

Equilibres physico-chimiques

Facteurs d'équilibre:

- **La température:** l'effet de la température est gouverné par **la loi de Van't Hoff:** l'élévation de la température d'un système fermé en équilibre à pression constante (ou volume constant) entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$ (ou $\Delta_r U^\circ > 0$)

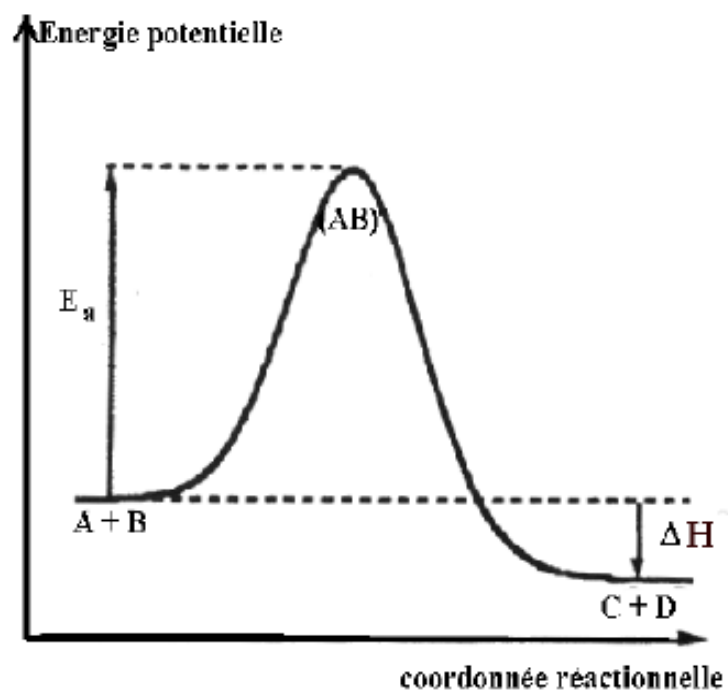
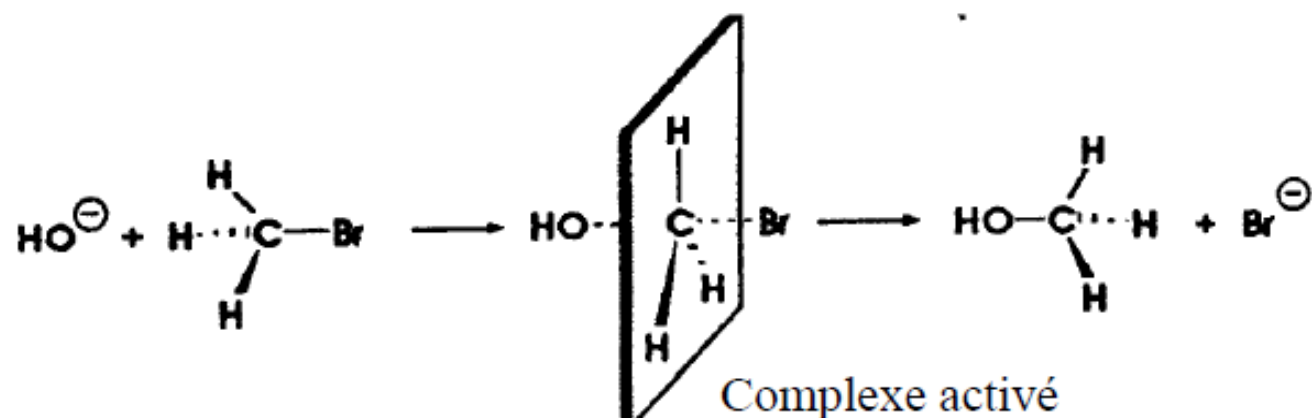
- L'abaissement de la température d'un système fermé en équilibre à pression constante (ou un volume constant) entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction exothermique, $\Delta_r H^\circ < 0$ (ou $\Delta_r U^\circ < 0$)
- Pour une réaction athermique $\Delta_r H^\circ = 0$, la température n'est pas un facteur d'équilibre.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = \frac{\partial}{\partial x} (R \cdot \ln K_p)_p$$

$$\frac{d(\ln K_p)}{dx} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R T^2}$$

