

LC23 – ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

12 juin 2021

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

Oui
MR C

L'équiiiiiiiibre eeeeeest fraaaaaagiiiiile

Kyo^a, L'équilibre

a. J'assume.

Niveau : PSI

Commentaires du jury

Bibliographie

- | | |
|--|--|
| ↗ <i>Chimie tout-en-un MP PT</i> , Fosset | → Chapitre 4 |
| ↗ <i>Poly de Thermodynamique</i> , Martin Vérot | → Chapitre 4 |
| ↗ <i>Chimie Physique Experimentale</i> , Fosset | → Acide Benzoïque |
| ↗ <i>JFLM 2</i> , JFLM | → Dean Stark |
| ↗ <i>Poly TP thermodynamique 1</i> , Guillaume George | → NO ₂ /N ₂ O ₄ |
| ↗ <i>L'épreuve orale du CAPES de Chimie</i> , Porteu de Bu-
chère | → Dissolution chlorure d'argent |

Prérequis

- Fonctions thermodynamiques (U, H, F, G) et grandeurs de réaction associées
- Premier principe et deuxième principe de la thermodynamique réactionnel (première année)
- Constante d'équilibre thermodynamique, quotient de réaction
- Equation-bilan, tableau d'avancement, nombres stoechiométriques algébriques
- Mélanges binaires (si Dean Stark)
- Potentiels chimiques
- Solubilité, dissolution

Expériences

- ☛ NO₂
- ☛ Dissolution chlorure d'argent
- ☛ Dissolution acide benzoïque
- ☛ Dean Stark

Table des matières

1	Évolution d'un système chimique	2
1.1	Application du second principe	2
1.2	Condition d'équilibre d'une réaction chimique	2
2	Position de l'équilibre	2
2.1	Influence de la température	2
2.2	Influence de la pression	3
2.3	Changer la composition du système	3
3	Questions	3

L'acide benzoïque met trois plombs à se solubiliser, le lancer tôt. Egalement : ne pas en mettre dix tonnes, t'inquietes ça va saturer. Mettre trop de solide=pipeter du solide=nul. Aussi faire genre 0°C, 20°C, 30°C, 40°C. Pourquoi? 50°C tout recristallise dans la pipette c'est l'enfer

Introduction

On a commencé la thermo avec le premier principe (bilans), il nous a fallu le seconde principe pour prévoir le sens d'évolution. Vidéo pluie d'or : transformations dépendent de T .

Qu'est-ce qui fixe l'équilibre d'un système chimique, qu'est-ce qui fait qu'il évolue ?

1 Évolution d'un système chimique

1.1 Application du second principe

Énoncé premier principe en U , énoncé en G , intérêt pour le chimiste.

Énoncé second principe en G pour T, P constants.

Apparition de $\Delta_r G$, amenée naturellement du coup + expression de $\Delta_r G$ avec les potentiels chimiques.

1.2 Condition d'équilibre d'une réaction chimique

Formule d'Euler + expression des potentiels chimiques \rightarrow expression de $\Delta_r G$ en fonction de Q . On ajoute l'expression de K° en fonction de $\Delta_r G^\circ$, on arrive finalement à :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ} \right) \quad (1)$$

On interprète : évolution, équilibre.

Cas où l'équilibre thermo ne peut pas être atteint (système hétérogène, blocage cinétique).

↓
Donc les grandeurs intéressantes sont Q et K° . De quoi dépendent-elles ?

2 Position de l'équilibre

2.1 Influence de la température

On a vu en intro que à haute température, PbI_2 se dissout, et se redissout en à basse température. Quantitativement, on a la loi de Van't Hoff :

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

Interprétation avec les réactions exo/endothérmiques.

Approx d'Ellingham. On va mesurer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour une réaction, la dissolution de l'acide benzoïque.

Dépendance en température de la solubilité de l'acide benzoïque

☞ Fosset page 106

⊖

En direct, on prend la solution saturée à température ambiante, on en pipette 5 mL et on dose avec la soude diluée par colorimétrie (rouge de phénol parce que la $\varphi\varphi$ s'est faite cancel).

Si l'acide benzoïque marche pas : dissolution d'AgCl à la place.

