

LC 27 : ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE (CP)

Prérequis

- thermochimie
- quotient de réaction, loi d'action des masses
- réaction A/B, complexation, précipitation

Idées directrices à faire passer

—

Commentaires du jury

—

Bibliographie

- [1] Chimie PC, Grecias, Tec & Doc (édition jaune et bleu ancienne, la nouvelle marche aussi!)
- [2] La chimie expérimentale : chimie générale, Le Maréchal, Dunod
- [3] La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, Le Maréchal, Dunod
- [4] Hprépa chimie PC, Durupthy, Hachette

Introduction : rappeler la problématique : comment prévoir l'évolution d'un système thermochimique. Dans toute la leçon, on se place dans le cadre classique en chimie de (P, T) fixé.

I L'équilibre chimique

1 Affinité chimique

- écrire dG (seule source d'irréversibilité ici est la réaction chimique)
- introduire l'avancement ξ
- définit alors $A = -\Delta_r G$
- à (T,P) constante : $dG = -Ad\xi$
- expression de A en fonction des μ_i à développer avec $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
- introduire alors Q et conclure sur $A = A^0 + RT \ln Q$

2 Condition d'équilibre

- équilibre équivalent à $A = 0$ et alors $Q = K^0(T)$
- définir alors K^0 en fonction de A et $\Delta_r G$

3 Sens d'évolution

- donner le lien évolution/signé de A
- suivre la représentation graphique du Grecias pour l'interprétation
- insister sur la notion de rupture d'équilibre : le système peut être à l'équilibre thermo sans que l'équilibre chimique associé à une certaine réaction soit satisfait -> cas classique des équilibres de précipitation
- manipulation : suivre l'idée du protocole 16.2 du Maréchal. Evaluer le Q_r de la réaction de précipitation en fonction de NaCl ajouté (suivi par conductimétrie) -> $Q_r = K_s$ quand la saturation est atteinte

II Déplacement de l'équilibre chimique

1 Généralités

- définir ce que signifie "perturber un équilibre chimique"
- lister les facteurs susceptibles d'influencer l'équilibre chimique

2 loi de Van't Hoff

- démontrer la loi de Van't Hoff
- conclure sur le lien sens du déplacement / signe de $\Delta_r H^0$
- T n'est pas facteur d'équilibre d'une réaction athermique
- manipulation : expérience de la pluie d'or (16.3.1.2 du Maréchal p229) -> on relie qualitativement la solubilité à la température

3 Ajout ou retrait de constituants impliqués dans la réaction

- exemple de la réaction 5.1.3 du Maréchal p 86
- expliquer que cette réaction est très peu avancée et que l'on peut améliorer significativement le rendement en déplaçant l'équilibre en retirant l'eau
- expliquer le montage Dean Stark
- on conduit l'estérification avec Dean Stark
- évaluer l'avancement de la réaction par mesure du volume d'eau dans le Dean Stark (attention à ne pas confondre avancement et rendement d'une réaction)
- ne pas chercher à séparer le produit obtenu, on s'en fiche
- on obtient un avancement unitaire alors que la constante de réaction est inférieure à l'unité (le Maréchal annonce 0.22)

4 Loi de modération de Le chatellier

Donner un énoncé général et revenir sur les cas précédents pour l'appliquer

Conclusion : Plusieurs choses n'ont pas été traitées dans cette leçon :

- système faisant intervenir des gaz
- notion de variance
- la thermochimie ne dit rien de la cinétique de réaction. Des réactions thermodynamiquement possibles peuvent parfaitement être cinétiquement bloquées.

Q/R

1. Comment étalonner un conductimètre ? Pourquoi est-il nécessaire de le faire ? Comment est définie la constante de cellule ? L'idée générale est d'utiliser une solution de conductivité connue dans laquelle on trempe l'électrode. La constante de cellule peut légèrement varier au cours du temps.

2. Quel est l'intérêt d'utiliser l'affinité chimique plutôt que l'enthalpie libre de réaction ? C'est en fait plus général puisqu'on peut la définir selon les cas à partir de H par exemple si on ne se place pas à (T, P) constante

3. A quoi est due la couleur des complexes ? levée de dégénérescence des orbitales d du métal -> théorie du champ cristallin. Le spectre des transitions électroniques est alors dans le visible.