

LC22 - Evolution et équilibre chimique

Niveau : CPGE (PC)

Pré-requis: Potentiel chimique, Grandeurs standard de réaction (notamment l'enthalpie)

Introduction:

Connaître le sens d'évolution d'un système physico-chimique est un véritable enjeu tant du point de vue industriel, que du point de vue de la sécurité dans la vie 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 millions de tonnes. La réaction de cette synthèse est un équilibre chimique et compte-tenu des volumes de production, il semble indispensable de comprendre comment la thermodynamique permet de prévoir le sens d'évolution de cet équilibre.

Ainsi dans cette leçon nous allons voir comment on peut caractériser un équilibre chimique afin notamment de prévoir son sens d'évolution et ce qui l'influence.

I - Condition d'évolution et d'équilibre

On considère une réaction chimique : $\sum v_i A_i = 0$

1) Condition d'évolution

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

En considérant que cette réaction est isotherme et isobare : $dG = \sum \mu_i \cdot dn_i = \sum v_i \cdot \mu_i \cdot d\xi$

Soit enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_i v_i G_{m,i} = \sum_i v_i \mu_i$$

De plus on sait que l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$

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

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP - T \delta S_{\text{créé}} = -T \delta S_{\text{créé}} \leq 0$$

$$\delta S_{\text{créé}} = -dG/T = -\Delta_r G \cdot d\xi / T$$

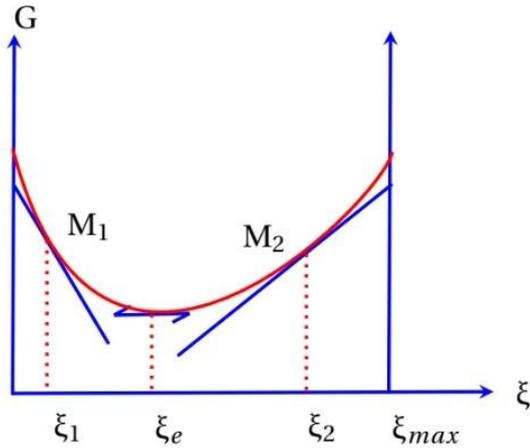
L'évolution de la réaction produit de l'entropie (accroît le « désordre » microscopique). On en déduit donc que $\Delta_r G$ et $d\xi$ sont de signe opposé dans le cas d'une évolution spontanée.

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

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

A l'équilibre $d\xi = 0$ donc $\Delta_r G = 0$, soit $\delta S_{\text{créé}} = 0$, les transformations internes sont alors réversibles.

Représentation graphique:



2) Relation avec la constante d'équilibre

Pour chaque constituant A_i , à un instant t : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$.

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en cours d'évolution est donc :

$$\Delta_r G = \sum_i v_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \sum_i v_i \mu_{i(T)}^\circ + RT \sum_i v_i \ln a_i$$

-Dans le premier terme, on reconnaît l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G_{(T)}^\circ = \sum_i v_i \mu_{(T)}^\circ$$

-Dans le second terme, une factorisation fait apparaître un quotient réactionnel :

$$\sum_i v_i \ln a_i = \sum_i \ln a_i^{v_i} = \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\text{On pose : } Q_r = \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\text{Donc } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$$

Le système atteint l'équilibre lorsque la fonction G est minimale, soit lorsque: $\Delta_r G = 0$

$$0 = \Delta_r G_{(T)}^\circ + RT \ln Q_{r, \text{éq}}$$

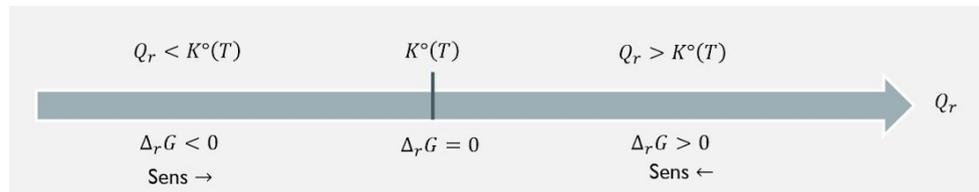
On le note alors $K^\circ(T)$, constante thermodynamique d'équilibre : $\Delta_r G_{(T)}^\circ = -RT \ln K^\circ_{(T)}$

La loi d'action des masses (L.A.M) a été posée dès 1867 par les Norvégiens Guldberg et

$$\text{Waage : } Q_{r, \text{éq}} = K_{(T)}^\circ = \prod_i (a_i)_{\text{éq}}^{v_i} = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$$

Lorsque l'équilibre est atteint : le quotient réactionnel vérifie une constante d'équilibre, indépendante de l'état initiale, ne dépendant que de T .

(Température d'inversion : C'est la valeur de la température T_i (si elle existe) pour laquelle : $\Delta_r G_{(T)}^0 = 0 \leftrightarrow K_{(T)}^0 = 1$.)



