

# LC 15: Evolution et equilibre chimique

Nom: CPGE

Bibli: BUP 879

Pre requis: Potentiel chimique  
Grandeurs standard de react°  
(notamment enthalpie)

Vin un Chimie PC Esst 2014  
Turkum Rabaye Chimie PC de bech 2014  
Handbook

Bottin Cours de chimie de niveau Avancé 1981

Amply H-Prepa Chimie de niveau 2003  
PA PS PT

## Intro

Connaître le sens d'évolution d'un système physique chimique est un véritable enjeu tant du pt de vue industriel, que du pt de vue de la sécurité dans le né de tous les jours. Prenons par exemple la synthèse de l'ammoniac. Il est utilisé principalement sous forme de sels ammoniacaux comme engrais, le reste servant d'agent de synthèse. La production annuelle d'ammoniac est de l'ordre de 3 milliards de tonnes. Le react° de cette synthèse est en équilibre chimique et compte tenu des volumes de product°, il semble indispensable de comprendre comment la thermo permet de mesurer le sens d'évolution de cette équilibre.

Avant dans cette leçon nous allons voir comment on peut caractériser un éq. chimique afin notamment de parler son sens d'évolut° et sa quité influence.

La synthèse ammoniac = à partir de diazote et de dihydrogène  
→ react° exothermique avec diminut° de la qité de matière en phase gazeuse.  
Le choix indus. adopté →  $T = 600^\circ\text{C}$  avec des bas  $P < 10^3$  bar  
↳ ce choix déplace l'équilibre vers le format° d'ammoniac

Dupe ste amigereau

# I) Conditions d'évolution et d'équilibre

On considère une réaction chimique tel que  $\sum \nu_i A_i = 0$

A affinité chimique  
 $A^\circ = -\Delta_r G^\circ$

## 1) Conditions d'évolution

On a  $dG = VdP - SdT + \sum p_i dn_i$

En considérant que cette réaction est isotherme et isobare  $dG = \sum p_i dn_i = \sum \nu_i p_i d\xi$   
 la variable de 1<sup>er</sup> ordre

Soit enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G = \left. \frac{dG}{d\xi} \right|_{T,P} = \sum \nu_i G_{m,i} = \sum \nu_i p_i \quad \text{def de } \xi$$

## 2) Def de l'enthalpie libre

On sait que  $G = U + PV - TS$

On considère un syst fermé (soumis uniquement aux forces de pression), siège d'une réaction chimique irréversible (évolution spontanée), isotherme et isobare:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP - TdS_{\text{cré}} = -TdS_{\text{cré}} \leq 0$$

$$dS_{\text{cré}} = \frac{-dG}{T} = \frac{-\Delta_r G \times d\xi}{T}$$

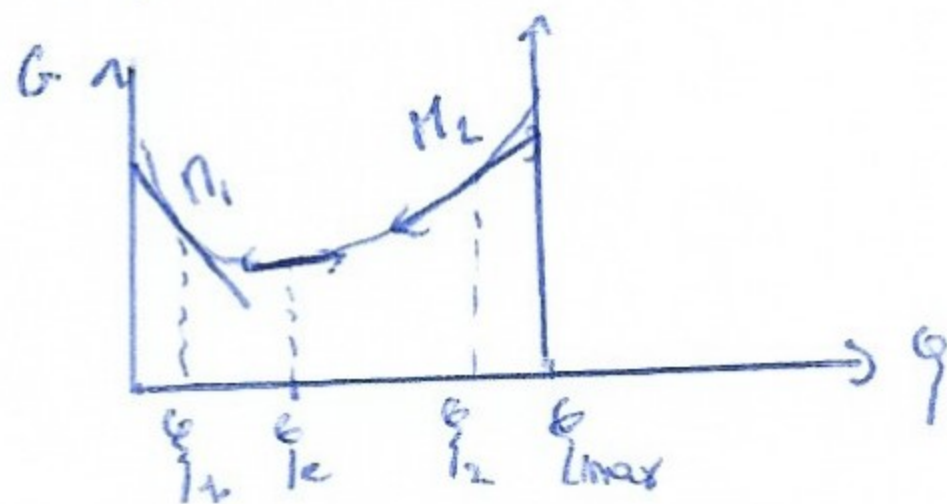
L'évolution de la réaction ~~implique~~ provient de l'entropie (accrét le désordre microscopique)

