

## Evolution et équilibre chimique

Niveau : CPGE (MP)

Prérequis : principes de la thermodynamique, fonctions d'état, relation de Guldberg-Waage, réactions acido-basiques

Biblio : chimie Tout-en-un MP, compétences prépa PC, Ribeyre chimie PC, Cachau acide-base

Expériences : seringues (BUP), pKa acide éthanoïque

Intro : lorsque 2 réactions chimiques simultanées ont des effets s'annulant mutuellement on a équilibre chimique, on va en présenter un. On a placé du dioxyde d'azote dans des seringues, en équilibre permanent avec son dimère le peroxyde d'azote **slide** l'un est roux l'autre incolore, on place une seringue dans un bain à 0°C et une autre dans un bain à 50°C et on observe une différence de couleurs indiquant une plus forte présence d'un constituant chaque cas. L'équilibre chimique est donc modifié selon la température du milieu. La composition d'un système à l'équilibre dépend de paramètres extérieurs, avant de présenter leur influence on va caractériser l'évolution vers l'état d'équilibre et décrire cet état, via des outils de thermochimie.

### I – Evolution d'un système chimique

#### 1) Recherche d'un potentiel thermodynamique

Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état permettant de prédire l'évolution d'un système. On fait plusieurs hypothèses pour notre étude **slide**, cherchons la grandeur adaptée à partir de l'identité thermo  $dH=TdS+VdP+\sum_i \mu_i dn_i$ , en fait on travaille à T et P fixes donc la grandeur intéressante est l'enthalpie libre  $G=H-TS$  soit  $dG=VdP-SdT+\sum_i \mu_i dn_i$  (d'après l'identité d'Euler  $G=\sum_i \mu_i n_i$ ) on a donc ici  $dG=\sum_i \mu_i dn_i$ . Premier principe :  $dH=\delta W$ (autres que P)+ $\delta Q=\delta Q$ . Second principe :  $dS=\delta Q/T+\delta Sc$  où  $\delta Sc \geq 0$  soit  $TdS-\delta Q \geq 0$  (égalité si réversible donc à l'équilibre par exemple). Ainsi  $d(H-TS) \leq 0$  soit  $dG \leq 0$ , l'enthalpie libre décroît lors d'une évolution spontanée et est extrémale à l'équilibre, c'est une fonction d'état extensive.

#### 2) Critère d'évolution et condition d'équilibre

L'évolution consiste donc en la diminution de l'enthalpie libre. Dans un système à l'équilibre les quantités de matière sont liées par l'avancement, on va donc utiliser une grandeur de réaction,  $\Delta rG=(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$  qui n'est pas liée à une espèce et est intensive.  $dG=VdP-SdT+\Delta rGd\xi=\Delta rGd\xi$  ici et le critère peut s'écrire  $\Delta rGd\xi < 0$ . Retour seringues **slide**, si  $\Delta rG < 0$  alors  $d\xi > 0$  et la réaction évolue dans le sens direct, si  $\Delta rG > 0$  alors  $d\xi < 0$  et la réaction évolue dans le sens indirect, si  $\Delta rG = 0$  alors l'équilibre est atteint, c'est la condition d'équilibre **slide** (si il y a 2 équilibres couplés alors la condition est  $\Delta rG_1 d\xi_1 + \Delta rG_2 d\xi_2 < 0$ ). L'expression de l'enthalpie libre de réaction est donc cruciale pour déterminer l'évolution d'un système et on va chercher à l'exprimer en fonction de ses constituants pour connaître le sens d'évolution en fonction des concentrations mises en jeu.

### II – Caractérisation de l'équilibre

#### 1) Constante d'équilibre

En notant la réaction  $\sum_i v_i A_i = 0$  avec  $v_i$  les coefficients stœchiométriques algébriques on a  $d\xi = dn_i/v_i$  (on peut le montrer pour l'équilibre étudié) puis  $\Delta rG = dG/d\xi = \sum_i \mu_i dn_i/v_i = \sum_i v_i \mu_i$ . On montre alors à partir de  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$  que  $\Delta rG(T, P, \xi) = \Delta rG^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$  et donc à l'équilibre

$\Delta rG^\circ = -RT\ln(Q_r, eq) = -RT\ln K^\circ$  où on retrouve la constante d'équilibre qui ne dépend que de T et  $\Delta rG^\circ = RT\ln(Q_r/K^\circ)$ . On va vérifier cette expression en mesurant la constante d'acidité (équilibre de la réaction sur l'eau) de l'acide acétique. On peut réécrire le critère d'évolution sur un axe avec  $Q_r$  et  $K^\circ$ . Maintenant on peut se demander quels paramètres fixent un équilibre.

## 2) Variance

Nombre maximal de paramètres intensifs indépendants que l'opérateur est libre de fixer. Si on modifie les conditions opératoires qui ont permis d'établir un équilibre mais que les espèces chimiques et les phases présentes sont les mêmes avant et après les modifications, il y a déplacement d'équilibre, sinon il y a rupture d'équilibre. Si on a X paramètres intensifs et Y relations entre ces paramètres,  $v = X - Y$  ( $= 2 + n - r - p - \text{phi}$  hors programme). Dans le cas du dioxyde d'azote, T, P,  $P_{NO_2}$ ,  $P_{N_2O_4}$  donc  $X=4$ ,  $P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 1$  et réaction donc  $Y=2$  soit  $v=4$ . On peut donc faire varier 2 paramètres sans rompre l'équilibre, par exemple des pressions partielles. On a un critère d'évolution et on peut décrire les équilibres mais on peut aussi les modifier en jouant sur des paramètres comme on l'a vu en introduction, logique car  $K^\circ$  dépend de T.

## III – Déplacement d'équilibre

### 1) Influence de la température

On a  $\ln K^\circ = -\Delta rG^\circ / (RT)$ ,  $\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T\Delta rS^\circ$ , approximation d'Ellingham. On obtient la loi de Van't Hoff :  $d\ln K^\circ / dT = \Delta rH^\circ / (RT^2)$ , pour une réaction endothermique  $\Delta rH^\circ > 0$  donc  $K$  augmente avec T et pour une réaction exothermique  $\Delta rH^\circ < 0$  donc  $K$  diminue avec T. Une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens qui **s'oppose** à cette augmentation, le sens endothermique. Exemple expérience gaz et solubilité.

### 2) Influence de la pression

Autre paramètre qu'on peut mettre en évidence avec les seringues **slide**. Si la pression augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens de la diminution de quantité de matière gazeuse et inversement. Loi de **modération** : lorsqu'un équilibre est perturbé, l'équilibre réagit afin de s'opposer à la perturbation.

Conclusion : à l'aide d'outils de thermochimie on a décrit l'équilibre chimique et donné des critères d'évolution. On a aussi montré l'importance des déplacements d'équilibres **slide**. On comprend pourquoi le chauffage ou le refroidissement est source d'augmentation du rendement des réactions mais il y a aussi les aspects cinétiques à prendre en compte. Influence de la pression pour le procédé Haber-Bosch, Dean-Stark pour déplacer équilibre (en éliminant l'eau lors d'une estérification on déplace l'équilibre dans le sens de formation des produits), montrer le montage, mais aussi aspects négatifs car certaines précipitations sont endothermiques.

Questions : dangers, équilibre thermodynamique, système fermé, mesures, réaction où on veut déplacer l'équilibre vers les réactifs, Ellingham, variation de pression, gaz parfait, activités, profil réactionnel, Haber-Bosch, pH-mètre, réaction favorisée à basse température, ajout de réactif, réaction athermique, hypothèses,  $pK_a$ , entropie, grandeurs standards, titrage.