

# LC22 : Évolution et équilibre chimique

Louis Heitz et Vincent Brémaud

# Sommaire

<b>Extrait du bulletin officiel</b>	<b>3</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I Constante d'équilibre</b>	<b>4</b>
I.1 Potentiel chimique . . . . .	4
I.2 Loi de Guldberg et Waage . . . . .	5
I.3 Calcul de $\Delta_r G^\circ$ . . . . .	5
<b>II Évolution vers l'équilibre chimique</b>	<b>6</b>
II.1 Évolution d'une réaction selon le signe de $\Delta_r G$ . . . . .	6
II.2 État final du système chimique . . . . .	6
II.3 Déplacement de l'état d'équilibre (tampon) . . . . .	7
<b>Conclusion</b>	<b>7</b>
<b>A Commentaires et questions</b>	<b>7</b>
<b>B Liste matériel</b>	<b>7</b>

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

Bibliographie

## Introduction

Niveau : CPGE

PR :

Potentiel thermo déjà vu, comment retrouver GW ?  $dG < -T \delta S_{\text{créé}} < 0$

## I Constante d'équilibre

### I.1 Potentiel chimique

Différentiel de l'énergie libre dans le cas d'un système ouvert :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Transformation isobare et isotherme :  $dG = \sum_i dn_i \mu_i$

Ici on s'intéresse à une réaction chimique, les  $dn_i$  ne sont pas indépendants mais liés entre eux :  $dn_i = \nu_i d\xi$  avec  $\nu_i$  les coefficients stoechiométriques algébriques.

On a alors :

$$dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

On reconnaît  $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ , on peut réécrire le critère d'évolution  $dG < 0$  :

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0$$

A l'équilibre on a :  $\Delta_r G = 0$ . Soit  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

Chimiquement, cela signifie que le système est arrivé à un état où il est aussi coûteux énergétiquement d'avancer dans le sens direct ou le sens indirect. Le système n'évolue plus, il s'agit d'un état d'équilibre. Ainsi toute l'information concernant l'équilibre ou le sens d'évolution d'une réaction va être obtenu avec  $\Delta_r G$  et donc avec les potentiels chimiques  $\mu_i$ . Pour aller plus loin on a besoin de modéliser l'évolution du potentiel chimique lors d'une réaction, on admet la formule suivante :

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

On va maintenant réexprimer  $\Delta_r G = 0$  pour trouver un critère d'équilibre que l'on utilise habituellement.

## I.2 Loi de Guldberg et Waage

On va utiliser la modélisation des  $\mu_i$  pour exprimer  $\Delta_r G$  en 2 termes, l'un qui dépend de la réaction et de la température et l'autre qui dépend de l'état du système :

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

On reconnaît  $Q_r = \prod_i (a_i^{\nu_i})$

A l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$  d'où :

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

On retrouve la loi de Guldberg et Waage et le fait que la constante d'équilibre thermodynamique ne dépende que de la température.

**Transition :** Les valeurs de  $K^o$  sont parfois tabulées comme pour les solutions acides bases (avec les pKa) mais ce n'est pas toujours le cas, on va voir qu'avec la formule qu'on vient de donner il devient possible de calculer cette valeur à partir des grandeurs thermodynamiques de la réaction.

## I.3 Calcul de $\Delta_r G^o$

Avec la définition de l'enthalpie libre :  $G = H - TS$

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

On peut ensuite calculer  $\Delta_r H^o$  et  $\Delta_r S^o$  à partir de la loi de Hess et des valeurs tabulées pour chacun des composés de la réaction.

Pour illustrer cela on peut s'intéresser par exemple de la réaction de l'acide acétique avec l'eau.  
Calcul :  $\Delta_r H^o =$  et  $\Delta_r S^o =$  d'où on trouve, à 25° C un  $pKa =$

On peut vérifier cette valeur expérimentalement :

*Diapo* + ✖ *exp*

On vérifie que le quotient réactionnel à l'équilibre est bien indépendant de la concentration initiale en acide éthanoïque en mesurant la conductivité de la solution.

