

## LC 22 Évolution et équilibre chimique

Présentée par : Martin

Correcteur : Nathalie Dhayer

Date : 16/01/20

### Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

#### Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Il est difficile de rendre cette leçon attrayante notamment à cause des calculs et démonstrations. Il faut donc absolument soigner les transitions, bien exploiter les expériences et toujours illustrer les notions par des exemples, ce qui a été fait ici, notamment avec l'exemple de la synthèse de l'ammoniac.

#### Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé est le suivant :

- I) Évolution d'un système vers l'équilibre
  - 1) Évolution d'un système
  - 2) Évolution d'une réaction chimique
  - 3) Caractérisation de l'équilibre
- II) Déplacement d'équilibre
  - 1) Influence de la température
  - 2) Influence de la pression
- III) Rupture d'équilibre

Le plan est très cohérent.

#### Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il faut bien s'entraîner aux démonstrations et aux calculs pendant la préparation pour que ce soit bien clair.

#### Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Influence de la température et la pression sur l'équilibre  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}$

Expérience bien menée, bien exploitée et bien comprise.

Attention de bien être au courant de quoi faire du gaz ensuite : il faut ouvrir les seringues dans un grand cristalliseur rempli d'eau (avec deux paires de gants) et on reforme ainsi l'acide nitrique.

Expérience 2 : Mesure du pKa de l'acide acétique

Expérience qui s'inscrit bien dans cette leçon.

Expérience 3 : synthèse de l'ester de poire : comparaison du rendement avec et sans Dean-Stark.

Il y a un souci de rendement supérieur à 100%, mais la tendance est quand même là : on a un plus grand rendement avec le Dean-Stark.

Peut-être qu'il faudrait parler des quantités d'eau formées et pas du rendement. Et si le jury pose la question, expliquer que le rendement n'est pas pertinent et donner des causes (présence d'eau dans le montage).

Il serait pertinent de faire des CCM pour s'assurer de l'avancement de la réaction.

**Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :**  
Comment lutter contre le stéréotype homme/femme en science ?

**Propositions de manipulations – Bibliographie :**

X

LC22 Titre : Evolution et équilibre chimique

Présentée par : Martin Bouillard

Correcteur : N. Dhayer

date : 16/01/2020

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
BUP n° 879 p 1173			
La chimie expérimentale tome 2	JF Le Maréchal	Dunod	
Chimie physique expérimentale	B Fosset	Hermann	
Chimie PC, PC*	T Ribeyre	De Boeck	

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p><u>Prérequis</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- premier principe ;</li><li>- deuxième principe ;</li><li>- potentiel chimique ;</li><li>- grandeur de réaction.</li></ul> <p><b>Introduction</b></p> <p>EXP : Lancement de la synthèse de l'ester de poire (enfin c'est ce que l'on pensait...). On y reviendra plus tard car la réaction est lente.</p> <p>EXP : Equilibre de la réaction <math>\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})</math></p> <p>Pour trois températures (0 dans un bain de glace, 25 à température ambiante et 50°C dans un bain marie), on compare la couleur du mélange gazeux contenu dans chaque erlenmeyer. Le gaz a été synthétisé pendant la préparation (acide nitrique sur cuivre). Explication de la manipulation. Le dioxyde d'azote est roux alors que l'autre est incolore. On montre les trois erlenmeyer qui ont des couleurs différentes. Cela montre qu'on a trois équilibres différents.</p> <p>L'objectif de la leçon est de comprendre comment caractériser l'équilibre et l'évolution d'une réaction chimique, mais aussi de voir comment on peut déplacer l'équilibre.</p> <p><b>1. Evolution d'un système vers l'équilibre</b></p>

### 1.1. Equilibre d'un système (2')

On fait plusieurs hypothèses :

- on se place à l'équilibre thermodynamique ;
- on considère un système fermé ;
- on s'intéresse à des transformations isothermes et isobares.

