Evolution et équilibre chimique

**Niveau** : CPGE

**Prérequis:**

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

**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

1. Evolution d’un système vers l’équilibre
2. Déplacement d’équilibre

**[1] p.250**

Expérience 3 : Détermination du produit de solubilité de l’iodure de plomb pour différente température

* En préparation : On prépare une solution saturée de PbI2 de 400mL que l’on divise en 4 béchers.
* Sur la paillasse : 1 béchers dans un bain thermostaté à 30°C et 1 à 50°C

Intro :

*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.*

**[3]**

Expérience 1 : Equilibre entre NO2(g) (roux) et N2O4(g) (incolore) : variation de la température

* En préparation : synthèse dans ballon bicol + acide nitrique dans ampoule de coulée, avoir vraiment peu d’eau dans le bicol. (pour neutraliser le gaz, il faut le faire buller dans de l’eau) *sous hotte, avec une blouse, des gants en néoprène et des lunettes*
* En préparation : Prélever le gaz dans différents récipients et les fermer hermétiquement (seringues plus erlenmeyer + paraffine).
* Sur la paillasse : bains thermostatés à 0°C, 25°C et 60°C

*En préparation, nous avons synthétisé du dioxyde d’azote qui est un gaz roux toxique.*

La 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)

*Le dioxyde d’azote est en équilibre permanent avec son dimère le peroxyde d'azote, N2O4 qui est un gaz incolore :*

**2NO2(g) = N2O4(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

* Devant le jury : placer une seringue dans chaque bain thermostaté et observer le changement de teinte entre chaque.

Transition : 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.

1. Evolution d’un système vers l’équilibre
2. 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.*

*On fait plusieurs hypothèses :*

**Diapo : hypothèse sur le système chimique**

* On se place à l’équilibre thermodynamique ; (pas de mouvement macro et grandeur macro constantes)
* On considère un système fermé siège d'une réaction chimique ;
* On s’intéresse à des transformations isothermes et isobares. (P=Pext et T=Text) : laboratoire de chimie
* Pas de travail autres que celui des forces de pression

La variation de l’énergie interne d’un système fermé siège d’une réaction chimique s’écrit avec le 1er  et le 2ème principe de la thermodynamique :

**dU = δW + δQ**

*or* **dS = δSech+ δScréée** = **+ δScréée  où δScréée 0**

*donc* **dU -pdV +TdS -TδScréée**

L’énergie interne dépend de la variation de volume et d’entropie du système, ce n’est donc pas un bon potentiel thermo pour décrire l’évolution de notre système.

En prenant l’enthalpie libre G définie comme **G = H-TS=U+PV-TS** sa variation s’écrit :

**dG=dU+pdV+VdP-SdT-TdS**

**dG = VdP-SdT-TδScréée**

*A T et P constant on a* **dG = -TδScréée  où δScréée 0 donc dG 0**

**L'enthalpie libre G décroit lors d'une évolution spontanée, c*’est donc le bon potentiel thermo à considérer pour notre système.***

On peut toujours se ramener à des évolutions isothermes, car on peut toujours décomposer une réaction chimique en deux phases : réaction à T constante puis chauffage des espèces chimiques encore présentes, ou chauffage jusqu’à Tf puis réaction à Tf. On remarquera cependantquel’onn’ajamaiseffectuécegenrederaisonnementpourdesréactionsnontotales, car il est compliqué d’inverser la relation K◦(ξf )=f (T)...

Transition : Maintenant on sait quelle fonction d’état est adaptée pour étudier l’évolution du système, relions maintenant les quantités chimiques aux quantités thermodynamiques.

1. Critère d’évolution

*L'enthalpie libre est une grandeur extensive, ce n'est pas très pratique. Lors d’une réaction chimique, on a vu que la grandeur adaptée pour décrire les variations de quantité de matière était l’avancement* ξ *défini comme la quantité de matière d’une espèce divisée par son coefficient stœchiométrique.*

*On a vu également dans un cours précédent, que l’enthalpie libre pouvait se mettre sous la forme :*

**dG(T,P,ni) : dG= -SdT+VdP+∑μidni  où *μi =*** *est le potentiel chimique*

*et lors d’une réaction chimique :* **dG( T,P, ξ ) = -SdT+VdP+∆rG.d ξ**

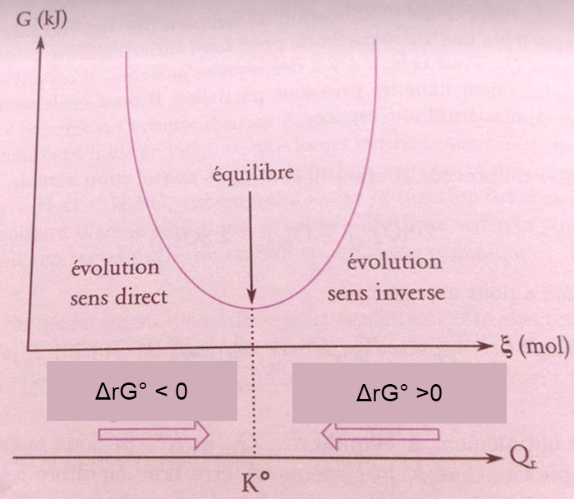
**où ∆rG= est la variation de l’enthalpie libre de réaction.**

on peut écrire de manière générale que dG = VdP-SdT + ∑𝜇𝑖𝑑𝑛𝑖 et *μi =.*

*donc pour une réaction isotherme et isobare* **dG=∆rG.d ξ**

On a donc le :

