

LC22 – EVOLUTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : PSI

Bibliographie

✚ http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf, Cours de Martin Vérot

→ l'essentiel

✚ Sanz

→ pour la deuxième partie surtout.

Prérequis

- Interaction électrostatique
- Dipôle électrostatique

Expériences

- ☞ Premier et second principes de la thermodynamique
- ☞ Détermination du pKa de l'acide éthanóique

Table des matières

1	Évolution d'un système chimique	2
1.1	Critère d'évolution	2
1.2	Définition d'un état d'équilibre	3
1.3	Grandeurs standard de réaction	3
2	Déplacement d'équilibre	4
2.1	Influence de la température : modification de K	4
2.2	Autres facteurs : modification de Q	4

Remarques sur les leçons précédentes

Introduction

1 Évolution d'un système chimique

Définition du cadre : système fermé subissant 1 réaction. Température et pression fixées. Par conséquent, l'enthalpie libre est le potentiel thermo d'intérêt.

1.1 Critère d'évolution

✚ *Cours de Martin le s et un peu mon cours de prépa jvpm*

Le premier principe est un principe de conservation qui nous permet d'effectuer des bilans. Si on s'intéresse au sens d'évolution d'un système, il faut utiliser le caractère non conservatif de l'entropie traduit par le second principe. Réécrivons la différentielle de $G = U + PV - TS$ pour une évolution monobare et monotherme :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1)$$

$$= \delta W + \delta W' + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \text{Premier principe} \quad (2)$$

$$= \delta W' + VdP - T\delta_i S - SdT \quad \text{Second principe + évolution monobare} \quad (3)$$

$$= \delta W' + VdP - SdT - T\delta_i S \quad (4)$$

À température et pression constante et en l'absence d'autre travail que celui des forces de pression, on obtient

$$dG = -T\delta_i S \leq 0$$

d'après le second principe. L'enthalpie libre joue bien le rôle de potentiel thermodynamique pour notre système : l'évolution du système sera dans le sens de $dG \leq 0$, vers un état d'équilibre où $dG = 0$

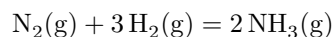
Or par construction G ne dépend que de (T, P, n_i) donc à pression et température constante sa différentielle peut se réécrire

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

avec $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P}$ le potentiel chimique du corps i . Dans le cas d'une seule réaction chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i$ les variations quantités de matières sont reliées par la stoechiométrie de la réaction. On peut alors écrire

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

On appelle $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction. La conséquence du second principe est donc que le sens d'évolution du système, autrement dit le signe de l'avancement de la réaction est fixé par le signe de $\Delta_r G$. Par exemple pour la synthèse de l'ammoniac dont la réaction est



Faire tableau d'avancement pour écrire les variations de quantités de matière avec ξ : si $\Delta_r G$ positif la production d'ammoniac est thermodynamiquement impossible. Si $\Delta_r G$ négatif alors (sauf blocage cinétique) la réaction se fera dans le sens de la production d'ammoniac (ui ui l'industrie).

| Comment exprimer ce $\Delta_r G$ qui pilote notre réaction ? Il va falloir exprimer les potentiels chimiques



1.2 Définition d'un état d'équilibre

✚ Fosset p 115

L'état d'équilibre comme nous venons de l'étudier sera déterminé par $dG = 0$ soit dans le cas de notre système $\Delta_r G = 0$. Pour trouver cet état d'équilibre il nous faut donc exprimer les potentiels chimiques. L'expression du potentiel chimique d'un constituant participant à une réaction chimique est de la forme $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ où a_i est l'activité du constituant en question et $\mu_i^\circ(T)$ son potentiel chimique standard du corps. On ne s'intéressera qu'à des systèmes idéaux, et on pourra donc faire les approximations suivantes :

Système idéal	Activité du système idéal
Gaz parfait pur	$\frac{P}{P^\circ}$
Gaz parfait en mélange idéal	$\frac{P_i}{P^\circ}$
Solide ou liquide pur	1
Mélange solide ou liquide idéal	$x_i^{l/s}$
Solvant d'une solution idéale	1
Soluté d'une solution idéale	$\frac{C_i}{C^\circ}$

En réinjectant dans l'expression de $\Delta_r G$ il vient

$$\Delta_r G(T, P, a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, a_i) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, P^\circ)}_{\Delta_r G^\circ(T)} + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

On voit apparaître un terme indépendant des activités des constituants ou de leurs quantités de matière mais dépendant uniquement de la température : c'est l'enthalpie libre standard de réaction. On retrouve également le quotient réactionnel que vous connaissez déjà. Si on définit la constante de réaction $K^\circ = \exp -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$, alors on retrouve la loi de Guldberg et Waage qui caractérise l'équilibre d'un système vis à vis d'une réaction chimique :

$$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^\circ$$

Cette relation traduit un équilibre macroscopique : à l'échelle microscopique la réaction a lieu dans les deux sens. L'évolution spontanée du système, c'est donc l'ajustement de Q_r à K° :

- Si $Q_r < K^\circ$ alors $\Delta_r G < 0$: la réaction se fait dans le sens direct.
- Si $Q_r > K^\circ$ alors $\Delta_r G > 0$: la réaction se fait dans le sens indirect.