On en déduit donc que  $\Delta_r G$  et  $d\xi$  st de signe opposé dans le cas d'une évolution spontanée

$d\xi > 0$  implique  $\Delta_r G < 0$  sens direct

$d\xi < 0$  implique  $\Delta_r G > 0$  sens indirect

À l'éq  $d\xi = 0 \Rightarrow \Delta_r G = 0$  soit  $dS_{\text{cré}} = 0$  les temps intenses et donc réversible



2) Relato avec la cste d'equilibre

Pour chaque constituant  $A_i$ , a un instant  $t$   $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$

L'enthalpie libre de react°  $\Delta_r G$  en cours d'evoluc° est donc

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln(a_i)) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{\Delta_r G^0} + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) \quad (b)$$

$\Delta_r G^0$  enthalpie standard de react° libre

(b) Second terme: fonction° qui fait apparaitre un quotient reactionnel

$$\sum_i \nu_i \ln(a_i) = \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) = \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$Q$

$$\rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_{r,eq})$$

À l'eq.,  $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \Delta_r G(T) = \Delta_r G^0 + RT \ln(K^0)$

Le syst atteint l'eq. quand la funct°  $G$  est minimale soit quand  $\Delta_r G = 0$

$$0 = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_{r,eq})$$

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

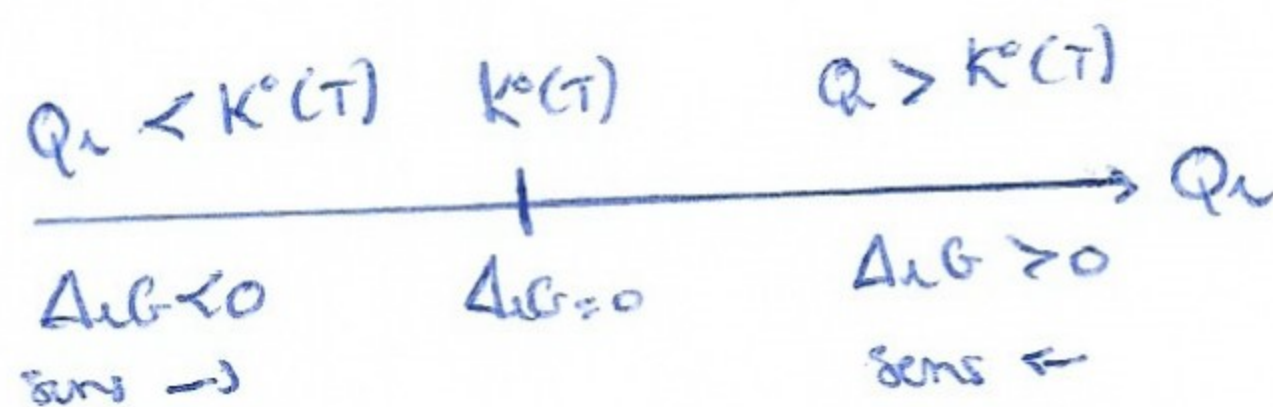
La loi des masses (L.A.M) a été prouvée dès 1869 par les norvégiens Guldberg et Waage

$$W_{aage} = Q_{r,eq} = K^0(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

Lorsque l'eq. est atteint le quotient reactionnel revêt une cste d'eq., indépendante de l'état initial, ne dépendant que de  $T$ .

( $T^0$  d'invers° = c'est la valeur de la  $T^0$  (nulle existe) pour laquelle;

$$\Delta_r G^0 = 0 \rightarrow K^0 = 1$$



### 3) Exemple d'application

On veut exprimer l'activité

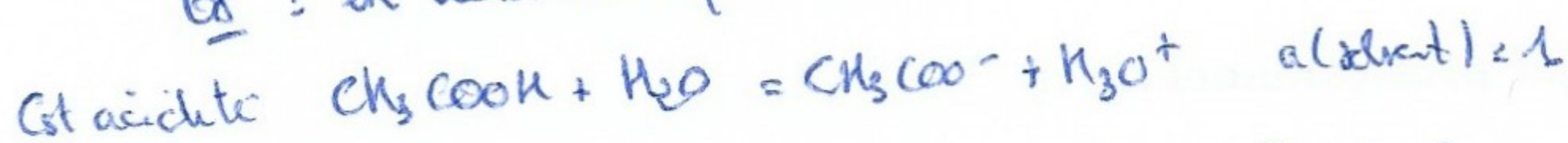
- syst homogène gazeux  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

