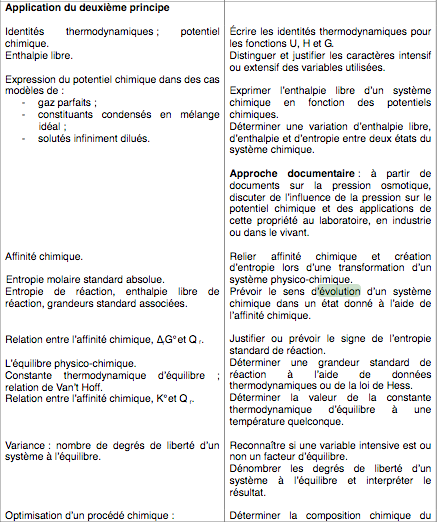
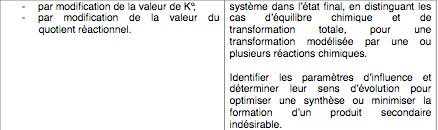
LC 22 Evolution et équilibre chimique

Niveau : CPGE

Programme PC :





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 4

3)Constante d’équilibre 5

II) Déplacement d’équilibre 8

1) Influence de la température 8

2) Influence de la pression 9

Conclusion : 10

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

8H+ (aq) + 2NO32- (aq) + 3Cu(s) = 3Cu2+ (aq) + 2NO(g) + 4H2O(l)

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

NO(g) + 1/2 O2 (g) = NO2 (g)

*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, N2O4 .  
Et c'est cette équilibre que l'on va étudier, écrire l'équation de réaction au tableau:*

N2O4(g)=2NO2(g)

Rq :∆*rH*◦=55.3kJ·mol−1et∆*rS*◦=175.8 J/mol/K (données de [5]), donc: *K*◦(0◦C)=0.04, *K*◦(25◦C)=0.31 et *K*◦(60◦C)=3.3.

Exp: Equilibre de la réaction N2O4(g) = 2NO2(g) à différentes températures

[3]

*En préparation:*

*1) synthétiser le gaz (acide nitrique sur cuivre). Il faut vraiment peu d'eau dans le cristallisoir, 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 serignue que l'on place successivement dans les différents thermostats.

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*](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fonction_d%27%C3%A9tat) *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=Pext et T=Text)
* 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+∑𝜇𝑖𝑑𝑛𝑖.**

*L'énergie interne est considérée comme fonction de l'entropie S, de la pression P mais aussi des quantités de matières n1 et n2 des composés chimiques.*

*On a une forme différentielle qui fait intervenir les variables naturelles S, P et ni . 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 pout 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 tranformation de Legendre)

**dG=dH -TdS-SdT + ∑𝜇𝑖𝑑𝑛𝑖 = VdP-SdT + ∑𝜇𝑖𝑑𝑛𝑖**

Rq: A noter que G=Σμi.ni d'après l'indentité d'Euler [6] p.17

*Il s'agit de la* grandeur adaptée à **température et pression constantes** : **dG=∑𝜇𝑖𝑑𝑛𝑖**

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

Appliquons *désormais le premier et le second principe :*

* **dH = δW' + δQ = δQ** ; ( δW' travail des autres forces que celles de pression = 0 ici )
* ***dS* = + δSc *où* δScrée≥0 soit TdS- δQ ≥ 0**

avec égalité dans le cas d'une transformation réversible qui correspond généralement à l'équilibre

**D'ou TdS-dH≥0**

**Soit d(H-TS) ≤ 0 soit dG ≤ 0**

L'enthalpie libre G décroit lors d'une évolution spontanée et est extrémale à l'équilibre. Minimale pour un équilibre stable et maximale pour un équilibre instable (caà 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 ac 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 outils 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 Gi du composé i : μi =.* 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 : **∆rG=**  . Elle n'est pas lié à un constituant donné mais caractérise un équilibre d'avancement ξ.

**dG=-SdT+VdP+∆rG.d ξ**

A T et P constantes, **dG=∆rG.d ξ**

Le critère d'évolution devient **∆rG.dξ < 0**

Diapo équilibre 2NO2=N2O4

Prenons l'exemple introductif : 2NO2=N2O4.

* ΔrG < 0, alors dζ > 0 : la réaction évolue dans le sens direct ;
* ΔrG > 0, alors dζ < 0 : la réaction évolue dans le sens indirect ;
* ΔrG = 0 : l’équilibre est atteint.

Condition d'équilibre: ΔrG = 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 ∆rG1.dξ1+∆rG2.dξ2<0

L'expression de l'enthalpie libre de réaction est cruciale pour déterminer l'évolution et l'équilibre du système. Nous allons donc cherche à exprimer∆rG 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,ni) : dG=-SdT+VdP+∑μidni**

**ou G(T,P,ξ) : *dG=-SdT+VdP+*∆rG.d ξ**

Essayons de relier ces deux descirptions.