Retour sur la synthèse de l'ammoniac : script py Connaissant la constante d'équilibre à 300 K, on peut déterminer l'allure de $\Delta_r G$ en fonction de la réaction en calculant Q_r en fonction de x (bon vrr tu le feras c pas sorcier). On a une annulation qui correspond à la composition d'équilibre, commentaire sur le signe de part et d'autre de l'annulation et sur le sens d'évolution du système.

↓ *L'état d'équilibre est donc donné de manière univoque par la loi de Guldberg et Waage. Cependant pour pouvoir l'exploiter il nous faut déterminer K°*

1.3 Grandeurs standard de réaction

Revenons à l'enthalpie standard de réaction : par définition de G on peut la réécrire comme $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$. On se placera dans l'approximation d'Ellingham où les enthalpie et entropie standard de réaction sont indépendantes de la température (en dehors des changements d'état). Pour connaître l'équilibre à la température T il nous faut donc connaître ces deux valeurs. Allez on applique



Précipitation d'AgCl

▲ PdB p75



Pile de concentration, on détermine $\Delta_r H$ et S par régression affine. Faire en montant parce qu'on a l'agitation qu'avec le chauffage

2 Déplacement d'équilibre

2.1 Influence de la température : modification de K

La constante d'équilibre associée à une réaction ne dépend, comme vous le savez, que d'un seul paramètre : la température. Mais de quelle forme est cette dépendance ? En fait elle est donnée par la loi de Van't Hoff qui la relie à l'enthalpie standard de réaction associée :

$$\frac{d \ln K_T^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (5)$$

Franchement je ne me risquerais pas à faire la démo de Francis et Camille, si on veut une démo propre faut partir de Gibbs-Helmholtz mais bon on peut pas trop la mettre en pré-requis ici je pense.

R et T^2 étant toutes les deux positives, le signe de $\frac{d \ln K_T^\circ}{dT}$ et donc de $\frac{dK_T^\circ}{dT}$ va dépendre uniquement du signe de l'enthalpie standard de réaction :

- Si la réaction est endothermique : $\Delta_r H^\circ > 0$ et donc la constante de réaction croît avec la température.
- Si la réaction est exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$ et donc la constante de réaction décroît avec la température.
- Si la réaction est athermique : $\Delta_r H^\circ = 0$ et donc la constante de réaction ne dépend pas de la température.

Donc si l'on part d'une situation d'équilibre à T_1 avec K_1 et que l'on perturbe l'équilibre avec une augmentation de température T_2 qui induit une nouvelle constante K_2 on a trois cas possibles. **"schéma" des trois cas possibles, on compare Q qui lui ne change pas à K_2 pour expliquer le sens d'évolution**

Cet effet fait écho au principe de modération de Le Chatelier (rpz la mif) : l'équilibre s'oppose aux contraintes que l'on cherche à exercer sur un système physico-chimique. Une augmentation de la température va déplacer l'équilibre dans le sens endothermique.

L'évolution de K_T° avec la température est donc à considérer au cas par cas. Dans la grande majorité des cas, la dissolution des sels ioniques dans l'eau est une réaction endothermique. On comprend donc mieux pourquoi une augmentation de température conduit à une augmentation de solubilité. Par contre, la dissolution des gaz est en général exothermique donc une augmentation de température diminue leur solubilité (exemple du dioxyde de carbone et du réchauffement climatique : pollution thermique). Enfin, une esterification est une réaction qui est globalement athermique donc la température n'aura a priori pas d'effet sur l'équilibre. Mais alors pourquoi on chauffe ? Eh bien pour la cinétique, la thermodynamique ne fait pas tout dans la vie réel en temps limité.

2.2 Autres facteurs : modification de Q

Si la température est le seul paramètre dont dépend la constante standard de réaction, ce n'est pas la seule manière d'influencer un équilibre ! En effet, l'équilibre est atteint si et seulement si $Q = K$ donc il faut regarder de quels paramètres peut dépendre Q ! Commençons tout d'abord par étudier la potentielle influence de la pression sur un équilibre.

Pour cela prenons une réaction modèle : la dimérisation du dioxyde d'azote.



