad (7)$$

On obtient donc les critères suivants ([1]p.119)

Diapo

- Si $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$: évolution dans le sens direct
- Si $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$: évolution dans le sens indirect
- Si $\Delta_r G = 0$: équilibre

Transition : Nous disposons d'un critère d'évolution assez simple, à condition de déterminer l'expression de $\Delta_r G$ pour l'utiliser en pratique.

Nous allons repartir du lien existant entre les deux nouvelles grandeurs : potentiels chimiques et enthalpie libre de réaction

2.2 Expression de $\Delta_r G$

Pour chaque constituants A_i , on admet que $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ ([1] p.119) D'où :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) \quad (8)$$

On pose $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$ l'enthalpie libre standard de réaction dépendant que de T

Or $\sum_i \nu_i \ln(a_i) = \ln(\prod_i a_i^{\nu_i}) = \ln(Q_r)$ avec Q_r le quotient réactionnel.

D'où $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$

Transition : Le problème consiste maintenant à déterminer une expression de $\Delta_r G^\circ(T)$.

Pour cela nous allons examiner plus en détail la situation d'équilibre.

2.3 Constante thermodynamique d'équilibre

À l'équilibre, $\Delta_r G_{\text{éq}} = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_{r,\text{éq}}) = 0$

À l'équilibre le quotient réactionnel prend une valeur ne dépendant que de la température, donc notamment indépendante des conditions initiales comme la quantité de matière ou la pression. Cette valeur s'appelle la constante thermodynamique d'équilibre.

En notant, $K^\circ(T)$ la constante thermodynamique d'équilibre, on a $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ(T))$ et $K^\circ = \prod_i (a_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}$

$$\Delta_r G = -RT \ln\left(\frac{K^\circ(T)}{Q_r}\right) \quad (9)$$

C'est une des formules centrales de cette leçon, qui nous donne un critère d'évolution et d'équilibre assez facilement utilisable en pratique.

On résume les différents cas sur ce tableau (**Diapo**).

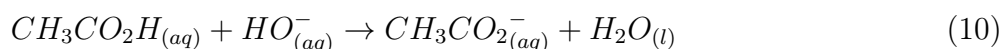
Pour l'équilibre, on retrouve la loi de Guldberg et Waage vu en première année, selon laquelle :

Lorsque l'équilibre est atteint et si tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient réactionnel est égale à une constante d'équilibre, indépendante de l'état initial et dépendant uniquement de T .

Transition : Donc pour prévoir l'évolution, il faut K° , pouvant s'obtenir à l'aide de valeurs tabulées, ou pouvant s'obtenir expérimentalement. Nous allons voir sur un exemple concret une détermination expérimentale d'une telle constante, et plus exactement la constante d'acidité via le pK_A du couple acide acétique/ion acétate

2.4 pK_A du couple acide acétique/ion acétate

On fait le titrage :



À la demi-équivalence, $pH = pK_A$

Diapo On réalise un suivi pH-métrique.

Dans la burette, on place de la soude à $0.1M$, dans le bécher de l'acide acétique à $8.5 \times 10^{-3}M$, une électrode verre et une électrode de référence. On souhaite déterminer le volume à la demi-équivalence, qui nous permettra de remonter au pK_A .

Voici la courbe faite en préparation, où je vais refaire trois mesures :

- un point de mesure avant V_{eq} . Après la mesure, si on rajoute un peu de soude, le pH augmente très lentement, on est donc sur le palier avant le saut.
- Un point dans le saut de pH. Si on rajoute un peu de Soude, on voit que le pH croît rapidement, car on est dans le saut.
- Un point après le saut. Si on rajoute un peu de soude, le pH augmente très peu, ce qui signifie qu'on est sur le palier.

Pour traiter quantitativement la manipulation, on utilise les points de la préparation.

Par la méthode des tangentes, on a V_{eq} , donc $V_{eq}/2$, qui est un volume compris entre deux points de mesures A et B. Pour le pK_A , on prend le pH moyen des points A et B, et pour l'incertitude on prend la moitié de l'intervalle entre les deux pH .

