

LC 22 Evolution et équilibre chimique

Niveau : CPGE

Programme PC :

Application du deuxième principe	
<p>Identités thermodynamiques ; potentiel chimique. Enthalpie libre.</p>	<p>Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U, H et G. Distinguer et justifier les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.</p>
<p>Expression du potentiel chimique dans des cas modèles de :</p> <ul style="list-style-type: none"> - gaz parfaits ; - constituants condensés en mélange idéal ; - solutés infiniment dilués. 	<p>Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états du système chimique.</p>
<p>Affinité chimique.</p> <p>Entropie molaire standard absolue. Entropie de réaction, enthalpie libre de réaction, grandeurs standard associées.</p>	<p>Approche documentaire : à partir de documents sur la pression osmotique, discuter de l'influence de la pression sur le potentiel chimique et des applications de cette propriété au laboratoire, en industrie ou dans le vivant.</p> <p>Relier affinité chimique et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique dans un état donné à l'aide de l'affinité chimique.</p>
<p>Relation entre l'affinité chimique, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r.</p> <p>L'équilibre physico-chimique. Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre l'affinité chimique, K° et Q_r.</p>	<p>Justifier ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.</p>
<p>Variance : nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.</p>	<p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.</p>
<p>Optimisation d'un procédé chimique :</p>	<p>Déterminer la composition chimique du</p>
<ul style="list-style-type: none"> - par modification de la valeur de K°; - par modification de la valeur du quotient réactionnel. 	<p>système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et déterminer leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p>

Références:

- . [1] Des expériences de la famille Réd-Ox, Danielle Cachau-Herreillat
- . [2] Tout-en un PCSI 4ième édition DUNOD
- . [3] Johann JÉZÉQUEL et Hélène MONIN-SOYER. « Étude de l'équilibre entre NO₂ (g) et N₂O₄ (g) ». In : *Bulletin de l'union des physiciens* 879 (2005). page 1173
- . [4] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC*. de boeck, 2014.
- . [5] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2019.
- . [6] Hprépa Chimie MP/MP* /PT/PT*, A. Durupthy Hachette
- . [7] Bernard DIU et al. *Thermodynamique*. Editions Hermann, 2007,

Introduction:	2
I) Évolution d'un système vers l'équilibre	3
1) Recherche d'un potentiel thermodynamique	3
2) Formulation d'un critère d'évolution	5
3) Constante d'équilibre	5
II) Déplacement d'équilibre	8
1) Influence de la température	8
2) Influence de la pression	10
Conclusion :	11

Prérequis:

- Thermochimie: 1er et 2nd principe, grandeurs de réaction, potentiel chimique
- Solubilité, Conductimétrie
- Loi d'action de masse

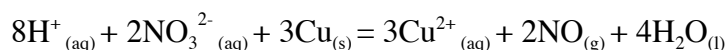
Introduction:

Diapo : Synthèse du dioxyde d'azote.

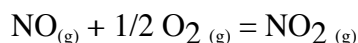
On va commencer cette leçon en étudiant un équilibre chimique que je vais vous présenter :

- En préparation, j'ai synthétisé du dioxyde d'azote en faisant réagir de l'acide nitrique sur de l'eau. (Montrer la diapo)
- Commenter l'équation de réaction :

La réaction de réduction de l'acide nitrique par le cuivre fournit du monoxyde d'azote

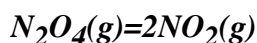


Ce gaz incolore s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote au contact du dioxygène de l'air, produisant des fumées rousses



Rq : Les oxydes d'azote sont des oxydants puissants. Ils sont toxiques, on manipule sous hotte, avec une blouse, des gants en néoprène et des lunettes. De plus, l'acide nitrique est corrosif.

Le monoxyde d'azote a un équilibre permanent avec son dimère le peroxyde d'azote, N_2O_4 . Et c'est cette équilibre que l'on va étudier, écrire l'équation de réaction au tableau:



Rq : $\Delta_r H^\circ = 55.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 175.8 \text{ J/mol/K}$ (données de [5]), donc: $K^\circ(0^\circ\text{C}) = 0.04$, $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 0.31$ et $K^\circ(60^\circ\text{C}) = 3.3$.