**Critère d’évolution spontanée ∆rG.d ξ 0**

****

*Dessiner la courbe de Gibbs au tableau avec les réactifs à gauche et les produits à droite (pour* ***2NO2(g) = N2O4(g))***

**[4] p.190**

**ΔrG < 0, alors dζ > 0** : la réaction évolue dans le **sens direct**;

**ΔrG > 0, alors dζ < 0** : la réaction évolue dans le sens **indirect** ;

*Sur cette courbe, on comprend bien qu’on a :*

***Condition d’équilibre* ∆rG = 0**

S’il y a deux équilibres couplés (une espèce intervient simultanément ds deux éq de réaction) la condition est ∆rG1.dξ1+∆rG2.dξ2<0

Transition : 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 physico-chimiques du système.

1. Constante d’équilibre

*En comparant les deux expressions de la variation d’enthalpie libre précédente on voit que :*

**∑μidni  = ∆rG.d ξ**  *or on sait que* ***=* d ξ**  *donc* **∑μiνi = ∆rG**

*De plus sachant que le potentiel chimique d’une espèce est défini comme :*

**μi = μi°(T) + RTln(ai)**

*où ai  est l’activité du constituant physico- chimique i =*

* *C/C° pour un soluté*
* *1 pour un solvant ou un solide pur dans sa phase*
* *P/P° pour un gaz*

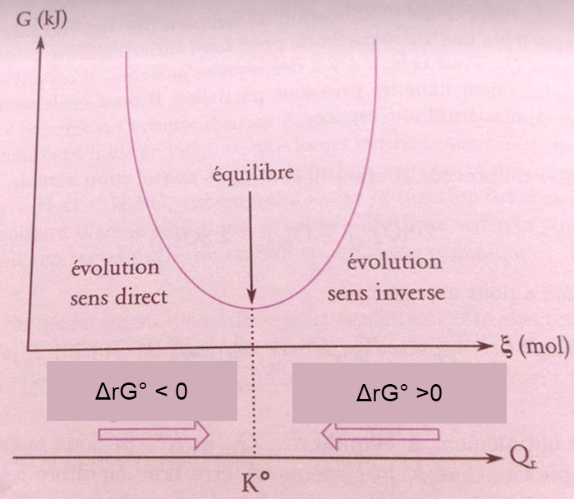
*on obtient :*

**∆rG = ∑μi°νi + RT∑νiln(ai) = ∆rG° + RTln(** Π**(ai)νi )**

**∆rG = ∆rG° + RTln(Qr)**

A l’équilibre **∆rG = 0 🡪 ∆rG° = -RT ln(Qreq) = -RTln(K°)** où K° est la constante thermodynamique qui ne dépend que de la température. Finalement :

**∆rG = RT ln( )**

*****On peut donc réécrire le principe d’évolution en fonction de Qr et K◦et le schématiser par la courbe d Gibbs :*

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

Si Qr<K°: sens indirect

Si Qr=K°: équilibre

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

Expérience 2: 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 ]**

*2Nous 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.*

* Devant le jury : Ajouter peu à peu les ions iodure commenter que l’on a au dépars pas de précipitation puis ça précipite, puis il y a de plus en plus de solide. Prendre quelques points de conductivité autour du point de précipitation

**Diapo : précipitation du PbI2**

*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°==**

*Que s'est-il passé lors de l’expérience ?*

* Tant que Qr>K°, il n'y a pas précipitation, le solide n’étant pas initialement présent, on ne forme pas non plus les réactifs. La concentration en Pb2+ stagne et celle en I- augment lors de l’ajout de ce dernier. La conductivité de la solution augmente.

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

*Dans la première partie de l’expérience, [I-] est telle que*

* *Lorsqu'il y a suffisamment d'ions iodure pour que* **Qr=K°, il se forme du précipité.**

**Il y a donc équilibre chimique et [Pb2+].[I-]2=Ks**

* *A ce moment-ci, il y a un précipité dans la solution et lorsqu'on ajoute des ions iodure :* **donc Qr <K°, l'équilibre évolue alors dans le sens de la formation du précipité, PbI2 précipite, diminuant ainsi la concentration en I- jusqu'à ce que Qr=K°.**

*Au moment de l’apparition du premier grain de PbI2(s) :*

**Ks = .**

*Lors de l’ajout de I- on a vu que la conductivité de la solution évoluait. En préparation nous avons mesuré la conductivité en fonction de l’évolution de solution d’ion iodure, pour une* **température de 25°C**

En préparation : détermination de Ks par conductimétrie

Solution titrée : V0 = 100mL d'une solution de nitrate de plomb à C0= 10-2 mol/L

Ajouter peu à peu un volume Vaj de solution d'iodure de potassium concentrée à C1 = 10-2mol/L

Pour chaque volume ajouter, reporter la conductivité.