- solut° aqueux dilués :  $a_i = \frac{C_i}{C^0}$

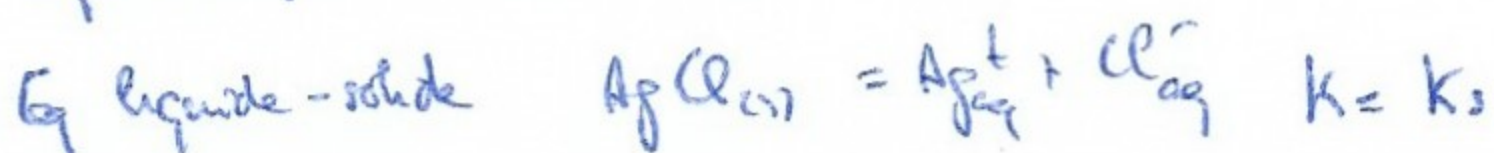
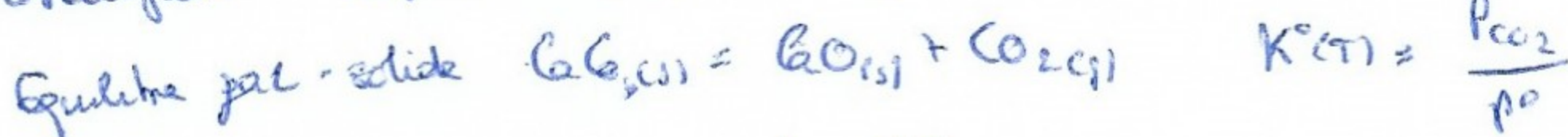
$a(\text{solide}) = 1$

$a(\text{solvent}) = 1$

$\underline{Ex}$  : en détail qu'un



$$K_H = \frac{a_{\text{base}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{acide}} a_{\text{eau}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C^0}$$



mettre à l'échelle

Comment évolue le système si on le perturbe ? On voit rapidement que seule la T° ou la comp chimique peut faire varier  $Q_r$  ; mais en va voir que certains paramètres influencent d'autres telle que la masse

### II) Etude l'éq. physico-chimie

⚠ Manip sur 879

On étudie l'équilibre entre le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) et le tétraoxyde de diazote

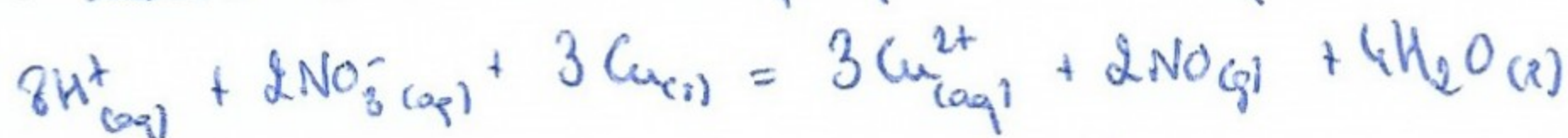
$\text{N}_2\text{O}_4$  en phase gazeuse

⚠ faire la manip en préparat°

Le dioxyde d'azote est un gaz rouge alors que le tétraoxyde  $\text{N}_2\text{O}_4$  est incolore.

Par simple observat° de la couleur du mélange, nous voulons mettre en évidence les lois de déplacement de l'éq.

(A savoir : réduction de l'acide nitrique par le cuivre fournit du monoxyde d'azote ;



$\text{NO}$  gaz incolore qui s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote au contact du dioxygène de l'air produisant des fumées rouges :  $\text{NO}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{NO}_2(g)$

Torials des produits: les oxydes d'azote sont des crydants puissants - Les gaz provoquent des irritat° oculaires et nasales à une teneur supérieur à 50 ppm  
 L'acide nitrique est un produit corrosif: manip sous hotte

### 1) Influence de la T°

Effet de la T° à P = cste

Dans un remplissage de la seringue, un éq entre les 2 composés s'établit rapidement à la T° de la pièce. Les proportions des 2 gaz à l'éq. sont déterminées par la cste d'éq. à la T° considérée:  $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