Exp: Equilibre de la réaction $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ à différentes températures

[3]

En préparation:

1) synthétiser le gaz (acide nitrique sur cuivre). Il faut vraiment peu d'eau dans le cristalliseur, sinon l'acide est trop dilué et la réaction est très lente. Neutraliser le gaz en le faisant buller dans l'eau. Avoir un bain d'eau à côté si besoin.

2) Prélever le gaz dans différents récipients et les fermer hermétiquement (seringues plus erlenmeyer + bouchon + paraffine).

3) Préparer un bain de glace (0°C) et un bain marie à 50°C .

Devant le jury, on compare la couleur du mélange gazeux contenu dans la seringue que l'on place successivement dans les différents thermostats.

vidéo !!

<https://www.youtube.com/watch?v=uCOFDeaP4tE>

J'ai rempli une seringue de ce gaz, il y a donc un équilibre chimique entre ces deux espèces à l'intérieur de la seringue. Je place cette seringue à différentes températures.

On observe un changement de couleur : Le dioxyde d'azote est roux alors que l'autre est incolore. L'équilibre chimique est donc modifié selon la température du milieu.

On voit que la composition d'un système à l'équilibre dépend de paramètres extérieurs (ici la température par exemple). Comment caractériser l'équilibre chimique ? Et comment caractériser l'évolution vers un équilibre ? On va utiliser les outils de la thermodynamique chimique pour répondre à ces questions.

I) Évolution d'un système vers l'équilibre

1) Recherche d'un potentiel thermodynamique

En thermodynamique, un potentiel thermodynamique est une fonction d'état particulière qui permet de prédire l'évolution et l'équilibre d'un système thermodynamique.

Diapo: Hypothèses

On fait plusieurs hypothèses :

- on se place à l'équilibre thermodynamique ;
- on considère un système fermé siège d'une réaction chimique ;

- on s'intéresse à des transformations isothermes et isobares. ($P=P_{\text{ext}}$ et $T=T_{\text{ext}}$)
- Pas de travail autres que celui des forces de pression

➤ *Commençons par trouver une grandeur adaptée à la transformation étudiée :*

On sait que d'après la deuxième identité thermodynamique : $dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$.

L'énergie interne est considérée comme fonction de l'entropie S , de la pression P mais aussi des quantités de matières n_1 et n_2 des composés chimiques.

On a une forme différentielle qui fait intervenir les variables naturelles S , P et n_i . L'énergie interne est une grandeur adaptée pour les études à entropie et pression constantes..

Rq : En fait H peut dépendre d'autres grandeurs comme la température mais S et P sont ses variables naturelles, nous pouvons écrire : $U=f(S,P)$

Or nous on travaille à pression et température fixées (C'est plus simple pour le chimiste de contrôler ces grandeurs). On cherche donc une grandeur dont les variables naturelles soient la température et la pression :

Enthalpie libre: $G=H-TS$ (On fait une transformation de Legendre)

$$dG = dH - TdS - SdT + \sum \mu_i dn_i = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

Rq: A noter que $G = \sum \mu_i n_i$ d'après l'identité d'Euler [6] p.17

Il s'agit de la grandeur adaptée à température et pression constantes : $dG = \sum \mu_i dn_i$

➤ *Voyons si on peut maintenant définir un critère d'évolution et d'équilibre ?*

Appliquons désormais le premier et le second principe :

- $dH = \delta W' + \delta Q = \delta Q$; ($\delta W'$ travail des autres forces que celles de pression = 0 ici)
- $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ où $\delta S_c \geq 0$ soit $TdS - \delta Q \geq 0$
avec égalité dans le cas d'une transformation réversible qui correspond généralement à l'équilibre

$$\text{D'où } TdS - dH \geq 0$$

$$\text{Soit } d(H-TS) \leq 0 \text{ soit } dG \leq 0$$

L'enthalpie libre G décroît lors d'une évolution spontanée et est extrême à l'équilibre.

