

LC15: Évolution et équilibre chimique (MP)

Mathias Péault

29/11/2019

Pré-requis: Thermodynamique de première année (MPSI)

1. 1er et 2ème principe
2. Grandeurs de réaction
3. Constante d'équilibre, quotient de réaction
4. Conductimétrie

Les manip: Dissociation de l'acide formique dans l'eau (mesure conductivité) et chlorure de cobalt (II) (FOSSET page 207).

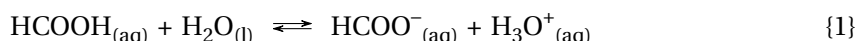
1 INTRODUCTION

Jusqu'au début du 19ème siècle, les chimistes pensent que toutes les réactions chimiques sont totales. (tous les réactifs sont entièrement consommés). C'est en 1803 que Claude-Louis Berthollet introduit la notion d'équilibre chimique qui bouleverse les croyances car elle indique que les réactions ne suivent plus un sens d'évolution unique mais peuvent se dérouler dans un sens direct ou indirect. Ces deux contributions, quand elles sont égales, mènent alors à un état d'équilibre du système chimique. Des molécules ne réagissent pas et on a alors coexistence des réactifs et des produits, à l'échelle macroscopique, et pour un temps suffisamment long, on n'observe pas de changement de la composition chimique du système. Il faut alors comprendre et prédire le sens d'évolution spontanée des réactions et comprendre également comment certaines contraintes extérieures peuvent troubler/modifier l'évolution naturelle d'un système et comment ce dernier réagit en conséquence! Objectif de la leçon: L'objectif de la leçon est donc ici de relier les notions d'estimation de l'évolution spontanée d'une réaction chimique, vues en première année, avec le formalisme de la thermodynamique en utilisant notamment les propriétés de l'enthalpie libre d'un système.

2 PARTIE 1: EXPÉRIENCES INTRODUCTIVES

Dans une première partie, je propose 2 expériences.

2.1 DISSOCIATION DE L'ACIDE FORMIQUE



(On néglige autoprotolyse de l'eau) On peut écrire le tableau d'avancement suivant (hop à la main):

On écrit l'expression de K_a (attention unités) via la loi d'action de masses:

$$K_a \approx \frac{x_{eq}^2}{(C_{init} - x_{eq})C^\circ} \quad (2.1)$$

avec x_{eq} déterminé avec une mesure de conductimétrie avec loi de Kohlrausch (pensez à bien étalonner le conductimètre avec des solutions dont la concentration est proche de la solution d'intérêt):

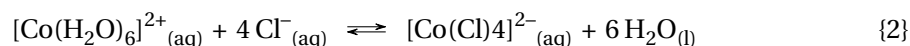
$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{HCOO}^-}^\circ)x_{eq} \quad (2.2)$$

	σ_{eq}	x_{eq}	K_a	$\alpha = x_{eq}/C_{init}$
C1=5,0.10 ⁻²	tout ça en prep dilution en prep mais mesure en direct			
C2=5,0.10 ⁻³				

Idée est de montrer que la dilution par 10 n'implique pas une conductivité 10 fois plus faible mais qu'il y a eu évolution du système. On retrouve le même K_a à partir des deux concentrations initiales (besoin de thermostat) ! Par contre α augmente avec la dilution. **Loi de dilution d'Ostwald**

2.2 EFFET THERMOCHROME

À partir de chlorure de cobalt II, suivre le protocole (FOSSET p207) et verser 3 volumes équivalents dans 3 tubes à essais (pas plus haut que le bord comme dirait ce pochtron de Pierre). Un tube sert de témoin et reste oklm à Tamb, un autre est placé dans un bain de glace (rose, hexaquacobalt II) et un dernier dans un bain d'eau chaude (bleu, tétrachlorocobaltate II). Voir les différences, commenter en évoquant cette idée de modération, réaction du milieu pour contrer la perturbation quoi, avec l'équation (endothermique) suivante:



3 PARTIE 2: INTERPRÉTATION THERMODYNAMIQUE

3.1 POSITION DU PROBLÈME

Voir slides pour sous section 1 et 2.

3.2 CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE

3.3 CONDITION D'ÉQUILIBRE

À partir du résultat obtenu dans la sous-section précédente, tracer U en fonction de l'avancement. Montrer les différents cas qui favorise le sens direct ou indirect et où se situe l'équilibre, $\Delta_r G = 0$. (Peut-être montrer l'idée de rupture d'équilibre). En déduire:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_r^{\text{eq}} = -RT \ln K^\circ \quad (3.1)$$

et donc:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} \quad (3.2)$$

Ainsi, deux façons de déplacer l'équilibre sans le rompre, agir sur le quotient de réaction (réactif actif, pression, concentration/volume/réactif inactif) ou constante thermodynamique (température).

3.4 RELATION DE VAN'T HOFF

On peut réécrire la définition de l'enthalpie libre standard de réaction en isolant la constante thermodynamique:

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad (3.3)$$

avec:

$$\Delta_r G^\circ = -\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (3.4)$$

il vient en dérivant 3.3 par la température:

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3.5)$$

Discuter des implications sur la valeur de $K^\circ(T)$ pour $\Delta_r H^\circ > 0$ (endo) ou $\Delta_r H^\circ < 0$ (exo)

4 PARTIE 3: PERTURBATIONS EXTÉRIEURES, RETOUR SUR LES EXPÉRIENCES

4.1 PERTURBATION THERMIQUE

Ici on agit sur K° . À partir de Van't Hoff, expliquer ce qu'il se passe dans les différents tubes à essais et pourquoi.

4.2 RÉACTIF ACTIF

Écrire maintenant le quotient de réaction et montrer que pour T constante, l'équilibre peut être modifié selon la concentration d'ion chlorure. Justifier alors la précision du protocole (et aussi rôle de l'acétone: ici pour)

4.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION/RÉACTIF INACTIF

Reprendre maintenant la première expérience et écrire le quotient de réaction. Traduire les concentrations en quantité de matière et constater qu'un terme en V est conservé au dénominateur. En déduire qu'un plus grand volume d'eau (plus faible concentration), mène à une plus grande dissociation de l'acide.

4.4 INFLUENCE DE LA PRESSION

Considérer une réaction ne faisant intervenir que des espèces sous phase gazeuse (ex Synthèse de l'ammoniac). Écrire le quotient de réaction à partir des pressions partielles. Convertir ces pressions partielles en fractions molaires multipliées par la pression totale. Constater, comme dans la sous-section précédente, que la pression reste au dénominateur. En déduire son rôle dans le déplacement de l'équilibre où l'on retrouve un idée de modération (Le Chatelier cette fois).

5 CONCLUSION

Revenir brièvement sur ce que l'on a fait, à savoir relier les outils de MPSI avec la thermodynamique et la description précise du système chimique avec l'enthalpie libre. Revenir sur cette idée de réaction du milieu est opposition à la perturbation (principe de Le Chatelier). Expliquer que si la réaction du milieu aux perturbations extérieures, cela ouvre un champ de possibilités d'optimisation des réactions. (maximiser produit pour profit ou minimiser pour ne pas mourir ou pour éviter de produire de la cannelle car c'est dégueulasse, la France vous remercia). Insister sur le fait, qu'ici, on se place dans un contexte purement thermodynamique et que la cinétique est négligée (prendre l'exemple d'une réaction exothermique favorisée à très faible T qui peut éventuellement se confronter au problème de blocage cinétique) idée de COMPROMIS.