Pour caractériser le système, on s'intéresse à l'entropie, avec les variables naturelle ( $V, S, n_i$ ). On préfère contrôler la température et la pression donc on utilise l'enthalpie libre  $G$  avec les variables naturelles ( $P, T, n_i$ ) :

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

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

$$\Delta H = W' + Q = T \Delta S$$

où  $W'$  est le travail des autres forces que les forces de pression ( $W'=0$  ici).

En appliquant le 2<sup>e</sup> principe on trouve  $S_e < \Delta S$  car  $S_c > 0$ . Ainsi, on a toujours

$$\Delta H < T \Delta S$$

d'où

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

Ce qui traduit que  $G$  ne peut que diminuer. C'est bien le potentiel thermodynamique du système qui est minimal à l'équilibre.

*Transition : On peut décrire l'évolution d'un système, mais dans notre système, on a une réaction chimique.*

### 1.2. Evolution d'une réaction chimique (7')

On fait le tableau d'avancement pour la réaction du  $\text{NO}_2$ . Avec les hypothèses initiales (isobare et isotherme), on a

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

où les  $dn_i$  sont liés. On introduit l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  définie comme

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

où  $\xi$  est l'avancement de la réaction. Comme vu précédemment,  $dG < 0$  donc

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0.$$

On a donc, si :

- $\Delta_r G < 0$ , 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.

$\Delta_r G$  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.*

### 1.3. Caractérisation de l'état d'équilibre (11'30'')

On a vu

$$dG = \Delta_r G d\xi = \sum \mu_i dn_i.$$

Or

$$n_i = n_{i0} + v_i \zeta$$

d'où

$$dn_i = v_i d\zeta$$

ce qui nous donne

$$\Delta_r G d\zeta = \sum \mu_i v_i d\zeta$$

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \sum v_i \ln a_i$$

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod a_i^{v_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

où  $Q_r$  est le quotient de réaction. A l'équilibre  $Q_r = K$  et  $\Delta_r G = 0$  d'où

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

On peut étudier le signe de  $K$  en fonction du signe de  $\Delta_r G^\circ$  :

- $\Delta_r G^\circ > 0$  : on favorise les réactifs ( $K < 1$ ) ;
- $\Delta_r G^\circ < 0$  : on favorise les produits ( $K > 1$ ).

EXP : Mesure du  $pK_a$  de l'acide éthanoïque.

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

## 2. Déplacement d'équilibre

### 2.1. Influence de la température (21')

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

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

avec

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

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.

$\Delta_r H^\circ$  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  $\Delta_r H^\circ > 0$ .

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

### 2.2. Influence de la pression (28'30'')

EXP : Évolution de la réaction  $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$  en fonction de la pression.

On écrit la constante de réaction et, comme  $K$  est fixé, si  $P$  augmente, on voit que la quantité de  $NO_2$  doit diminuer. C'est la loi de Le Chatelier qui stipule que l'équilibre d'une réaction, si elle est perturbée, est déplacé dans un sens qui tend à s'opposer à la perturbation.

Présentation du procédé Haber-Bosch pour un exemple d'utilisation industrielle, avec les arguments énergétiques (1% de la consommation mondiale soit 100 EPR)

*Transition : Il existe d'autres façons de déplacer l'équilibre.*

### 2.3. Rupture d'équilibre (33')

SLIDE : Synthèse de l'ester de poire

SLIDE : Dean-Stark

Comparaison entre les deux procédés (synthèse avec et sans Dean-Stark).

Oups on avait de mettre un des deux réactifs dans le ballon, du coup pas d'eau pour juger de l'avancement de la réaction.

Pas grave on l'avait fait en préparation et on a bien vu que l'avancement était plus important avec Dean-Stark qu'avec un reflux simple.

