

LC15 – ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE (CPGE)

22 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : CPGE

Prérequis

- Principes de la thermodynamique
- Réaction de complexation
- Potentiel de Nernst
- Produit de Solubilité

Expériences

- ☞ complexation du chlorure de cuivre
- ☞ $\Delta_r G$ de dissolution du $AgCl$

Table des matières

1 Critère d'évolution	2
1.1 Enthalpie libre de réaction	2
1.2 Potentiel chimique	2
2 Facteur influençant sur l'équilibre	2
2.1 L'activité	2
2.2 La température	3
2.3 La pression	3

Introduction

On vous parle depuis longtemps de constante d'équilibre chimique, cette constante vers laquelle le quotient de réaction tend, décidant ainsi du sens de la réaction.

Mais au fait, qu'elle est l'origine physique de ces constantes ?

1 Critère d'évolution

1.1 Enthalpie libre de réaction

Dans les conditions usuelles de laboratoire, la pression et la température sont constantes.

On rappelle que de manière générale, un potentiel thermodynamique s'écrit :

$$d\Phi = dU + PdV - TdS = -T(dS + dS_{ext}) < 0 \quad (1)$$

Par conséquent, le potentiel thermodynamique adapté est l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$.

$$dG = d(U + PV - TS) = -PdV + \delta Q - TdS + PdV \quad (2)$$

$$dG = \delta Q - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_{cree} \right) = -T\delta S_{cree} < 0 \quad (3)$$

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, à P et T fixé, le système évolue de manière à minimiser son enthalpie libre.

Par ailleurs,

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (4)$$

On définit l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (5)$$

Si $\Delta_r G$ est négatif, la réaction a lieu en sens direct. Dans le cas contraire, elle a lieu en sens indirect.

Affinité chimique : on définit l'affinité chimique comme $\mathcal{A} = -\Delta_r G$. La réaction est direct si l'affinité chimique est positive.

1.2 Potentiel chimique

Comme le potentiel chimique d'une espèce s'écrit :

$$\mu_i(T, \xi) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad (6)$$

Il vient :

$$\Delta_r G(T, \xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q) \quad (7)$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$\Delta_r G(T, \xi) = 0 = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(K_{eq}) \quad (8)$$

On a donc

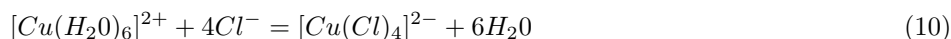
$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln(K_{eq}) \quad (9)$$

$\Delta_r G^0(T)$ est appelé l'enthalpie libre standard de la réaction, et elle est directement relié à l'équilibre de la réaction !

Bon, tout ça c'est bien joli, mais qu'est ce que cela nous apporte concernant la compréhension des équilibres chimiques ?

2 Facteur influençant sur l'équilibre

Expérience : On dissout du sulfate de cuivre dans une solution d'eau salée. La couleur est celle du complexe chlorure de cuivre : vert pomme. La couleur d'une solution de chlorure de cuivre change avec la dissolution (on rajoute de l'eau distillé, la solution passe du vert au bleu). Elle change également avec la température (vert si chaud, bleu si froid).



En ajoutant de l'eau, on change la concentration en ions chlorure, déplaçant ainsi l'équilibre !

2.1 L'activité

Expérience : La couleur d'une solution de chlorure de cuivre change avec la dissolution (on rajoute de l'eau distillé, la solution passe du vert au bleu)

En rajoutant de l'eau, on diminue l'activité de toute les espèces présentes, ce qui déplace l'équilibre.

2.2 La température

Expérience : La couleur d'une solution de chlorure de cuivre change avec la température

À partir de la relation de Gibbs-Helmholtz, on déduit la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (11)$$

Si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$), alors la constante d'équilibre diminue avec la température. Dans le cas d'une réaction endothermique, elle augmente.

On introduit l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont supposé constant sur une certaine gamme de température.

Approximation d'Ellingham : l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ sont considérée comme constance sur une certaine plage de température.

Expérience : mesure $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ de la dissolution du chlorure d'argent (voir leçon solubilité pour les détails)

2.3 La pression

Expérience : voir TP thermochimie 1

On regarde l'équilibre entre un gaz coloré NO_2 et un gaz incolore N_2O_4 . Le quotient de réaction :

$$Q = \frac{P_{N_2O_4} P_0}{P_{NO_2}^2} = \frac{x_{N_2O_4} P_{tot} P_0}{x_{NO_2}^2 P_{tot}^2} = \frac{x_{N_2O_4} P_0}{x_{NO_2}^2 P_{tot}} \quad (12)$$

Le quotient de réaction dépend explicitement de la pression totale ! Changer la pression déplace donc l'équilibre.

Conclusion

Aujourd'hui, nous avons compris l'origine de certaine règle que nous connaissons déjà, sans les expliquer. Notamment le principe de Le Chatelier », selon lequel un équilibre s'oppose aux changements extérieurs qui tentent de le modifier.

Ainsi, la relation de Van' Hoff nous confirme qu'une réaction exothermique se produit moins bien à haute température. De même, augmenter la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de molécules, et ajouter du solvant (dilution) déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre total d'ions.