D'où :

$$pK_A = (4.49 \pm 0.06) \text{ et } pK_{A_{tab}}(25^\circ C) = 4,756 \quad (11)$$

(Température pas les mêmes, du mal à étalonner le pH-mètre), mais ordre de grandeur correct. On a vu comment déterminer assez facilement une constante d'équilibre.

Transition : On a un critère assez simple pour prédire l'évolution et l'équilibre d'un système chimique.

Mais si $Q_r > K^\circ$, la réaction chimique considérée n'est pas favorisée thermodynamiquement et donc peut intéressante en pratique.

Ou partant d'un d'équilibre, on veut pouvoir faire se continuer la réaction, pour consommer davantage de réactifs.

On cherche des moyens pour faire évoluer les deux paramètres d'intérêts, constante de réaction et quotient réactionnel, afin de nous ramener à un cas favorable ($Q_r < K^\circ$)

3 Déplacements d'équilibre

Cette partie est en fait hors sujet ici. Je la laisse pour les deux liens utiles pour une autre leçon, et aussi pour montrer ce qu'il ne faut pas faire. Des pistes pour changer ça se trouve dans la partie "Remarques" de la fin...

On peut tout d'abord chercher à modifier la constante d'équilibre, à $Q_r = \text{constante}$. K° ne dépendant que de T , il faut donc connaître son évolution en fonction de T .

3.1 Influence de la température

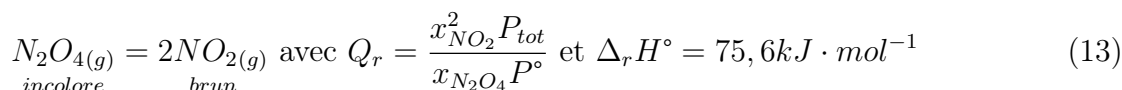
On utilise la loi de Van't Hoff : [1] p.152

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (12)$$

avec $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction

Diapo . Par croissance de la fonction logarithme népérien, cette loi donne directement le sens l'évolution de K° avec T .

Ex : équilibre entre le tétraoxyde de diazote et le dioxyde d'azote en phase gazeuse [3]



<https://www.youtube.com/watch?v=G-X9KhH52s> entre 5min45 et 6min10.

— Pour voir l'influence de T , dans une seringue fermée au bout on place du tétraoxyde de diazote et du dioxyde d'azote, qu'on thermalise dans un bécher rempli d'eau à température ambiante.

— On augmente la température à pression constante en plaçant la seringue dans un bécher rempli d'eau chaude. La pression reste la même car on laisse mobile le piston de la seringue, donc $Q_r = \text{cst}$

— la réaction étant endothermique : K° croît, réaction sens direct \rightarrow vers un nouvel équilibre.

La seringue ressort davantage brune qu'au départ, car on a produit plus de dioxyde d'azote qu'au départ.

Tampon

Transition : On a vu ici un cas où partant d'un équilibre, on se ramène à un cas de quotient réactionnel inférieur à la constante d'équilibre, en changeant la constante d'équilibre. On va maintenant essayer de changer le quotient réactionnel à constante d'équilibre fixée.

3.2 Influence de la pression

On garde le même exemple de l'équilibre entre tétraoxyde de diazote et dioxyde d'azote, le tout contenu dans une seringue fermée au bout [3]

Diapo Initialement le système est en équilibre, donc $Q_r = K^\circ$.

On augmente d'un coup la pression en comprimant le piston, mais à température et composition fixée. On a donc un nouveau quotient réactionnel supérieur à la constante d'équilibre. La réaction se fait alors dans le sens indirect pour retendre vers l'état d'équilibre.

On vérifie ça sur une vidéo

<https://www.sciencephoto.com/media/627886/view/no2-n2o4-equilibrium> jusqu'à 20sec.