2.2 Influence de la pression

On va se pencher sur la réaction en phase gazeuse $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$. On donne le quotient de réaction (juste svp). On donne la loi de modération de Le Châtelier, on va la constater expérimentalement.



Déplacement d'équilibre en phase gazeuse

🔗 "N2O4" sur Bupdoc ou TP thermo 1



Influence de la pression, de la température.

Tiens un gaz orange, c'est marrant ça! (NO_2 Guillaume Georges) Faire gaffe avant (gros acide), pendant (gros gaz méchant) et après (ne pas balancer le cuivre à 0.1 M dans l'évier) l'expérience.

Bien mentionner qu'en faisant varier la pression on ne change pas K° , qui ne dépend que de la température. Raisonner à partir d'une position d'équilibre.

2.3 Changer la composition du système

Dean stark temps. Raisonner à partir d'une position d'équilibre aussi.



Ésterification sous Dean-Stark

🔗 JFLM 2



La réaction est pas au programme mais on s'en fout, on doit juste savoir que la réaction crée de l'eau. Donc, en évacuant l'eau au fur et à mesure grâce à un montage Dean-Stark, on déplace l'équilibre dans le sens direct. Quantitativement on peut montrer que la réaction est quasi totale en mesurant le volume de flotte.

Conclusion

Aspect cinétique important aussi, compromis, prochain cours.

3 Questions

Très plaisant à écouter, très fluide, très bien expliqué, très pédagogique, quelques manques de précision peut-être mais on pinaille. Les exemples sont bien choisis.

- Pluie d'or : toujours dans ce sens là la dépendance en température? Changement d'apparence de PbI_2 avant/après recri : pourquoi? Structure cristalline.
- Existence d'équilibre en système hétérogène : pourquoi on l'atteint pas toujours? Et est-ce qu'on l'atteint toujours pour un système homogène? Pour une réaction de dissolution par exemple, parfois on a disparition d'un produit ou d'un réactif, donc on peut pas écrire la condition d'équilibre avec K° . Pour un système homogène, parfois l'équilibre thermo n'est pas atteint à cause des blocages cinétiques.
- Principe de Le Châtelier : le résumer en quelques mots. On peut l'appliquer à la température et à la pression, mais parfois pour la température on l'appelle loi de Van't Hoff. Question de dénomination...
- Approx d'Ellingham : quel est son domaine d'application? \rightarrow Expressions théoriques des dérivées de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ (en fonction des capacités calorifiques). Condition : pas de changement de phase. En pratique, lequel varie le plus? $\Delta_r S^\circ$. Quantitativement, quelle erreur cette loi introduit-elle? Ça dépend pas mal des systèmes, en général avec les systèmes usuels l'erreur est inférieure à 10%.
- Unité de la constante d'équilibre?

- Pour la dissolution de l'acide benzoïque, on trouve un truc moche : est-ce que c'est parce qu'on a laissé plus de temps au système pour s'équilibrer ? Est-ce que ça va dans le bon sens ? (Le point trouvé en live à température ambiante est au-dessus des deux points faits avant à 0 degrés et 70 degrés). Du coup l'hypothèse est pas bonne, on sait pas trop pourquoi...
- Dean-Stark : quelle condition sur le solvant pour que ça marche ? Non-miscibilité liquide, hétéroazéotrope avec l'eau. Volume d'eau obtenu donne un rendement >1 : pourquoi ? On a du produit ou du réactif avec (hétéroazéotrope avec l'eau, a priori bof) ?

QVR : un étudiant vous dit qu'il croit pas à ce que vous dites, il dit que la vérité n'est pas dans les manuels, que les manuels sont manipulés.

Réponse : dans les manuels et dans les cours, on se base sur des observations de la vie de tous les jours, sur l'expérience. La science n'a à répondre que de son efficacité pratique, de sa capacité à expliquer ce qui nous entoure.

Quid du big bang, de l'évolution, de trucs pas visibles dans la vie de tous les jours ? Quel argument pour le convaincre de bosser ?

De base le but c'est décrire ce qui nous entoure. Grâce aux outils développés dans ce but, on peut faire des prolongements vers la description vers des phénomènes plus grands. Idée qu'on travaille avec de modèles appelés à évoluer (Newton \rightarrow Einstein par exemple). Importance de connaître les modèles avant de les remettre en question, et pour ça il faut bosser.