$\Delta_r H^\circ$ réaction	T ↑ déplacement	T ↓ déplacement
>0 endothermique	Kp ↑ →	Kp ↓ ←
<0 exothermique	Kp ↓ ←	Kp ↑ →
=0 athermique	La température n'est pas un facteur d'équilibre	

Théorie de l'état de transition ou du complexe activé.



- **La pression:**

L'effet de la pression est gouverné par **la loi de Le Chatelier**: l'augmentation de la pression d'un système fermé en équilibre à température constante entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction qui provoque une diminution du volume.

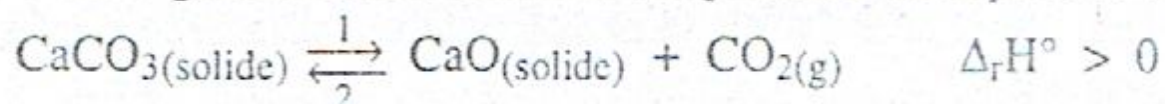
- De même, la diminution de la pression d'un système fermé en équilibre à température constante entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction qui provoque une augmentation du volume.

- **La concentration:**

L'augmentation de la concentration d'un constituant d'un système fermé en équilibre à température constante entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction qui provoque une diminution de la concentration (**loi d'action de masse**).

La dilution déplace l'équilibre dans le sens de la réaction qui augmente la quantité d'espèces dissoutes

On place du carbonate de calcium solide (CaCO_3) dans un récipient fermé contenant uniquement de l'azote gazeux inerte. À haute température, un équilibre s'établit :

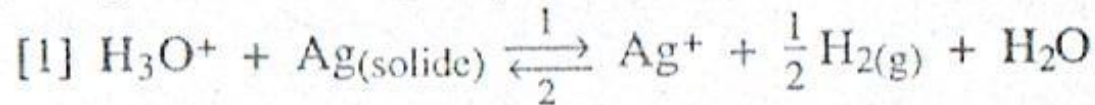


Indiquer si l'équilibre se déplace dans le sens 1, dans le sens 2 ou reste inchangé dans les cas suivants :

- A) Augmentation de la température.
- B) Augmentation de la pression totale par introduction de CO_2 .
- C) Augmentation de la pression totale par introduction d'azote.
- D) Augmentation du volume du récipient.

1) Définir l'enthalpie libre de réaction.

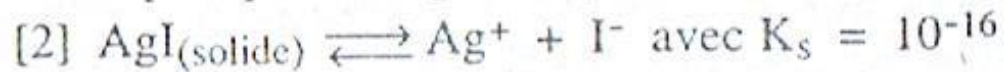
2) Donner son expression en fonction des activités des divers constituants impliqués dans la réaction [1] d'oxydation de l'argent par les ions H_3O^+ en solution dans l'eau :



3) Transformer cette expression pour y faire apparaître la pression partielle des gaz (gaz parfaits) et les concentrations des solutés (solution parfaite dans l'eau).

4) L'enthalpie libre standard de la réaction [1] est égale à 77 200 joules à 20°C. Qu'indique cette valeur ?