On filme au ralenti une seringue contenant le tétraoxyde de diazote et le dioxyde d'azote initialement à l'équilibre. On comprime la seringue. La couleur est plus foncée, car la concentration

du dioxyde d'azote augmente rapidement, car le volume de l'enceinte a diminué. À ce stade, le système n'est pas à l'équilibre.

On arrête la compression et le système retend vers un équilibre. Le gaz s'éclaircit car la réaction se fait dans le sens d'une disparition du dioxyde d'azote, donc dans le sens indirect, comme prédit.

Pour une augmentation de pression à température constante, l'évolution a lieu dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse. (ici de formation de tétraoxyde de diazote)

Conclusion

Nous avons vu que nous pouvons prévoir le sens d'évolution thermodynamique et l'état d'équilibre d'une réaction chimique à partir d'un formalisme découlant des premier et deuxième principes de la thermodynamique. Nous avons également vu que nous pouvons changer la constante d'équilibre à l'aide de la température afin de déplacer une réaction vers un nouvel équilibre. Ce type de déplacements et d'autres utilisant d'autres paramètres comme la pression, sont utilisés dans l'industrie afin d'avoir de meilleur rendement, ce que nous pourrions voir dans une prochaine leçon sur l'optimisation d'un procédé chimique.

4 Bibliographie pour construire la leçon

Références

- [1] Pierre GRÉCIAS et Stéphane RÉDOGLIA. *PSI PSI* Le cours complet Chimie*. TecDoc. 2014.
- [2] Tristan RIBEYRE. *Chimie, un accompagnement au quotidien, Tout-en-un PC/PC**. de boeck, 2014.
- [3] Johann JÉZÉQUEL et Hélène MONIN-SOYER. *BUP n°879, p1173*. Décembre 2005.
- [4] Pierre GRÉCIAS et Stéphane RÉDOGLIA. *Chimie 1^{re} année MPSI-PTSI*. Tec Doc, 2013.

5 Autopsie de la leçon

5.1 Questions

- *D'où vient $-dS_{\text{isolé}} \leq 0$* Cela vient juste de l'application du second principe de la thermo à un système isolé.
- *Définition de spontané ?* : sans apport extérieur de travail utile
- *Comment passer de S à G ?* Par une transformée de Legendre
- *Quel est le potentiel thermodynamique adapté à une transformation monobare et monotherme ?* G^* l'enthalpie libre externe
- *S'il n'y a pas de réaction chimique, est-ce que G est une fonction intéressante ?* Sans réaction chimique, il ne se passe rien dans le cas d'une transformation isotherme et isobare ($dG = 0$)
- *Comment choisir les solutions tampons pour étalonner le pH -mètre ?* On les prend de telle sorte que la zone tampon corresponde au virage du titrage
- *Est-ce que à la demi-équivalence on a toujours $pH = pKa$?* Non, il faut avoir affaire à un acide faible, pas trop dilué.
- *Est-ce que tu connais une réaction équilibré en chimie où on essaie de "déplacer l'équilibre" ?* L'estérification où on essaie de virer l'eau avec un Dean-Stark. En fait l'équilibre

n'est pas atteint, on a toujours une réaction qui se fait puisque qu'on enlève de l'eau en permanence. (Au passage, la réaction est athermique, donc on chauffe uniquement pour des questions de cinétique).