* **Montrer la courbe**

**Diapo : Evolution de la conductivité**

* *Avant l’apparition du précipité, la concentration en I- dans la solution augmente et donc la conductivité également*
* *lorsque le précipité apparait la concentration en Pb2+ diminue et celle 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.**

En déterminant le volume exacte de solution d’iodure ajoutée lors de la cassure Vaj on peut remonter à la constante de solubilité de l’iodure de plomb**. (méthode des droites sur le graphe affiché)**

**Ks = . = ?**

Transition : On a défini un critère d'évolution et d'équilibre chimique, et qu’à l’équilibre

Qr,éq = Π(ai)νieq= K°(T)

On voit plusieurs possibilités pour « déplacer l’équilibre », cad changer les paramètres intensifs qui décrivent le système à l’équilibre : changer T et donc K° ou à T fixer, changer les activités ai pour retomber sur le même Qreq.

1. Déplacement d’équilibre
2. 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.

La position de l’équilibre est régie par la valeur de K° qui ne dépend que de la température. Nous alors donc nous intéresser de plus près à son évolution en fonction de la température.   
On sait que :

**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**

*Deux comportement des réactions chimique se dégagent de cette loi:*

* 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, diminuer T donne un gaz plus clair (moins roux) dans l’erlenmeyer, il y a donc plus de N2O4 (g) formé, K diminue quand la température augmente donc **ΔrH° < 0.**
* Et pour la réaction avec le PbI2(s)?

**[1] p.250**

Expérience 3 : Détermination du produit de solubilité de l’iodure de plomb pour différente température

* En préparation : On prépare une solution saturée de PbI2 de 400mL que l’on divise en 4 béchers.
* Devant le jury : 1 béchers dans un bain thermostaté à 30°C et 1 à 50°C (déjà prêt). On peut rajouter des grains de solide afin de s'assurer que la solution est saturée même à chaud.

Diapo : Influence de la température sur la solubilité de l’iodure de plomb

*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 et [Pb2+]=s et [I-]=2s** où *s est la solubilité de PbI2. (la quantité de PbI2 en mol qu'on peut dissoudre dans 1L de solution)*

*La loi de Kohlrausch donne* : **]=2s[**

Donc : **Ks = s\*(2s)² = 4s3 =**

* Devant le jury : Mesurer la conductivité pour la solution à 30°C et 50°C et entrer les valeurs dans l’Excel. Déterminer les Ks et les ln(Ks)

*En préparation on a également déterminé le Ks pour d’autres températures.*

*On peut alors tracer ln(Ks) en fonction de 1/T et la pente donne est égale à* **-****ΔrH°/R.**

* Devant le jury : tracer la courbe et déterminer **ΔrH°** *(positif car endothermique)*

*On a donc démontré quelque chose que l’on sait depuis la primaire : augmenter la température permet de solubiliser plus de solide.*

Transition : D'autres facteurs permettant de modifier un équilibre ?

1. Effet d’autres paramètres

**[3]**

Expérience 4 : Equilibre entre NO2(g) (roux) et N2O4(g) (incolore) : effet de la variation de la pression totale.

* Variation de volume à température constante, donc variation de pression : sous hotte, avec lunette et *gants en néoprène* avec feuille blanche. 🡪 Compression et dilatation

Si pas le tps en préparation : vidéo [[lien](https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y)]

Slide : Variation de la pression totale

*Le dioxyde d’azote, gaz roux, est en équilibre permanent avec son dimère le peroxyde d'azote, N2O4 qui est un gaz incolore :*

**2NO2(g) = N2O4(g)**

*A l’équilibre le quotient réactionnel se met sous la forme, grace à la loi de Dalton :*

**Qreq =( )eq**

*Lors d’une compression rapide, l’équilibre ne s’établie pas. Même composition du mélange réactionnel dans un volume plus petit 🡪 plus foncé.*

*La pression totale augmente mais le quotient réactionnel à l’équilibre est constant donc l’équilibre s’établie ensuite, la réaction consommant NO2.*

* *le gaz de la seringue devient incolore.* 🡪 *Déplacement de l’équilibre vers la production de N2O4(g)*

*Si il y a du tps :*

*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

*De manière générale, la composition du milieu réactionnel peut déplacer l’équilibre : effet d’ions commun, pH …*

CCL :

*Le déplacement d’un équilibre peut se faire en évacuant du système, une espèce formée comme lors de la synthèse d’un ester, ou l’appareil de Dean-Stark permet d’évacuer l’eau former et déplacer l’équilibre vers l’ester.*

*Ouvrir sur la notion de variance et l’optimisation d’un procédé chimique : on peut calculer précisément le nombre de degrés de liberté sur lesquels jouer à l’équilibre sans rompre ce dernier (disparition d’une espèce chimique)*