Minimale pour un équilibre stable et maximale pour un équilibre instable (càà un équilibre qui est rompu par une perturbation extérieure)

Il s'agit du potentiel thermodynamique associé aux transformations à température et pression fixées.

Rq: L'enthalpie libre est une fonction d'état extensive, comme l'enthalpie et l'entropie. Ceci est cohérent avec le fait que le produit TS soit extensif (grandeur intensive * grandeur extensive)

Maintenant on sait quelle fonction d'état est adaptée pour étudier l'évolution du système: l'évolution spontanée consiste à diminuer l'enthalpie libre du système.

Mais comment étudier l'évolution de cette grandeur ??

2) Formulation d'un critère d'évolution

- L'enthalpie libre est une grandeur extensive, ce n'est pas très pratique.
- Le potentiel chimique (enthalpie libre molaire partielle) semble alors être un outil intéressant pour décrire **une espèce chimique** : une grandeur intensive adaptée aux transformations à température et pression constantes. Cependant pour un équilibre chimique, cette grandeur n'est pas la plus pertinente, car elle fait intervenir la quantité de matière de l'espèce étudiée, puisqu'en fait il s'agit de l'enthalpie libre molaire partielle G_i du composé i : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j \neq i}, T, P}$. Il n'y a donc pas de lien direct entre les potentiels chimiques de deux espèces. Or dans un système en équilibre chimique les quantités de matières sont liées. Et ce **par l'avancement**, on va donc plutôt utiliser l'avancement.
- On va donc utiliser une autre grandeur : $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P}$. Elle n'est pas liée à un constituant donné mais caractérise un équilibre d'avancement ξ .

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G \cdot d\xi$$

A T et P constantes, $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$

Le critère d'évolution devient $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$

Diapo équilibre $2NO_2 = N_2O_4$

Prenons l'exemple introductif : $2NO_2 = N_2O_4$.

- $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$: la réaction évolue dans le sens direct ;
- $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$: la réaction évolue dans le sens indirect ;
- $\Delta_r G = 0$: l'équilibre est atteint.

Condition d'équilibre: $\Delta_r G = 0$

On peut résumer ces résultats sur un graphe : cf [4] p.190

Diapo condition d'équilibre

Si il y a deux équilibres couplés (une espèce intervient simultanément ds deux éq de réaction) la condition est $\Delta_r G_1 \cdot d\xi_1 + \Delta_r G_2 \cdot d\xi_2 < 0$

L'expression de l'enthalpie libre de réaction est cruciale pour déterminer l'évolution et l'équilibre du système. Nous allons donc chercher à exprimer $\Delta_r G$ en fonction des constituants du système pour savoir, étant données les concentrations des composés chimiques, dans quel sens celui-ci évolue.

3) Constante d'équilibre

Pour l'instant on a vu deux descriptions possibles de G

$$G(T, P, n_i) : dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

ou $G(T,P,\xi) : dG = -SdT + VdP + \Delta_r G \cdot d\xi$

Essayons de relier ces deux descriptions.

(pas obligé :) Reprenons l'exemple de l'équilibre initial:

Diapo équilibre $2NO_2 = N_2O_4$

Considérons qu'initialement, le système contient n_1 moles de dioxyde d'azote et n_2 moles de son dimère.

$n(NO_2) = n_1 - 2\xi$ donc $dn(NO_2) = -2d\xi$

$n(N_2O_4) = n_2 + \xi$ donc $dn(N_2O_4) = d\xi$

Ainsi pour chaque espèce $dn_i = v_i d\xi$ (On peut aussi le parachuter par définition de l'avancement) en notant la réaction $\sum v_i A_i = 0$ ($v_i > 0$ si réactif et $v_i < 0$ si produit)

A T et P constants :

$dG = \sum \mu_i \cdot dn_i = \sum v_i \mu_i d\xi$ (l'avancement ne dépendant pas de l'espèce, $d\xi$ peut être sorti de la somme)

&

$dG = \Delta_r G \cdot d\xi$

D'où $\Delta_r G = \sum v_i \mu_i$

Comme par ailleurs (admis) : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$

$\mu_i^\circ(T)$: potentiel chimique standard

a_i : activité du constituant dont l'expression dépend de l'état physique (Dans le cas d'espèces en solution, l'état de référence utilisé est le soluté à la concentration 1,0 mol/L mais se comportant comme dans une solutions infiniment diluée, à la pression standard).