Le dioxyde d'azote est un gaz rouge alors que le dimère  $N_2O_4$  est incolore. Par simple observat° de la couleur du mélange, on va pouvoir illustrer les lois de déplacement d'éq.

avant mettre image seringue  
 le faire en live

observat°: le react° de décomposition de  $N_2O_4(g)$  en  $NO_2(g)$  est endothermique

$$\Delta H = 75,6 \text{ kJ/mol}$$

Une élévat° de T° provoque un déplacement d'éq. dans le sens endothermique c'est à dire dans le sens de product° de  $NO_2(g)$

La loi de Van't Hoff explique cela:

$$\Delta \text{quasi} = \text{démis}$$

$$\frac{d \ln(K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta H_{eq}}{RT^2}$$

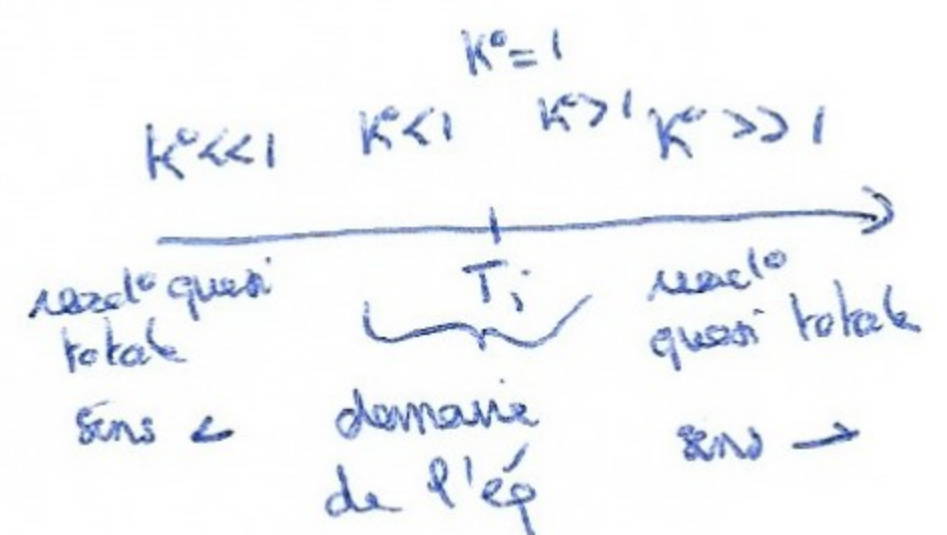
Connaissant la cste d'éq. à une certaine T°, par intégrat° et avec l'approximat°

d'Ellingham =

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

fonct° affine en  $\frac{1}{T}$

$$\text{Modèle d'Ellingham: } \ln K_{eq} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$



$T_i$  permet de situer le domaine d'éq. et le  $\Delta H$  de Van't Hoff permet de mesurer le déplacement de l'éq.

→ Principe de Le Chatelier:  $T \uparrow \rightarrow$  Evolue dans le sens où on consomme cette chaleur  
 $\Delta H < 0$  (exothermique)

## d) Influence de la press°

Applicat° avec le seringue: Effet de la press° à  $T = \text{cte}$

On a tjrs le seringue remplie d'un mélange  $\text{NO}_2(g)$  et  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  à l'éq., à  $T_{\text{amb}}$

On va observer l'influence d'une variat° de press° sur cet équilibre: ainsi on comprime rapidement le piston de façon à pouvoir considérer que la  $T^\circ$  reste cte.

Exem → schéma des seringue avec press°

Observat°: on doit attendre qlq secondes aprm que l'équilibre s'établisse

→ épaississement du mélange. Ce qui signifie que la press° de  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  a augmenté (gaz incolore)

→ l'augmentat° de  $P$  semble avoir été favorable à la product° de  $\text{N}_2\text{O}_4$

Pourquoi?