**Transition :** On a sait maintenant d'où vient la relation à l'équilibre que l'on utilisait jusqu'à présent, le critère d'évolution nous donne également une information sur l'évolution que l'on va exploiter maintenant.

## II Évolution vers l'équilibre chimique

### II.1 Évolution d'une réaction selon le signe de $\Delta_r G$

On peut réécrire  $\Delta_r G$  :  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ} \right)$

D'où pour  $\Delta_r G < 0$  :

$$Q_r < K^\circ$$

Ainsi, si à un instant donné (l'instant initial par exemple) le quotient réactionnel est inférieur (resp. supérieur) à la constante de la réaction, alors le sens d'évolution spontané est le sens direct (resp. indirect).

*cf diapo flèche évolution.*

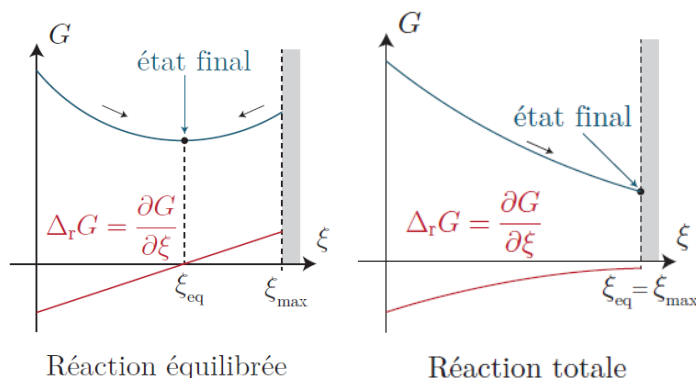
On vient de voir qu'il suffit simplement de connaître la quotient réactionnel à l'instant initial (c'est-à-dire les activités des espèces en présence) et la valeur de  $K^\circ$  (ce qui devient la partie la plus difficile finalement) pour connaître le sens spontané d'évolution.

**Transition :** Quel est l'état final du système ?

### II.2 État final du système chimique

On a vu qu'à l'équilibre  $\Delta_r G = 0$ , cela s'effectue naturellement en partant de  $\Delta_r G < 0$  (ou de l'autre côté), car dans ce cas  $Q_r$  augmente et  $\Delta_r G$  augmente et se rapproche progressivement de l'équilibre et de 0. On peut comprendre tout cela en se souvenant qu'on a défini un potentiel et qu'on peut donc reproduire les mêmes raisonnements qu'en physique :

On remarque qu'une autre situation est possible si l'un des réactifs vient à disparaître complètement (comme lorsque l'on étudie la précipitation), dans ce cas l'état final correspond à un état hors d'équilibre et  $\Delta_r G \neq 0$  :



## II.3 Déplacement de l'état d'équilibre (tampon)

On peut modifier l'état d'équilibre du système. Pour cela il faut passer d'un état où  $\Delta_r G = 0$  à un état où  $\Delta_r G < 0$  si on souhaite déplacer l'équilibre dans le sens direct, c'est à dire créer d'avantage de produit ou  $\Delta_r G > 0$  si on souhaite déplacer l'équilibre dans le sens indirect et diminuer la quantité de produit. Avec la formule :

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^o} \right)$$

On voit qu'il est possible de faire deux choses :

- Changer  $Q_r$ , pour cela on peut jouer sur la quantité des réactifs, la pression etc.
- Changer la température, en effet  $K^o$  n'est pas vraiment une constante puisqu'elle dépend de la température. En la modifiant il est possible de déplacer l'équilibre de la réaction.

## Conclusion

Cette dernière partie nous amène vers une logique d'optimisation des réactions chimiques ce que l'on pourrait faire dans une autre leçon :

comment faire pour déplacer l'état d'équilibre dans le sens qui nous arrange pour favoriser une réaction ou au contraire la freiner ?

## A Commentaires et questions

## B Liste matériel

✂ Manips :