Sur les sommes mettres indices $i=1$ et N : nombres de constituant

$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i = \sum v_i [\mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)] = \sum v_i \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \sum v_i \ln(a_i^{v_i}) = \sum v_i \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln(\prod a_i^{v_i})$

$$\Delta_r G(T,P,\xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$$

On a vu qu'à l'équilibre chimique: $\Delta_r G = 0$, on a donc $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(Q_{r,eq})$ où $Q_{r,eq} = K^\circ$

On retrouve l'expression de cette constante vu en première année. On peut constater que $Q_{r,eq}$ ne dépend que de la température par construction, c'est la constante d'équilibre thermodynamique, on la note $K^\circ(T)$.

Vérifions cette expression de la constante d'équilibre expérimentalement, en étudiant par exemple la constante d'acidité de l'acide acétique.

Donc finalement $\Delta_r G(T,P,\xi) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$

Diapo critère d'évolution

On peut donc réécrire le principe d'évolution en fonction de Q_r et K° :

Si $Q_r > K^\circ$: sens direct (On retrouve un critère qu'on utilisait en première année)

Faire le dessin de K° sur un axe des Q_r (voir[7]p210).

Rémy : À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ et $Q_r = K^\circ \Rightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

Ainsi,

si $\Delta_r G^\circ > 0$, $K^\circ < 1$ et l'équilibre est en faveur des réactifs.

si $\Delta_r G^\circ < 0$, $K^\circ > 1$ et l'équilibre est en faveur des produits.

Mesure du pKa de l'acide acétique : (Diapo)

Préparer une solution à $1.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ d'acide éthanoïque. (peut être la préparer face jury)

Mesurer le pH de la solution à partir d'un pH-mètre étalonné (en préparation)

Remonter au pKa par la formule

On s'attend à un pKa autour de 4,8

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/fiche-sur-la-mesure-dun-ph-914> (mesure du pH pour une solution acide/acétate).

On a défini un critère d'évolution et d'équilibre chimique, on sait qu'il y a équilibre lorsque $Q_r = K$. Mais est-ce qu'on peut modifier un équilibre ? Quels sont alors les paramètres sur lesquels on peut jouer pour modifier un équilibre ?

Q_r , éq dépend de la température par construction \Rightarrow La température, on l'a vu en introduction.

Et on peut faire varier certaines activités pour influencer sur les autres.

Nous allons illustrer ce critère d'évolution sur l'exemple de la précipitation du PbI_2

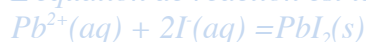
Expérience : Précipitation du PbI_2 (Made by Matthis CHAPON)

Détermination de la constante de solubilité de l'iodure de plomb (II)

Inspiré de Cachau-Redox p.247 (eux partent d'une solution déjà saturé, objectif est différent) + Objectif inspiré de Porteu de Buchère p.87]

Nous avons un bécher 100mL d'une solution de nitrate de plomb à 10^{-2} mol/L et nous allons introduire une solution d'iodure de potassium concentrée à 10^{-2} mol/L et étudier l'évolution de la conductivité de la solution selon le volume ajouté. Réalisons l'expérience après on en discutera.

L'équation de réaction est la suivante :



Le quotient de réaction est $Q_r = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2}$

La constante de solubilité est donc $K^\circ = \frac{1}{[Pb^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [I^-]_{\text{éq}}^2} = \frac{1}{K_S}$

La réaction est donc déplacée dans le sens du précipité lorsque $Q_r = \frac{1}{[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2} < K^\circ = \frac{1}{K_S}$, soit $[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 > K_S$

Que s'est-il passé ?