Soit un équilibre homogène gazeux:  $a_i = \frac{P_i}{P^0} = \alpha_i \frac{P_i}{P^0} = \frac{n_i P_i}{\sum_i n_i P^0} = \frac{n_i P_i}{n P^0}$

en posant  $n = \sum_i n_i$

Il vient  $Q = \prod_i \left( \frac{n_i}{n} \frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i}$

Le quotient réactionnel varie avec le pression selon  $Q_p = P^{\sum \nu_i} \prod_i \left( \frac{n_i}{n P^0} \right)^{\nu_i}$

Nous partons d'un état d'équilibre  $Q_p = K^0(T)$

Si  $P \uparrow$ ,  $Q_p \uparrow$  si  $\sum \nu_i = \Delta n > 0 \Rightarrow$  sens où  $Q_p > K$  c'est à dire

le sens où  $\Delta n < 0$

L'équilibre a donc tjrs lieu dans le sens d'une diminut° de la qte gazeuse, pour une augmentat° de press°

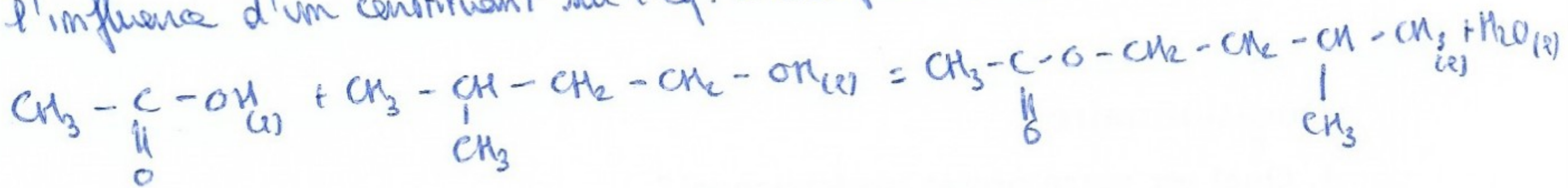
→ Principe de Le Chatelier:  $P \uparrow \Rightarrow$  Evolu<sup>o</sup> vers  $\Delta n(gaz) < 0$  (diminut<sup>o</sup> q<sup>te</sup> de gaz)  
 la def quest<sup>o</sup>?



### 3) Influence d'un constituant

Applicat<sup>o</sup> estérifiées Dean Stark

Prendons l'influence d'un constituant sur l'éq. d'estérifiées suivant:



Dans le modèle idéal ( $a_i = x_i$ ) on a alors

$$K_{(cr)}^{\circ} = \frac{a_{\text{ester}} a_{\text{eau}}}{a_{\text{acide}} a_{\text{alcool}}} = \frac{x_{\text{ester}} x_{\text{eau}}}{x_{\text{acide}} x_{\text{alcool}}}$$

Si on augmente les produits et on diminue les réactifs  $Q_r > K$  évolu vers 2  
 Si " " les réactifs " " " produit  $Q_r < K$  " vers 1

Le procédé Dean Stark permet d'éliminer l'eau du mélange réactionnel: dé'eau  
 $Q_r < K \rightarrow$  vers 1.

Le Dean Stark permet un déplacement d'éq.

Conclusion → principe de Le Chatelier: un syst chimique à l'éq. qui subit une perturbat<sup>o</sup> va évoluer dans le sens s'opposant à la cause de cette perturbat<sup>o</sup>

Pour le chimiste, il est nécessaire de maîtriser tous les facteurs influençant l'éq. afin de trouver les condit<sup>o</sup> optimales en terme de coût et de rendement à l'échelle industrielle.

Nous avons vu que l'enthalpie libre de réaction permet de savoir le sens d'évolu<sup>o</sup> spontanée de la react<sup>o</sup> en question. Nous avons déterminé le lien entre la cste d'éq., le quotient réactionnel et l'enthalpie de react<sup>o</sup>, cela nous a permis de voir que le quotient réactionnel est un moyen de mesurer l'évolu<sup>o</sup> du système. La  $T^o$  et la press<sup>o</sup> et les constituants de la react<sup>o</sup> peuvent influencer sur l'équilibre de la react<sup>o</sup>

Cette maîtrise de l'évolution d'un eq. va permettre le mix au point de processus industriel efficace.

Cependant, le mix au point d'un processus industriel doit s'assurer de le produire au meilleur coût possible. Or le facteur temps n'appartient pas au domaine de la thermos et le mix en compte de constantes cinétiques est donc indispensable. Cela peut être la suite dans une autre leçon.

voir les graphes → site 1 du premier cours