





LC22 :  volution et équilibre chimique

Prérequis :

- Potentiel thermodynamique
- Premier et deuxième principe de la thermodynamique
- Grandeur de réaction
- Solubilité
- Réaction acido-basiques
- Loi de Kolrausch

Niveau : CPGE

Bibliographie :

-  *Tout en un Chimie PC* - Dunod, B. Fosset [1]
-  *Tout en un chimie PC - Hprepa*, A. Durupthy, J. Estienne [2]
-  Conductivité molaire ionique Wikipédia [3]
-  *Chimie expérimentale* - Hermann, B.Fosset [4]

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1 �volution vers l'équilibre	2
1.1 Description thermodynamique	2
1.2 Description chimique de la réaction	2
2 Composition du système à l'équilibre	3
2.1 Relation de Gulberg et Waage	3
2.2 Mesure de K^0	3
3 Modification de l'équilibre influence de la température	4
4 Idées de manipulations :	5
4.1 Quotient réaction de l'acide �thano�ique	5
4.2 Solubilité de l'acide benzo�ique en fonction de la température	5
5 Remarques et questions	7
6 Compléments et programme	8

Introduction

Problématique

Proposition de plan :

1   volution vers l'équilibre

1.1 Description thermodynamique

Quelles sont les variables qui permettent de correctement décrire la réaction ?

☆ On considère que nous travaillons dans un **système fermé** Σ , et que les réactions étudiées sont **isobare** ($p=\text{cst}$) et **isothermes**.

☆ Le **premier principe** appliqué à Σ donne $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV$ (isobare et équilibre mécanique)

☆ Le **second principe** appliqué à Σ donne $dS = \delta S_{cre} + \frac{\delta Q}{T}$

On a directement : (Si on met premier et second principe en prérequis on peut directement commencer ici)

$$\star dU + p dV - T dS = -T \delta S_{cre} \leq 0$$

☆ Ainsi on peut définir la fonction **enthalpie libre** $G = U + PV - TS$ exprimée **en Joule** telle que $dG = -T \delta S_{cre} \leq 0$

L'évolution se fait spontanément de sorte que $\boxed{dG \leq 0}$

Transition : Maintenant que l'on sait quelle fonction d'état est adaptée pour étudier l'évolution du système, relier les quantités chimiques aux quantités thermodynamiques.

1.2 Description chimique de la réaction

☆ On note la réaction chimique sous la forme $\sum_i \nu_i A_i = 0$, en système fermé.

☆ On définit l'**avancement de la réaction** comme $\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$ il permet de s'affranchir de i.

— Si $\xi > 0$ sens **direct**

— Si $\xi < 0$ sens **indirect**

On cherche une fonction d'état adaptée à la description du système. Pour une transformation isotherme et isobare on peut utiliser $G(T, p, n_i)$.

$$\star dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i, \text{ avec } dn_i = \nu_i d\xi$$

Ce qui se réécrit :

$$\star dG = -S dT + V dp + \Delta_r G d\xi \text{ où } \Delta_r G = \left(\frac{\partial G(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

On a donc de nouveau une écriture de G pour une transformation isotherme et isobare, un peu plus pratique :

$$\boxed{dG = \Delta_r G d\xi}$$

   On r  crit le critère d'évolution spontané :

$$\boxed{dG = \Delta_r G d\xi \leq 0}$$

Diapo : Résumé des conditions d'évolution et d'équilibre p95 [2]

Transition : On a exprimé dG de deux façons différentes : l'une thermodynamique donne le sens d'évolution, tandis que l'autre chimique relie G aux réactifs et aux produits. Quelles informations peut-on tirer sur la réaction ?

2 Composition du système à l'équilibre

2.1 Relation de Gulberg et Waage

   $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$, on admet que $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$ avec a_i l'activité chimique du composé i .

   Il vient $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q_r$ où $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$

On reconnaît le quotient réactionnel vu en première année !

Ainsi à l'équilibre on sait que $\Delta_r G = 0$ donc à $Q_r^{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) = K(T)^0$ par définition

On a retrouvé l'expression de la constante d'équilibre ! C'est la loi de **Gulberg et Waage**, qui ne fait intervenir qu'une dépendance en température.

Transition : On a retrouver l'expression de la constante d'équilibre, vérifions qu'elle ne dépend pas des conditions initiales.