5) Les ions H_3O^+ sont apportés par un acide fort HI en solution molaire. La pression de H_2 est égale à 1 bar. Cependant, les ions Ag^+ sont susceptibles de se combiner aux ions I^- pour former un précipité de AgI en équilibre avec les ions Ag^+ et I^- :

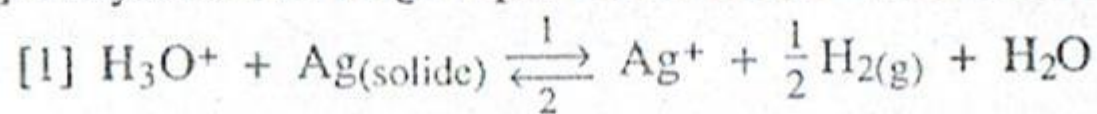


a) Évaluer la concentration des ions Ag^+ dans l'hypothèse de la formation de ce précipité.

b) En déduire si la réaction d'oxydation de l'argent par l'acide iodhydrique est possible ou non. Avoir soin de préciser le principe du calcul.

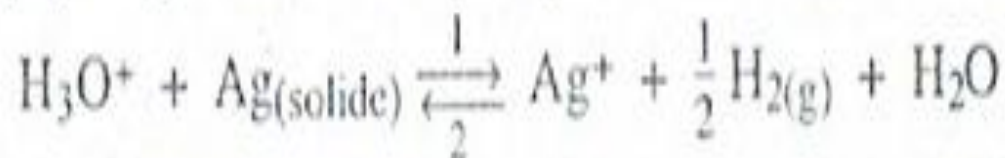
1) Définir l'enthalpie libre de réaction.

2) Donner son expression en fonction des activités des divers constituants impliqués dans la réaction [1] d'oxydation de l'argent par les ions H_3O^+ en solution dans l'eau :



1) La variation d'enthalpie libre pour une réaction est l'énergie chimique qui est échangée au cours de cette réaction. En fonction des grandeurs mesurables (directement ou indirectement) elle s'exprime par la relation : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

2) Pour la réaction [1] d'oxydation de l'argent par les ions H_3O^+ en solution dans l'eau :



la variation d'enthalpie libre peut aussi s'exprimer (pour le sens 1) en fonction des activités des espèces présentes, par $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot (a_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Ag}}}$.

3) Transformer cette expression pour y faire apparaître la pression partielle des gaz (gaz parfaits) et les concentrations des solutés (solution parfaite dans l'eau).

3) Pour les espèces présentes dans cette réaction :

• espèces en solution :

$$- a_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] \text{ en mol.L}^{-1}$$

$$- a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ en mol.L}^{-1}$$

• espèce gazeuse :

$$- a_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} \text{ en bars (puisque la pression de l'état standard est 1 bar)}$$

• espèce solide :

$$- a_{\text{Ag}} = 1 \text{ (l'argent solide est dans son état standard, son activité est donc 1)}$$

L'expression de ΔG devient alors :
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Ag}^+].(P_{\text{H}_2})^{1/2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

4) L'enthalpie libre standard de la réaction [1] est égale à 77 200 joules à 20°C.
Qu'indique cette valeur ?

4) À 20°C, $\Delta G^\circ = 77\,200$ joules. Dans les conditions standard, c'est-à-dire :
 $[Ag^+] = [H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ et argent à l'état solide,

la variation d'enthalpie libre est positive (réaction endergonique). Il faudrait fournir de l'énergie pour que l'argent solide soit oxydé par les protons hydratés (H_3O^+) :

la réaction n'est donc pas spontanée

5) a) Si on ajoute l'acide (fort) HI en solution molaire, $[H_3O^+] = [I^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$;

$$K_s = 10^{-16} = [Ag^+].[I^-] \text{ donc, en présence du précipité AgI : } [Ag^+] = \frac{K_s}{[I^-]} = \frac{10^{-16}}{1}$$

$$\boxed{[Ag^+] = 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}}$$

b) Dans ces conditions ($[Ag^+] = 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$ et $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$), la valeur de ΔG est :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Ag^+].(P_{H_2})^{1/2}}{[H_3O^+]} = 77,200 + 8,31.10^{-3} \times 293 \ln \frac{10^{-16} \times 1}{1}$$

$$= 77,200 + 8,31.10^{-3} \times 293 \ln 10^{-16} = -12,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta G < 0$, donc la réaction est thermodynamiquement possible dans le sens 1