- Tant que $Q_r < K^\circ$, il n'y a pas précipitation.

La concentration en ion iodure et en potassium augmente et il n'y a pas de réaction.

- Lorsqu'il y a suffisamment d'ions iodure pour que $Q_r = K^\circ$, il se forme du précipité. Il y a donc équilibre chimique et $Q_r = K^\circ$ soit $[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = K_S$
- A ce moment-ci, il y a un précipité dans la solution et lorsqu'on ajoute des ions iodure: $Q_r < K^\circ$, l'équilibre évolue alors dans le sens de la formation du précipité, PbI_2 précipite jusqu'à ce que $Q_r = K^\circ$.

La concentration en Pb^{2+} diminue donc, celles en I^- augmente mais moins qu'avant, une partie des ions iodure réagit avec Pb^{2+} , ceci est responsable d'une cassure de la pente de la conductivité.

Cette rupture a lieu lorsque $Q_r = \frac{1}{[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2} = K^\circ = \frac{1}{K_S}$

soit $[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = K_S$

$$\text{soit } K_S = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_{aj}} \cdot \left(\frac{C_1 \cdot V_{aj}}{V_0 + V_{aj}} \right)^2 = \frac{C_0 \cdot V_0}{(V_0 + V_{aj})^3} \cdot C_1^2 \cdot V_{aj}^2$$

II) Déplacement d'équilibre

1) Influence de la température

Comme nous l'avons vu en introduction, la température modifie l'équilibre $2NO_2 = N_2O_4$ puisque la couleur du gaz changeait en fonction de la température. Ceci est bien en accord avec ce que nous avons démontré ensuite. La grandeur caractérisant l'équilibre $\Delta_r G^\circ$ est **fonction de la température. Comment est modifié l'équilibre par la température ?**

On peut jouer directement sur la constante d'équilibre de la réaction avec la température.

$$\ln K = - \Delta_r G^\circ / RT$$

or $G = H - TS$ donc :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

On fait l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de T).

On obtient ainsi la loi de Van't Hoff :

$$d(\ln K)/dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$$

On a donc :

- pour une réaction **endothermique** $\Delta_r H^\circ > 0$ donc **K augmente avec T** ;
- pour une **réaction exothermique** $\Delta_r H^\circ < 0$ donc **K diminue si T augmente**.

Ainsi la loi de van't Hoff stipule : une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette augmentation, le sens endothermique.

$\Delta_r H^\circ$ donne donc l'information sur le déplacement de l'équilibre en fonction de la température.

- Pour l'expérience de l'introduction, augmenter T donne un gaz plus roux dans l'erlenmeyer, ce qui nous indique que K augmente et donc que $\Delta_r H^\circ > 0$.
- **Et pour la réaction avec le $PbI_2(s)$?**

EXP: Détermination du produit de solubilité du iodure de plomb
[1] p.250

- On prépare une solution saturée de PbI_2 , genre beaucoup !
- On met une partie de la solution saturée dans un bécher qu'on place dans un bain thermorégulé à 35 ° et l'autre partie de la solution dans un bécher qu'on place dans un bain à 50°C. On peut rajouter des grains de solide afin de s'assurer que la solution est saturée même à chaud.
- On étudie la conductivité de la solution.

Cette fois-ci on n'a pas introduit Pb^{2+} et I^- , on a solubilisé le solide. Ecrivons donc l'équilibre $PbI_{2(s)} = Pb^{2+} + 2I^-$

Comme la solution est saturée, on a un équilibre tel que les concentrations sont telles que $K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$

Soit s la solubilité de PbI_2 . (la quantité de PbI_2 en mol qu'on peut dissoudre dans 1L de solution)

On a donc $[Pb^{2+}] = s$ et $[I^-] = 2s$

$$D'où \sigma = [\lambda_{Pb^{2+}}^\circ \cdot s + \lambda_{I^-}^\circ \cdot (2s)] = s[\lambda_{Pb^{2+}}^\circ + 2 * \lambda_{I^-}^\circ]$$

$$D'où \quad K_s(T) = 4s^3 = 4 \times \left[\frac{\sigma(T)}{(\lambda_{Pb^{2+}}^\circ(T) + 2 * \lambda_{I^-}^\circ(T))} \right]^3$$

On suppose que les valeurs des conductivités molaires ioniques sont inchangées dans ce domaine de température.