2.2 Mesure de K^0

Prérequis : Réactions acido basiques

Prérequis : Loi de Kohlrausch

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
$At=0$	c_i	<i>excès</i>	0	0
$At_{��q}$	$c_i - x$	<i>excès</i>	x	x

FIGURE 1 – Tableau d'avancement de la dissociation de l'acide   thano  ique dans l'eau

$$\star K_A^\circ(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}C^\circ} = \frac{x^2}{(c_i - x)C^\circ}$$

$$\star \text{ Loi de Kohlrausch : } \sigma = (\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ) x$$

Les valeurs de conductivité molaire ioniques sont données dans [3].

$$\lambda_{H_3O^+}^\circ = 34,965 \text{ mS.m}^2/\text{mol} \text{ et } \lambda_{CH_3COO^-}^\circ = 4.1 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$$

Finalement, on obtient :

$$\star \left(\frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ} \right)^2 = \left(c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{CH_3COO^-}^\circ} \right) C^\circ K_A^\circ(T) \text{ et si on trace le membre de gauche en fonction du membre de droite, on obtient une droite justement de coefficient directeur } K_A^\circ(T).$$

Manip : On réalise une solution d'une certaine concentration, et on mesure sa conductimétrie.

Transition :

3 Modification de l'équilibre influence de la température

Voir le chimie expérimentale de B. Fosset ?

Manip : Évolution du pKs en fonction de la température

$$\text{On a } \Delta_r G = 0 \text{ donc } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K(T)^0 = -RT \ln \frac{C_i V_{eq}}{C^0 V_0}$$

$$\text{p 99 [1] pour } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

On trace $\ln K(T)^0$ en fonction de $1/T$: on observe une droite. On remonte à $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. On peut comparer aux valeurs tabulées mais surtout on explique la droite : Une faible dépendance en température de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, c'est l'**approximation d'Ellingham**.

Conclusion :

Pendant cette leçon, on a réussi à se donner des définitions naturelles de grandeurs thermo qui permettent de décrire l'évolution d'un système chimique où une réaction a lieu. De plus, on a formulé des lois simples pour prédire les sens d'évolution du système. Il existe d'autres lois simples pour décrire l'influence d'un paramètre sur un équilibre. Par exemple, la loi de Van't Hoff permet de décrire l'effet d'un changement de température. C'est une loi de modération.

Ouvrir sur la notion de variance et l'optimisation d'un procédé chimique : on peut calculer précisément le nombre de degrés de liberté sur lesquels jouer à l'équilibre.

4 Idées de manipulations :

4.1 Quotient réaction de l'acide  thano ique

Objectif : Montrer que le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre à l'équilibre.

Produits	Matériel
acide acétique 1 mol/L	b�cher thermostaté

En préparation :

- ✓ On met 20mL d'eau distillée dans le b cher thermostaté à 25 C.
- ✓ On remplit une burette d'acide acétique.
- ✓ On verse le contenu de la burette mL par mL et on mesure la conductivité.

En direct :

- ✓ On mesure la conductivité d'une des solutions.
- ✓ On prépare une solution dans une fiole jaugée ?

4.2 Solubilité de l'acide benzo ique en fonction de la température

Objectif : Montrer que la solubilité de l'acide benzo ique augmente avec la température.

Produits	Matériel

En préparation :

- ✓ Il faut faire pour différentes température le dosage, et donc préparer des solutions de soude adaptées pour chaque température.
- ✓ Il y a des précautions à prendre
- ✓ On met 0,6g dans 50mL d'eau dans 3 b chers à 0, 25 et 50 C.
- ✓ Filtrer (chauffer l'entonnoir)
- ✓ Si dans le b cher le solide reappara t, remettre dans un bain thermostaté (même si c'est pas la bonne température)
- ✓ Pipeter 25mL, se depecher car le solide reappara t.
- ✓ On peut rincer la pipette, car la quantité de matière sera bonne.
- ✓ Faire des titrages avec de la soude de 0,1mol/L (pour 50 C), 0,05 pour 25 C et 0 C.

En direct :

- ✓ Faire un titrage

Liste du matériel

Expérience : Dépendance de la solubilité en fonction de la température

Matériel :

- 3 bains thermostatés (50°C , 25°C , 25°C)
- 3 béchers thermostatés
- 3 agitateurs magnétiques + 3 barreaux (ou 4 pour titrage)
- Une potence + burette 25 mL
- 1 Eprovette graduée 50 mL
- Cristalliseur
-

Produits :

- Acide Benzoïque (solide) En mettre $0,6\text{ g} \times 3$ coupelles
- Solvants à $0,1\text{ M}$ et $0,05\text{ M}$
- Glace
- Rouge neutre ou phénolphthaleïne.

5 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

:



6 Compléments et programme

7. Application du second principe à une transformation chimique	ues alliages métalliques.
<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 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 partir des tables de données thermodynamiques.</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>Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.</p> <p>Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K° et Q_r.</p> <p>�noncer et exploiter la relation de Van't Hoff.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.</p> <p>Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques</p>

  Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

36

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

FIGURE 2 – Programme de PSI

<p>��tat final d'un système : ��quilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la composition chimique du 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 en 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 physico-chimique : variance, nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K°; - par modification de la valeur du quotient réactionnel.</p>	<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 : �� partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.</p>

FIGURE 3 – Programme de PSI