

Influence de la température

à une temp T_1 : $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T_1 \Delta S^\circ$

avec $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\Rightarrow \ln K_1 = -\Delta H^\circ / RT_1 + \Delta S^\circ / R$$

à une temp T_2 $\Rightarrow \ln K_2 = -\Delta H^\circ / RT_2 + \Delta S^\circ / R$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

équation de Van't Hoff

si $T_1 < T_2 \Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$

dans ce cas :

- Réaction exothermique : $\Delta H^\circ < 0$; $T \uparrow$ $K \downarrow$

si T augmente, K diminue

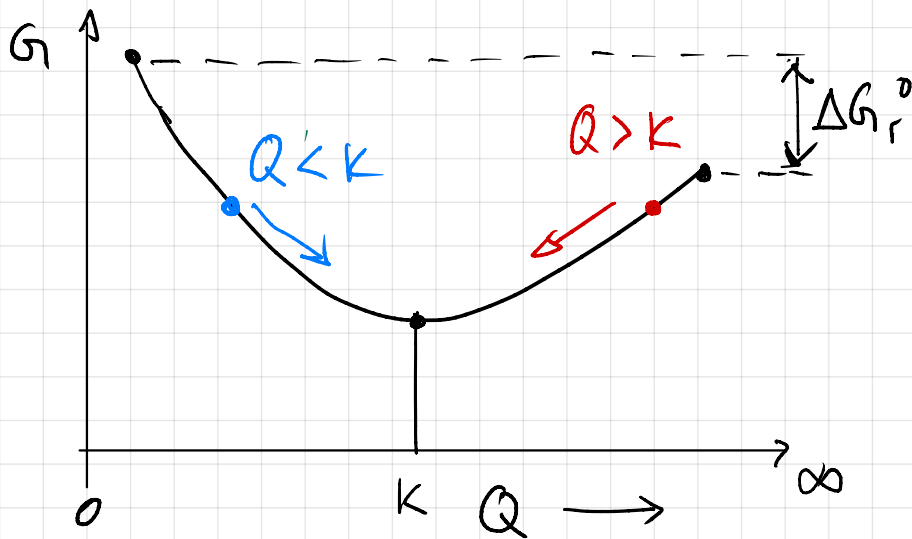
- Réaction endothermique : $\Delta H^\circ > 0$; $T \uparrow$ $K \uparrow$

T augmente, K augmente

Principe de Le Chatelier :

Lorsque un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, la composition de l'équilibre se modifie de sorte à minimiser l'effet de cette perturbation

Exécutant d'un constituant



système hétérogène : p.ex. solide / liquide pur
→ $a = 1$



exemple : $\underbrace{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

$a = 1$

$$K = \frac{\{P(CO)/P^0\}^2}{P(CO_2)/P^0}$$

addition de $C(s)$ → change pas l'équilibre
augmentation de $P(CO_2)$ → déplacement vers la droite

Le chatelier : augmentation de conc. d'un participant
l'équilibre se déplace en direction de
sa consommation

Influence de la pression

Définition $\Delta G^\circ \Rightarrow p^\circ = 1 \text{ bar}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{dépend pas à la pression}$$

Exemple : $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$

$$K = \frac{(P(\text{HI})/p^\circ)^2}{P(\text{H}_2)/p^\circ} = \frac{(x_{\text{HI}} \cdot P)^2}{p^\circ \cdot x_{\text{H}_2} \cdot P} \quad \text{fraction des moles}$$
$$= \frac{x_{\text{HI}}^2 P}{p^\circ x_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2}} \cdot \frac{P}{p^\circ}$$

pression particelle

K doit rester constant.

si P augmente, x_{HI} doit diminuer
et vice-versa

$\Rightarrow$ principe de Le Chatelier

Loi d'action des masses

pour une réaction $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons y\text{C} + z\text{D}$

$$K = \frac{a(\text{C})^y \cdot a(\text{D})^z}{a(\text{A})^m \cdot a(\text{B})^n}$$

Concentrations

faibles

$\Rightarrow$

$$K_c = \frac{[\text{C}]^y \cdot [\text{D}]^z}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}$$

concentrations

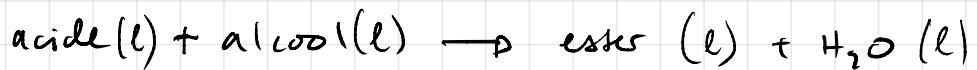
Loi d'action
des masses

solutions réelles

$$K_c \neq K$$

Leçon 12 - Exemples

Exercice F.8. récipient de (1L):



a) calculer K : Méthode : toujours la même : tableau d'avancement

→ mélange des liquides, pas des solvants
eau est un produit

→ tous les liquides sont miscibles : $a_i = y_i \cdot x_i$
mélange idéal : $y_i = 1 \Rightarrow a_i = x_i = n_i / n_{\text{tot}}$

Tableau d'avancement

	acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
n_{init}	1.0	1.0	0	0
Δn (changem.)	-0.6 $\xrightarrow{\text{④}}$ $\downarrow \text{⑤}$	-0.6 $\xleftarrow{\text{④}}$ $\downarrow \text{⑥}$	+0.6 $\xrightarrow{\text{②}}$ $\uparrow \text{①}$	+0.6 $\xleftarrow{\text{③}}$ $\downarrow \text{③}$
$n_{\text{eq.}}$	0.4	0.4	0.6	0.6

A l'équilibre

$$K = \frac{x(\text{ester}) \cdot x(\text{eau})}{x(\text{acide}) \cdot x(\text{alcool})} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{ester}) \cdot n_{\text{eq}}(\text{eau})}{n_{\text{eq}}(\text{acide}) \cdot n_{\text{eq}}(\text{alcool})}$$
$$= \frac{0.6 \cdot 0.6}{0.4 \cdot 0.4} = \underline{\underline{2.25}}$$

b) On ajoute 1 mol d'ester au mélange liquide

i) Réaction évoluera dans quel sens?