Utilisation des résultats: voir le Excel

On peut déterminer K_s pour différentes températures.

On peut ensuite tracer $\ln(K_s)$ en fonction de $1/T$, la pente est égale à $\Delta_r H^\circ / R$

On a donc accès à $\Delta_r H^\circ$, valeur négative, la réaction est exothermique

Conclusion expérience : On voit que la constante de solubilité augmente avec la température. Ceci signifie que l'éq de dissolution que l'on a écrite est d'autant plus déplacée vers la droite lorsque l'on chauffe. On peut solubiliser davantage le solide. Ceci est en accord avec le fait que l'enthalpie standard de réaction est positive. La réaction de dissolution est endothermique.

D'autres facteurs permettant de modifier un équilibre ?

2) Influence de la pression

Reprenons l'expérience présentée en introduction:

L'équilibre $2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en phase gaz. [NO_2 est roux et N_2O_4 est incolore]

Exp : Avec la seringue on va pouvoir montrer l'influence de la pression sur l'équilibre de dimérisation de NO_2 . Les variations de pression seront réalisées en appuyant sur le piston d'une seringue contenant ce système en équilibre.

Si ça ne marche pas <https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y> à 1min27s

- 1) Si la pression n'a pas d'effet, on devrait s'attendre à une coloration plus importante lorsque l'on comprime la seringue (la concentration volumique de NO_2 qui est coloré augmente).
- 2) Lorsque l'on réalise l'expérience, l'intensité de la coloration augmente en effet juste après la compression de la seringue, mais diminue après quelques secondes.
- 3) On en déduit qu'une augmentation de pression a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

On peut alors rationaliser ce comportement à l'aide de l'expression du quotient réactionnel à l'équilibre, qui possède une valeur fixée car la température ne varie pas

Diapo Influence de la pression sur l'équilibre $2\text{NO}_{2(\text{g})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$

La constante d'équilibre est $K^\circ = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ p^\circ}{(x_{\text{NO}_2}^\circ)^2 p}$

$p(i) = x_i^s \cdot p = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p$ où x_i^s est la fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse

L'activité a_i d'un composé gazeux A_i appartenant à un mélange parfait de gaz parfaits est donnée par : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ avec $p^\circ = 1 \text{ bar}$, appelée pression standard. La pression p_i est la pression partielle du gaz A_i dans le mélange gazeux.

On modifie la pression jusqu'à atteindre la nouvelle pression p' à composition et température constante

$$Q_r = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ p^\circ}{(x_{\text{NO}_2}^\circ)^2 p'}$$

Si $p' > p$, $Q < K^\circ$ et le système évolue dans le sens direct afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. La fraction molaire $x_{\text{N}_2\text{O}_4}^s$ augmente tandis que la fraction molaire $x_{\text{NO}_2}^s$ diminue

D'où l'éclaircissement de la seringue.

Il s'agit d'une loi de modération en ce sens que si la pression totale augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse (passage de deux molécules gazeuses à gauche du bilan à une molécule gazeuse à droite du bilan) et inversement si la pression diminue.

Loi de modération : Une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. [2] p.41

Conclusion :

A l'aide de la thermodynamique et en étudiant l'enthalpie libre, nous avons retrouvé des résultats que nous avons déjà rencontré (loi d'action de masse de Gulberg et Waage qui précise que la composition du mélange réactionnel à l'équilibre peut être exprimée par une constante d'équilibre).

Nous avons vu quels étaient les critères d'évolution d'un équilibre chimique, notamment les influences de la température et de la pression. On comprend pourquoi le chauffage ou le froid peut être pour certaines réactions source d'augmentation du rendement d'une réaction.