Si on écrit le quotient réactionnel associé on a (faire plus d'étapes au tableau si on a le temps) :

$$Q = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{x_{\text{NO}_2}^2 P} \quad (7)$$

Une augmentation de pression diminue donc le quotient réactionnel. Après augmentation de la pression, l'équilibre va donc évoluer de manière à égaliser le quotient réactionnel et la constante standard de réaction et donc augmenter le quotient réactionnel : l'équilibre est donc déplacé dans le sens direct. C'est ce que nous allons vérifier dans l'expérience suivante :



Gaz roux

⚡ Dans un TP de thermo



Bon les bails avec l'acide méga vnr on le fait en prépa, on prend juste la seringue avec nous devant le jury.

Protocole de la référence principale

- ◆ Prendre une seringue en plastique d'un volume total de 10 mL. Approcher une flamme du bout de la seringue afin de la refermer hermétiquement en faisant fondre l'embout.
- ◆ Dans un cristallisoir contenant un peu d'eau, déposer des copeaux de cuivre (environ 5 g). Placer un entonnoir à l'envers au-dessus afin de confiner le cuivre. Par la tubulure de l'entonnoir, à l'aide d'une pipette PASTEUR, introduire de l'acide nitrique concentré. Il sera nécessaire d'en ajouter à plusieurs reprises ce qui correspond à environ 5 mL d'acide nitrique concentré afin d'observer l'apparition de la coloration rousse des vapeurs de dioxyde d'azote.
- ◆ Poser la seringue retournée sur l'entonnoir (en ayant pris soin d'enlever le piston !). La seringue se remplit de gaz roux et la solution à l'intérieur de l'entonnoir se colore en bleu. Repositionner rapidement le piston de la seringue. Afin de pouvoir observer aisément les changements de teinte, il est nécessaire que la coloration soit assez importante. Il peut être judicieux de remplir à l'identique une autre seringue qui servira de témoin.

Influence de la température à pression constante

- ◆ Plonger la seringue remplie de gaz dans un cristallisoir contenant un mélange eau/glace (à 0 °C), il ne faut pas bloquer le piston de façon à garder la pression constante. On observe un éclaircissement du contenu de la seringue.
- ◆ Plonger ensuite la seringue dans un bain d'eau chaude à 60 °C, la couleur devient plus foncée.

Influence de la pression à température constante

Enfoncer rapidement le piston de la seringue. La couleur devient plus foncée puis s'éclaircit. Pour que le phénomène soit plus visible, il est judicieux de présenter la manipulation sur un fond blanc.

Pas de remarques spéciales mais parfois il faut attendre un peu et/ou ne pas hésiter à rajouter de l'acide.

Il est facile de se convaincre que ce résultat peut se généraliser : c'est la stoechiométrie des espèces en phase gaz qui va déterminer la dépendance de Q en P . On retiendra alors le résultat suivant : à température constante, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre dans le sens de la disparition de la quantité de matière en phase gazeuse. Cette règle fait une fois de plus ici écho au principe de modération de Le Chatelier : la disparition de quantité de matière en phase gazeuse s'oppose à l'augmentation de la pression.

Une autre manière d'influer sur le quotient de réaction (expression au tableau) c'est de jouer sur la composition du système. Prenons l'exemple de la réaction de saponification :



Le quotient de réaction s'exprime alors :

$$Q = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]} \quad (9)$$

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut diminuer le quotient de réaction. On a alors deux possibilités qui sont mises en oeuvre en laboratoire, souvent conjointement :

- Travailler avec un excès d'alcool : une augmentation de la concentration en alcool abaisse le quotient de réaction. (pourquoi pas l'acide ? bah pck l'alcool on s'en fout d'en mettre plein, c'est pas le "réactif d'intérêt".)
- Éliminer l'eau formée au cours de la réaction : c'est réalisé grâce à un principe de distillation que l'on verra dans le chapitre suivant.

Ce résultat peut encore une fois se généraliser : pour déplacer un équilibre dans le sens direct, on peut introduire un réactif en large excès ou éliminer un des produits. L'élimination de l'eau est mise à profit dans pleins d'autres réactions en chimie organique.

Toutefois ici, on a considéré que l'évolution de Q vers K était toujours possible sans aucune contrainte, est-ce vraiment toujours le cas ? Pour répondre à cette question je vous propose d'étudier un dernier équilibre : celui de la dissociation du carbonate de calcium :



Pour un système composé initialement de 0,1 mol de carbonate de calcium dans une enceinte vidée d'air de volume 10 L, le quotient réactionnel initial, égal à $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$ vaut zéro. Il y a donc dissociation jusqu'à ce que la pression partielle en dioxyde de carbone atteigne 0,36 bar si c'est possible ! Il faut donc le vérifier :

$$\xi = n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{0,36 \cdot 10^5 \times 10^{-2}}{8,314 \times 1100} = 0,04 \text{ mol}$$

Ce résultat étant inférieur à l'avancement maximal, il est possible d'atteindre un état d'équilibre.

