

## LC22 : Evolution et équilibre chimique

**Niveau :** CPGE

**Pré-requis :**

- Premier principe de la thermodynamique
- Second principe de la thermodynamique
- Potentiel chimique
- Grandeur de réaction

**REFERENCES :**

[1] BUP n°879 p 1173 <https://www.eleves.ens.fr/home/hroussil/BUP/Equilibre%20NO2%20N2O4.pdf>

[2] Jean-François LE MARECHAL, *La chimie expérimentale tome 2*, Dunod.

[3] Bruno FOSSET, *Chimie physique expérimentale*, Hermann.

[4] T. Ribeyre, *Chimie PC-PC\**, De Boeck.

Affichage titre leçon sur slide 1

**Introduction :**

- On peut synthétiser du gaz roux  $NO_2$  (dioxyde d'azote).
- Il existe un équilibre entre  $NO_2$  et  $N_2O_4$  (tétraoxyde de diazote) :  $2NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$ . Ce deuxième gaz contrairement au premier est incolore.
- On enferme dans deux seringues distinctes le même volume de gaz roux. L'une des deux seringues est plongée dans un cristallisoire contenant de l'eau à 0°C alors que l'autre est plongé dans un bain d'eau chaude à 60°C.
- Les gaz présents dans les deux seringues sont à la même pression mais à des températures différentes. On remarque que la seringue chaude est foncée alors que la froide est claire.

Explication manip : (blabla)

Montrer slide 2

### EXPERIENCE 1

- Visiblement, l'équilibre chimique dépend de la température. Nous tacherons au cours de cette leçon de comprendre cette observation et de présenter les autres facteurs susceptibles de modifier la position de l'équilibre d'une réaction chimique.

## I. Evolution d'un système vers l'équilibre

### a) Equilibre d'un système

- Dans un premier temps on doit faire un certain nombre d'hypothèses :

- On suppose l'équilibre thermodynamique atteint
- On considère un système fermé
- On s'intéresse à des transformations **isothermes** et **isobares**

- Pour caractériser le système, on peut considérer l'énergie interne  $U$  dont les variables naturelles sont  $(S, V, n_i)$ , avec  $S$  l'entropie,  $V$  le volume et  $n_i$  les quantités de matières des espèces présentes dans le système.

- Comme on regarde des transformations isothermes et isobares, il est plus adapté de travailler avec l'enthalpie libre, en effet :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Et finalement :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

- Ainsi, on voit bien que les variables naturelles de  $G$  sont  $(T, P, n_i)$ .

- Comment varie  $dG$  pour un transformation isotherme et isobare ?

- Comme la transformation est isotherme on a :

$$dG = dH - TdS$$

- Or on sait que pour une transformation isobare :

$$dH = \delta W_{\text{autre}} + \delta Q$$

Ici, on considère  $\delta W_{\text{autre}} = 0$  et donc :  $dH = \delta Q$

- De plus d'après le second principe de la thermodynamique on peut écrire :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$$

$$\text{avec } \delta S_{\text{créée}} \geq 0$$

- Finalement :

$$dG = \delta Q - T \left( \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}} \right) = -T \delta S_{\text{créée}} \leq 0$$

- Ceci traduit le fait que l'enthalpie libre ne peut que diminuer pour une transformation isotherme et isobare. Il s'agit du potentiel thermodynamique du système qui est minimal à l'équilibre.

**Transition :** Comment décrire le cas particulier de l'évolution d'une réaction chimique ?

### b) Evolution d'une réaction chimique

- On fait le tableau d'avancement pour la réaction de l'équilibre  $NO_2/N_2O_4$  :

	$2NO_{2(g)}$	=	$N_{2}O_{4(g)}$
<b>Etat initial</b>	$n_{01}$		$n_{02}$
<b>Etat final</b>	$n_{01} - 2\xi$		$n_{02} + \xi$

où  $\xi$  est l'avancement de la réaction

- On rappelle que pour une transformation isotherme et isobare :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

où les  $dn_i$  sont liés

- On introduit alors l'enthalpie libre de réaction :  $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

- On a alors  $dG = \Delta_r G d\xi \leq 0$ , comme montré précédemment.

- Ainsi :

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

-  $\Delta_r G$  donne donc l'information sur l'évolution du système.