Cependant il n'y a pas que la thermodynamique qui régit les réactions chimiques, il y a aussi des facteurs cinétiques à prendre en compte.

L'influence de la pression nous a permis de faire appel à loi de Le Chatelier. On utilise ce principe par exemple pour la synthèse de l'ammoniac via le procédé de Haber-Bosch. [Voir page Wikipédia](#)

Cette loi peut aussi être utilisé pour expliquer un montage en chimie organique servant à déplacer un équilibre, il s'agit du Dean-Stark que l'on utilise notamment lors d'une réaction d'estérification. En éliminant l'eau qui se forme on incite le système chimique se déplacer dans le sens de la formation des produits, ce qui permet d'améliorer le rendement.

Questions :

La manip introductive : l'auriez-vous réalisé avec des étudiants ?

Non car le gaz est irritant. Mais on peut préparer le gaz à l'avance et montrer les résultats avec les différentes température puisque les erlenmeyers sont bien scellés.

Définir l'équilibre thermodynamique ?

Il est possible de définir des variables d'état décrivant le système.

Un système fermé ?

Ne peut pas échanger de matière.

Sur la mesure de pH pour K, quelles sont les incertitudes ?

Appareil, température, étalonnage, concentration.

Y a-t-il un exemple où on veut déplacer l'équilibre vers les réactifs ?

Acidification des océans.

Considérez-vous l'approximation d'Ellingham comme un prérequis ?

Non on le verra quand on définit les grandeurs de réaction.

Sur la loi de Van't Hoff : (j'ai raté la question)

Pour la pression et la seringue : qu'est ce qui varie ?

En faisant varier le volume on change la pression (hypothèse gaz parfait).

Peut-on considérer le gaz comme parfait ? Comment le vérifier ?

Faire des détente de Joule Gay-Lussac, tracer PV en fonction du volume, mesurer la température et la pression pour plusieurs volumes etc.

Le procédé Haber-Bosch : vous avez dit 200 atmosphères, est-ce la bonne unité ?

Non il faut travailler en Pa.

Sur la synthèse de l'ester de poire : le rendement de l'estérification est toujours de 67 % ?

Pour cette réaction oui mais dépend des réactifs pour d'autres estérifications.

Quelles sont les activités des constituants pour le calcul de la constante d'équilibre ?

Il faut utiliser le coefficient d'activité.

Est-il nécessaire de mettre de Dean-Stark dans les prérequis ? Est-ce une bonne occasion de l'introduire ou vaut-il mieux le faire de façon expérimentale ?

De manière expérimentale, il y a plus d'interaction avec les élèves.

C'est aussi la première fois que cet appareillage est nécessaire.

Y a-t-il d'autres manières de mesurer le rendement de la réaction ?

Oui cf protocole. Il aurait peut-être fallu utiliser une garde CaCl_2 .

Peux-tu dessiner le profil réactionnel dans le cas endo/exothermique ?

Peux-tu réécrire $G = H - TS$?

Il y avait une petite erreur de signe pendant la leçon.

Variable de Degonder

Est-ce que la pression influe sur K ?

Non K ne dépend que de T

La réaction d'estérification est-elle exo ou endothermique ?

Elle est athermique.

Pourquoi chauffe-t-on ?

Cinétique, Arrhénius, etc.

Dans le cas d'une réaction catalysée que devient l'énergie d'activation.

Elle est abaissée, justification avec le tracé des profil réactionnels.

Utilise-t-on l'ajout de réactif pour déplacer l'équilibre ?

Oui dans le procédé Haber-Bosch où N_2 est en excès.

Avec le Dean-Stark, qu'est ce qui s'évapore quand on chauffe ?

Un mélange.

Donne un exemple de réaction qui est favorisée à basse température ?

Dissolution du calcaire, dissolution du CO_2

Fonctionnement du pH-mètre ?

Voltmètre entre électrode de référence (calomel saturé) et électrode de verre.

Comment neutraliser le gaz ?

Dans l'eau