- *Que peut-on dire de $\Delta_r G^\circ < 0$.* Ça permet de comparer K° à 1, pour savoir si on favorise plutôt les réactifs ou plutôt les produits. Via cette comparaison, on regarde le système à l'équilibre, mais la prédiction de l'évolution se fait non pas via ce critère, mais bien via le signe de $\Delta_r G$.
- *Comment s'appelle une réaction telle que $\Delta_r G < 0$* Exergonique
- *Comment s'appelle une réaction telle que $\Delta_r G > 0$* Endergonique
- *Qu'est ce qui peut expliquer qu'une réaction favorisée thermodynamiquement ne se fasse pas ?* Un blocage cinétique
- Si dans une réaction, on a $\Delta_r H^\circ < 0$ et $\Delta_r S < 0$, et qu'on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, est que la température influence la position d'équilibre ? Oui, il peut exister une température d'inversion qui peut faire changer le signe de $\Delta_r G^\circ$
- *Si on a une réaction d'oxydo-réduction, qu'est-ce qui change dans l'application du premier principe ?* Il faut rajouter un travail utile $\delta W_{ext} = Edq$ avec E la tension appliquée au système, et dq la charge transférée
- *Dans le cas d'une réaction isochore et isotherme, quel est le potentiel thermo adapté ?* Il s'agit de l'énergie libre.
- *Comment calculer μ pour un gaz parfait pur ?*
On veut montrer $\mu = \mu^\circ + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$
 $dG = -SdT + VdP + \mu dN$
 $V = \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_{T,n}$ et donc $\left.\frac{\partial V}{\partial n}\right|_{T,P} = \left.\frac{\partial}{\partial n}\left(\left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_{T,n}\right)\right|_{T,P}$.
On utilise le théorème de Schwartz et le fait que $V = \frac{nRT}{P}$
 $\left.\frac{\partial \frac{nRT}{P}}{\partial n}\right|_{T,P} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_{T,n}$
Donc en intégrant : $\mu = RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + h(T, n)$ avec h une fonction à priori quelconque.
Par le théorème d'Euler, $G = n\mu = nRT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + f(T, n)$ avec $f = n \times h$
Toujours par théorème d'Euler, $f(T, n) = n \times f(T, 1)$ et donc :
 $\mu = f(T, 1) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$ et on pose $f(T, 1) = \mu^\circ(T)$
- *Comment améliorer la précision sur la mesure du pK_a ?* On peut augmenter le nombre de points à la demi-équivalence, ou utiliser la méthode de Gram. *En fait ici la méthode des tangentes ne devrait pas être utilisée, elle ne fonctionne que pour des acides forts, bases fortes (voir [4] p.353)*
- *Comment avoir $\Delta_r G^\circ$ théorique ?* On peut faire des simulations via par exemple des méthodes DFT...

5.2 Remarques

- J'ai pas eu le temps de finir, et pourtant j'ai avancé comme un fou... Je me suis retrouvé bloqué après la réaction chimique du gaz roux.
- Selon le correcteur, dans la définition de potentiel thermodynamique, il manque "homogène à une énergie", il faudrait donc rajouter la température pour prendre en compte $-T_{isole}$... Personnellement, je suis pas fan de sa définition...
- Il faudrait parler de l'approximation de Ellingham
- Il faudrait calculer un $\Delta_r H^\circ$ et un $\Delta_r G^\circ$ pour appliquer ce qu'on a vu sur l'évolutoin chimique (pour faire des applications et des AN)
- Il faudrait calculer une température d'inversion T_i , par exemple avec le cas de l'ammoniac,

et voir où on se place par rapport à la température d'inversion. Il faudrait aussi développer une partie sur l'équilibre chimique avec T_i et comparer K° à 1 (très grand ou très petit devant 1) pour voir si une réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens des produits ou dans le sens des réactifs.

- Il faut davantage insister sur $S_{\text{créé}}$ au début pour construire G. On doit construire cette fonction à partir de $S_{\text{créé}}$
- La troisième partie n'a pas sa place ici
- Prise de points : c'est un peu bof de prendre que 3 points (et d'ailleurs pas besoin de porter de gants sur ce dosage...). Il faut faire en plus le pipetage avant à la limite pour faire plus de technique (et voir faire sauter le dosage, mais il faut mieux en parler avec les responsables avant. Tout le monde n'est pas d'accord sur ce qu'il faut faire...)
- Dans les autres expériences possibles, il est possible de déterminer la constante de partage du diiode par colorimétrie (I_2 dans du cyclohexane et de l'eau et de l'acide benzoïque). Dans ce cas on titre la phase aqueuse ou la phase organique.
- On peut aussi déterminer la solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température, pour remonter à $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T (mais faut être un peu plus badass de la chimie...)