### Conclusion (38')

#### Questions posées

**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.

**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  $\text{CaCl}_2$ .

**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  $\text{N}_2$  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  $\text{CO}_2$

**Fonctionnement du pH-mètre ?**

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

**Comment neutraliser le gaz ?**

Dans l'eau

**Vous avez dit MON pH-mètre : il vous a coûté combien ?**

Haha

### Commentaires

La leçon est pas facile, mais tu t'en es bien tiré, très clair, avec des applications, des calculs etc.  
C'est très bien !

Lors des questions, il ne faut pas hésiter à justifier le choix : ce n'est pas forcément une critique négative.

**Expérience 1 - Titre :** Etude de l'équilibre entre  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  (gaz)

**Référence complète :** BUP n°879 p 1173

Équation chimique et but de la manip :  $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$

La principale phase expérimentale consiste à synthétiser le gaz (acide nitrique sur cuivre).

Après il faut bien en prélever dans différents récipients et les fermer hermétiquement (seringues plus erlenmeyer + bouchon + paraffine).

Le but est d'observer le déplacement de l'équilibre de la réaction entre les deux gaz à différentes températures et pressions, ce qui est facile car  $\text{NO}_2$  est coloré alors que  $\text{N}_2\text{O}_4$  non.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Rien de spécial. Quand ils disent peu d'eau dans le cristalliseur pour la synthèse, c'est vraiment peu. Sinon l'acide est trop dilué et la réaction est très lente. Tout faire sous hotte. Neutraliser le gaz en le faisant buller dans l'eau.

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Compression du mélange gazeux dans les seringues et erlenmeyer dans les différents bains.

Durée de la manip : 5 min + 20 min pour la préparation et stockage du gaz

**Expérience 2 - Titre :**

**Référence complète :** Déplacement d'équilibre par élimination de l'eau fermée

Équation chimique et but de la manip : Synthèse de l'ester de poire, avec un Dean Stark pour augmenter le rendement de la synthèse.

On veut comparer l'avancement de la réaction avec et sans Dean Stark en mesurant le volume d'eau formé. On a bien trouvé qu'il y a plus d'eau dans le cas du Dean Stark ce qui montre un rendement supérieur. Toutefois dans les deux protocoles on obtient un rendement supérieur à 100%. On a re-essayé en prenant soin de sécher les réactifs et le solvant avec du sulfate de magnésium mais le résultat a été le même. Peut-être faudrait-il ajouter une garde  $\text{CaCl}_2$  pour empêcher l'eau de rentrer dans le montage ??? Le protocole propose une autre méthode pour mesurer le rendement que nous n'avons pas essayé car il faut peser ce qui est impossible en live.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

On fait aussi la manip avec un reflux simple et on compare les rendements.

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Lancement de la manip + mesure de la quantité d'eau vers la fin de la leçon.

Durée de la manip : 1h, le plus long étant d'attendre que la réaction se fasse.



**Expérience 3 - Titre :** Enthalpie de dissolution de l'acide éthanóïque

**Référence complète :** Chimie physique expérimentale, Bruno Fosset p 81

Équation chimique et but de la manip : Mesure du pH d'une solution avec une concentration en acide éthanóïque donnée.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : La concentration qu'ils indiquent est... et bien... indicative. On peut bien sûr utiliser ce qu'on a sous la main.

Commentaire éventuel :

La manip est toute bête mais fonctionne pour peu que le pH-mètre soit correctement étalonné.

Phase présentée au jury :

Mesure du pH.

Durée de la manip : 5 min même pas sans compter l'analyse des résultats. Plus s'il on souhaite ré étalonner le pH-mètre juste avant de faire la mesure.

**Expérience 4- Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 5 - Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »**

**Question posée : Comment lutter contre l'inégalité Homme/Femme en Science ?**

**Réponse proposée :**

Mentionner des femmes qui ont fait avancer la science.

Lutter contre les comportements en classe genre je ne veux pas être avec elle car elle nulle.

Les femmes n'avaient pas le droit d'accéder au milieu académique c'est pour ça qu'il y en a peut.

Ne pas genrer les métiers : ne pas dire la préparatrice la préparatrice.

**Commentaires du correcteur :**