**Transition :** On vient de caractériser l'évolution du système vers l'état d'équilibre mais pas l'équilibre lui-même.

### c) Caractérisation de l'état d'équilibre

- On a vu  $dG = \Delta_r G d\xi = \sum_i \mu_i dn_i$

- Or  $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$ , avec  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce  $i$  (algébrique). Donc  $dn_i = \nu_i d\xi$

-  $\Delta_r G d\xi = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$ , et après simplification :

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0(T) + RT \ln(a_i))$$

avec  $a_i$  l'activité de l'espèce chimique  $i$

$$\Delta_r G = \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)}{\Delta_r G^0(T)} + RT \ln \left( \frac{\prod a_i^{\nu_i}}{Q_r} \right) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q_r)$$

- A l'équilibre  $\Delta_r G = 0$  et  $Q_r = K$  d'où :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K)$$

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}}$$

### Il s'agit de la loi de Guldberg et Waage

- Ainsi d'après l'expression :

- Si  $\Delta_r G^0 > 0$ , alors  $K < 1$ , on favorise les réactifs
- Si  $\Delta_r G^0 < 0$ , alors  $K > 1$ , on favorise les produits

- Dans l'expérience suivante nous allons montrer qu'il est possible d'obtenir la valeur d'une constante d'équilibre de manière expérimentale.

Explication manip : (Mesure du pKa de l'acide acétique)

Montrer slide 4

## EXPERIENCE 2

**Transition :** On peut maintenant décrire l'état d'équilibre et d'évolution du système vers cet état. Est-il possible de jouer sur la composition chimique de l'état d'équilibre ?

### II. Déplacement d'équilibre

#### a) Influence de la température

- On peut modifier la valeur de la constante d'équilibre de la réaction  $K(T)$  avec la température :

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

$$\text{or } \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

- Dans l'approximation d'Ellingham  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  peuvent être considérés comme indépendants de la température (ce qui revient à dire que  $\Delta_r C_p^0$  est indépendant de la température avec les lois de Kirchhoff)

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Il s'agit de la loi de Van't Hoff

- Ainsi :

- Si  $\Delta_r H^0 > 0$ , donc si la réaction est **endothermique**, alors  $K \nearrow$  avec la température et une augmentation de la température déplace la réaction dans le sens direct
- Si  $\Delta_r H^0 < 0$ , donc si la réaction est **exothermique**, alors  $K \searrow$  avec la température et une augmentation de la température déplace la réaction dans le sens indirect

En parler ?

### « Principe de modération de Le Chatelier (1884)

Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet. »

- Revenons à l'expérience initiale avec l'équilibre chimique  $2NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$ . On avait vu qu'en augmentant la température, le milieu devenait plus roux, ce qui traduisait une diminution de  $K$  avec la température. La réaction est donc exothermique.

Transition : Est-il possible de déplacer l'équilibre avec d'autres facteurs ?

#### b) Influence de la pression

Explication manip : (effet de la pression sur l'équilibre  $2NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$ )

Voir le protocole joint en pdf

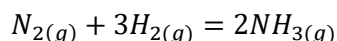
[Montrer slide 4](#)

### EXPERIENCE 3

- Interprétation : on a  $K = \frac{P_{N_2O_4,eq} P^0}{P_{NO_2,eq}^2} = \frac{n_{N_2O_4,eq} n_{tot,eq} P^0}{n_{NO_2,eq}^2 P} = \frac{n_{N_2O_4,eq} P^0}{n_{NO_2,eq} P} + \left( \frac{n_{N_2O_4,eq}}{n_{NO_2,eq}} \right)^2 \frac{P^0}{P}$

Donc si  $P \nearrow$ , alors  $\frac{n_{N_2O_4,eq}}{n_{NO_2,eq}} \nearrow$  et donc la quantité de matière de  $N_2O_4$  augmente et la quantité de matière de  $NO_2$  diminue, donc globalement, d'après la stoechiométrie de la réaction **une augmentation de la pression contribue à diminuer le nombre total de quantité de matière en phase gazeuse**.

- Un exemple de cet effet à l'échelle industrielle est utilisé pour le procédé Haber-Bosch (production d'ammoniac)



- Les engrais sont pour la plupart des dérivés de l'ammoniac, on comprend pourquoi 1% de la consommation mondiale d'électricité est attribué à ce procédé.

- Dans ce procédé, la température de travail est de  $500^\circ C$  et la pression de travail est **très élevée et de 200 atmosphères**.

### c) Rupture d'équilibre

- On montre sur l'exemple de la synthèse d'un ester qu'une rupture d'équilibre peut entraîner une réaction totale (grâce à l'appareil de Dean Stark)

Explication manip : (Synthèse de l'ester de poire avec un Dean Stark)

[Montrer slide 5](#)

#### EXPERIENCE 4

**Conclusion :** Afin d'optimiser les procédés chimiques à l'échelle industrielle, il est important de tenir compte des différents effets présentés pendant cette leçon. Cependant, et c'est le cas dans le procédé Haber-Bosch, il est également important de considérer la cinétique du système, car l'optimisation est une notion subjective (temps, coût énergétique, rendement, économie d'atomes...)