Si la même expérience est maintenant effectuée dans un récipient de 1 m³ sans dioxyde de carbone initialement, le calcul de l'avancement à l'équilibre donne $\xi = 3,93$ mol, ce qui n'est pas possible car la quantité introduite est plus faible. Il y a alors consommation totale du carbonate de calcium et rupture d'équilibre. Comme après la consommation totale le quotient réactionnel ne peut plus évoluer, le système est dit au repos chimique (pas obligé de caser repos chimique, c'est du HP).

Le phénomène de rupture d'équilibre est permis car l'activité des solides est ici constante et égale à 1. Ce phénomène se retrouve alors aussi au niveau des réactions de précipitation.

Retours

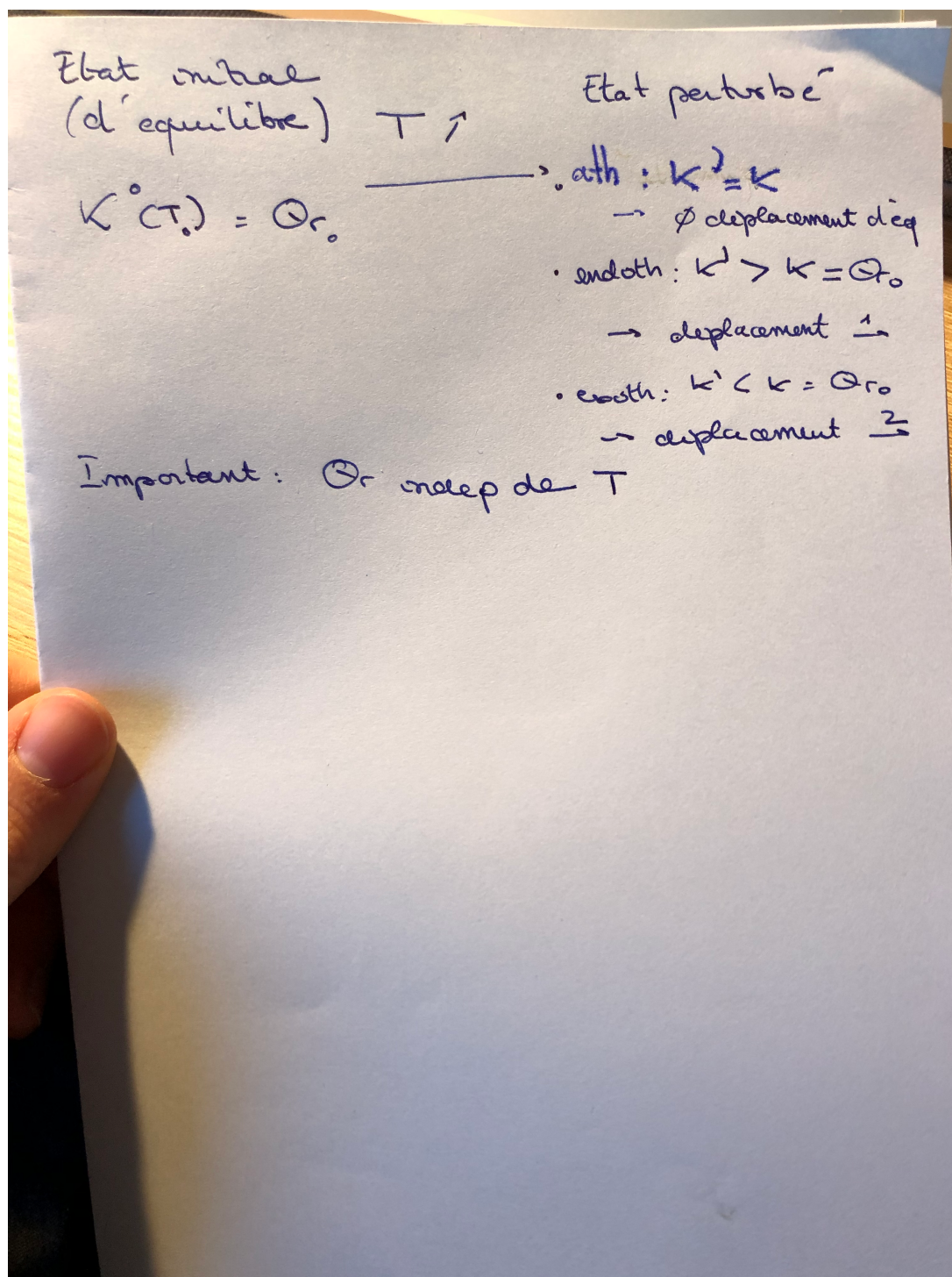


FIGURE 1 – Schéma à projeter/refaire au tableau pour bien expliquer le déplacement d'équilibre (possible avec augmentation de P). Bien insister sur ce qui varie quand on change la variable d'état et ce qui ne varie ap.