↳ à gauche, le chateleur

ii) Calcule composition en fractions molaires en équilibre.

Nouveau table d'avancement

	acide	alcool	ester	eau
n_{init}	0.4	0.4	1.6	0.6
Δn	$+y$	$+y$	$-y$	$-y$
n_{eq}	$0.4+y$	$0.4+y$	$1.6-y$	$0.6-y$

avec const d'équilibre $K = 2.25$

$$K = \frac{n_{eq}(ester) \cdot n_{eq}(eau)}{n_{eq}(acide) \cdot n_{eq}(alcool)} = \frac{(1.6-y)(0.6-y)}{(0.4+y)(0.4+y)} = 2.25$$

$$\Rightarrow 2.25 \cdot (0.4^2 + y^2 + 0.8y) = (1.6 \cdot 0.6) - 1.6y - 0.6y + y^2$$

$$\Rightarrow 0 = \underbrace{1.25}_a y^2 + \underbrace{4}_b y - \underbrace{0.6}_c$$

$$y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$y \begin{cases} \rightarrow -3.34 & \times y < 0 \\ \rightarrow 0.144 & \checkmark \end{cases}$$

$$y = 0.144 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(acide) = 0.54 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(alcool) = 0.54 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(ester) = 1.46 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(H_2O) = 0.46 \text{ mol}$$

$$x(acide) = \frac{0.54}{3} = 0.18$$

$$x(alcool) = 0.18$$

$$x(ester) = 0.49$$

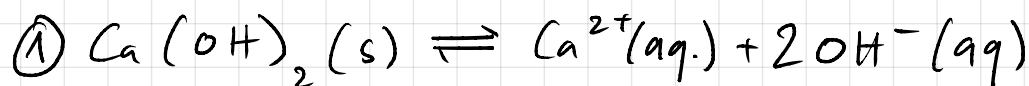
$$x(H_2O) = 0.15$$

$$n_{tot} = \sum n_i = 3 \text{ mol}$$

verification

$$\sum_i x_i = 1$$

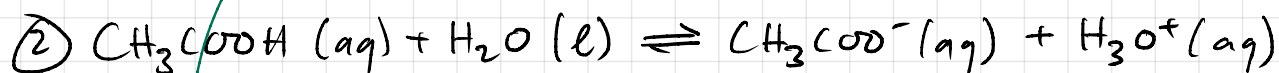
Equilibres ioniques



act. d. masses

$$\longrightarrow K_c = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \cdot c^0^{-3}$$

$\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ pas incl.



$$\longrightarrow K_c = [\text{CH}_3\text{COO}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot c^0$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ pas incl.

tabulé

avec tous $a = 1$

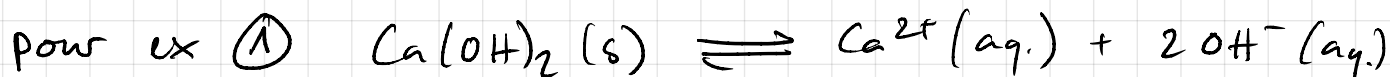
situation réelle, ex $\textcircled{1}$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{M}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$\longrightarrow \gamma_{\pm} = \underline{\underline{0.74}} \text{ (Debye-Hückel)}$$

└ Produit de solubilité



$$K_s = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{OH}^{-})^2$$

Produit de solubilité

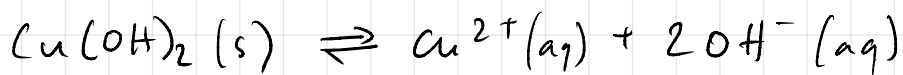
$$K_{s(c)} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

faibles.

$a \rightarrow \text{conc.}$

Exercice 11 (modifié)

Produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans l'eau $K_s = 10^{-19}$



a) concentration de Cu^{2+} dans solution saturée de $\text{Cu}(\text{OH})_2$

$\Rightarrow$ solution saturée: solution d'un composé en équilibre avec son solide

- 2 inconnues $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{OH}^{-}]$
- système de 2 équations

en général :

- autant d'équation que d'inconnues nécessaires
- degré de l'équation final:
 $n - 1$ (n : nombre des inconnues)

1) constante d'équilibre : $K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 / (c_0)^3$

2) Bilan de charges : $2[\text{Cu}^{2+}] = [\text{OH}^{-}]$
(toujours!)

substitution 1 dans 2 :

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot 4 \cdot [\text{Cu}^{2+}]^2 / (c_0)^3 = 4 [\text{Cu}^{2+}]^3 / (c_0)^3$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[3]{K_s / 4 \cdot c_0} = \underline{2,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 2[\text{Cu}^{2+}] = \underline{5,8 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

b) concentration de Cu^{2+} d'une solution saturée de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans une solution de NaOH ($c = 0,1 \text{ M}$)

$\rightarrow$ plus dans l'eau pur!

$\rightarrow$ combien des équations nécessaires?

comparaison!

$\Rightarrow$ Approximation!

$[\text{OH}^{-}]$ en très grand excès

$$[\text{OH}^{-}] = \underline{0,1 \text{ M}}$$

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 / (c^0)^3 = 10^{-19}$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{10^{-19}}{(10^{-1})^2} - c^0 = \underline{10^{-17} \text{ M}}$$

précipitation!

$\Rightarrow$ effet d'ion
commun