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

Diapo équilibre 2NO2=N2O4

Considérons qu'initialement, le système contient n1 moles de dioxyde d'azote et n2 moles de son dimère.

n(NO2)=n1-2 ξ donc dn(NO2)=-2dξ

n(N2O4)=n2+ξ donc dn(N2O4)=dξ

Ainsi pour chaque espèce dni=νidξ (**On peut aussi le parachuter par définition de l'avancement**) en notant la réaction ∑νi Ai=0 (νi>0 si réactif et νi<0 si produit)

A T et P constants :

**dG=∑μi.dni = ∑νiμidξ** (l'avancement ne dépendant pas de l'espèce, dξ peut être sorti de la somme)

&

**dG=∆rG.dξ**

D'où **∆rG=∑νiμi**

Comme par ailleurs (admis) : **μi=μ°i(T)+RTln (ai)**

*μ°i(T): potentiel chimique standard*

*ai : activité du constituant dont l'expression dépend de l'état physique (Dans le cas d'expèces 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

**∆rG=∑νiμi=∑νi[μ°i(T)+RTln (ai)]= ∑νi μ°i(T)+ RT.∑ln (aiνi)= ∑νi μ°i(T)+ RT.ln (πaiνi)**

**∆rG(T,P,ξ) =∆rG◦(T)+RTln(Qr)**

On a vu qu'à **l'équilibre chimique: ∆rG=0, on a donc ∆rG◦(T)=-RTln(Qr,éq) où Qr,éq=K°**

*On retrouve l'expression de cette constante vu en première année. On peut constater que Qr,éq ne dépend que de la température par construction, c'est la constante d'équilibre thermodynamique, on la note K°(T).*

Donc finalement **∆rG(T,P,ξ)=RTln(**

Diapo critère d'évolution

On peut donc réécrire le principe d’évolution en fonction de *Qr* et *K*◦ :

Si Qr>K°: sens direct ..... (On retrouve un critère qu'on utilisait en première année)

Faire le dessin de *K*◦  sur un axe des *Qr* (voir[7]p210).

Nous allons illustrer ce critère d'évolution sur l'exemple de la précipitation du PbI2

Expérience : Précipitation du PbI2 (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 10-2mol/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 :*

*Pb2+(aq) + 2I-(aq) =PbI2(s)*

Le quotient de réaction est Qr=

La constante de solubilité est donc K°==

La réaction est donc déplacée dans le sens du précipité lorsque Qr = <, soit

Que s'est il passé ?

* **Tant que Qr<K°, 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 Qr=K°, il se forme du précipité. Il y a donc équilibre chimique et Qr=K° soit [Pb2+].[I-]2=Ks**
* **A ce moment-ci, il y a un précipité dans la solution et lorsqu'on ajoute des ions iodure: Qr <K°, l'équilibre évolue alors dans le sens de la formation du précipité, PbI2 précipite jusqu'à ce que Qr=K°.**

*La concentration en Pb2+ diminue donc, celles en I- augmente mais moins qu'avant, une partie des ions iodure réagit avec Pb2+, ceci est responsable d'une cassure de la pente de la conductivité***.**

**Cette rupture a lieu lorsque Qr = =**

**soit [Pb2+].[I-]2=Ks**

**soit Ks = .**

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

Qr,éq dépend de la température par construction => La température, on l'a vu en introduction.

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

# II) Déplacement d’équilibre

## 1) Influence de la température

Comme nous l'avons vu en introduction, la température modifie l'équilibre 2NO2=N2O4 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 **∆rG◦ 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 = - ΔrG°/RT**

or **G=H-TS** donc :

**ΔrG° = ΔrH° - T ΔrS°**

*On fait l’approximation d’Ellingham (ΔrH° et ΔrS° indépendants de T).*

**On obtient ainsi la loi de Van’t Hoff :**

**d (ln K )/ dT = ΔrH°/RT²**

On a donc :

* pour une réaction **endothermique ΔrH° > 0 donc K augmente avec T**;
* pour une **réaction exothermique ΔrH° < 0 donc K diminue si T augmente.**

ΔrH° 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 ΔrH° > 0.
* Et pour la réaction avec le PbI2(s)?

EXP: Détermination du produit de solubilité du iodure de plomb

[1] p.250

-On prépare une solution saturée de PbI2, genre beaucoup !

-On met une partie de la solution saturé 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 Pb2+ et I-, on a solubilisé le solide. Ecrivons donc l'équilibre PbI2(s) = Pb2++2I-*

*Comme la solution est saturée, on a un équilibre tel que les concentrations sont telles que Ks=[Pb2+].[I-]2*

*Soit s la solubilité de PbI2. (la quantité de PbI2 en mol qu'on peut dissoudre dans 1L de solution)*

*On a donc [Pb*2+*]=s et [I-]=2s*

*D'où* ]*=2s*[

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 Ks pour différentes températures.

On peut ensuite tracer ln(Ks) en fonction de 1/T, la pente est égale à ∆rH°/R

On a donc accès à ∆rH°, 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 2NO2(g)= N2O4(g) en phase gaz. [NO2 est roux et N2O4 est incolore]

Exp : Avec la seringue on va pouvoir montrer l’influence de la pression sur l’équilibre de dimérisation de NO2. 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 NO2 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 rationnaliser 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 NO2 (g) = N2O4 (g)

*La constante d'équilibre est K°=*

*p(i)=xig.p= où xig est la fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse*

*L’activité ai d’un composé gazeux Ai appartenant à un mélange parfait de gaz parfaits est donnée par : ai= avec p◦=1 bar, appelée pression standard. La pression pi est la pression partielle du gaz Ai dans le mélange gazeux.*

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

*Qr=*

*Si p′> p, Q < K◦ et le système évolue dans le sens direct afin d’atteindre un nouvel état d’équilibre. La fraction molaire xgN2O4 augmente tandis que la fraction molaire xgNO2 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 avions 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 détentes 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 CaCl2.

**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 N2 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 CO2

**Fonctionnement du pH-mètre ?**

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

**Comment neutraliser le gaz ?**

Dans l'eau