3) Exemples d'applications

→ Diverses expressions d'activité:

Système homogène gazeux : $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

Solutions aqueuses diluées : $a_i = \frac{C_i}{C^0}$

a(solide) = 1.

a(solvant) = 1.

Exemples: (en détaillé qu'un seul!)

► Constante d'acidité : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_A = \frac{a_{\text{base}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{acide}} a_{\text{eau}}} \quad \text{or } a(\text{solvant}) = 1$$
 Donc $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot C^0}$

► Estérification : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ L'eau n'est pas le solvant !
 Donc dans le modèle idéal ($a_i = x_i$) : $K_{(T)}^0 = \frac{a_{\text{ester}} a_{\text{eau}}}{a_{\text{acide}} a_{\text{alcoo}}l} = \frac{x_{\text{ester}} x_{\text{eau}}}{x_{\text{acide}} x_{\text{alcoo}}l}$

► Equilibre gaz-solide : $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
 Donc $K_{(T)}^0 = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$

► Equilibre liquide-solide : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
 Donc $K = K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

Comment évolue le système si on le perturbe? On voit rapidement que seule la température ou la composition chimique peut faire varier Q_r , mais on va voir que certains paramètres influencent d'autres telle que la pression.

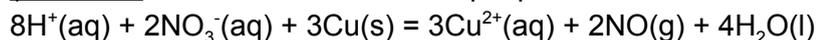
III - Étude de l'équilibre physico-chimique

Présentation de l'expérience :

On étudie l'équilibre entre le dioxyde d'azote (NO_2) et le tétraoxyde de diazote (N_2O_4) en phase gazeuse.

Le dioxyde d'azote est un gaz roux alors que le dimère N_2O_4 est incolore. Par simple observation de la couleur du mélange, nous voulons mettre en évidence les lois de déplacement des équilibres.

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



NO gaz incolore qui s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote au contact du dioxygène de l'air, produisant des fumées rousses : $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = NO_2(g)$.

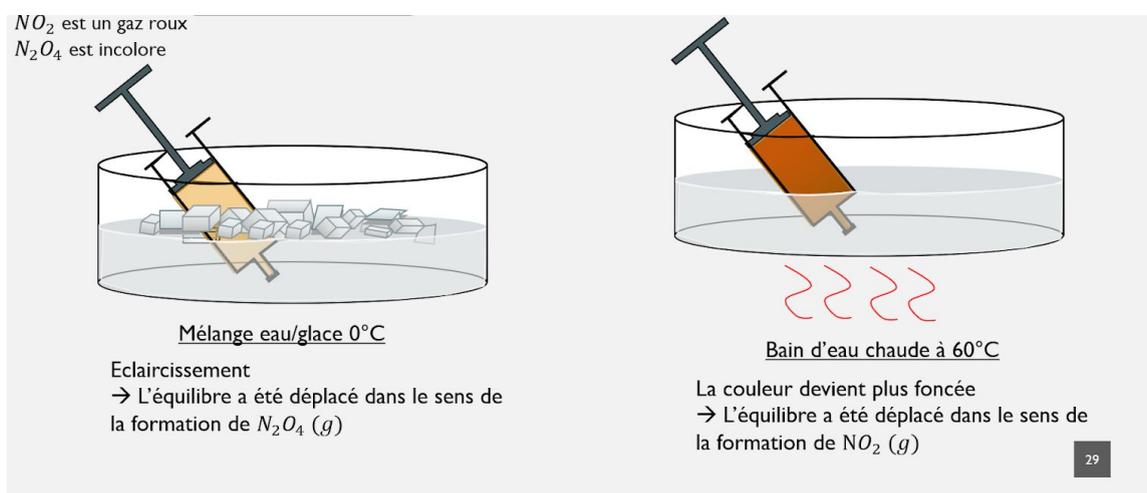
Toxicité des produits: Les oxydes d'azote sont des oxydants puissants. Ces gaz provoquent des irritations oculaires et nasales à une teneur supérieure à 50 ppm. L'acide nitrique est un produit corrosif : manipulation sous hotte.

1) Influence de la température

Application : Effet de la température à pression constante

Lors du remplissage de la seringue, un équilibre entre les deux composés s'établit rapidement à la température de la pièce. Les proportions des deux gaz à l'équilibre sont déterminées par la constante d'équilibre à la température considérée: $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$.

Le dioxyde d'azote est un gaz roux alors que le dimère N_2O_4 est incolore. Par simple observation de la couleur du mélange, on va pouvoir illustrer les lois de déplacement d'équilibre.



Observation : La réaction de décomposition de $N_2O_4(g)$ en $NO_2(g)$ est endothermique ($\Delta_r H = 75,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Une élévation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens de production de $NO_2(g)$

La loi de Van't Hoff explique cela :

Loi de Van't Hoff (L.A.M et Gibbs-Helmholtz) :

$$\frac{d \ln K_{(T)}^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_{(T)}^0}{RT^2}$$

Connaissant la constante d'équilibre à une certaine température, par intégration et avec

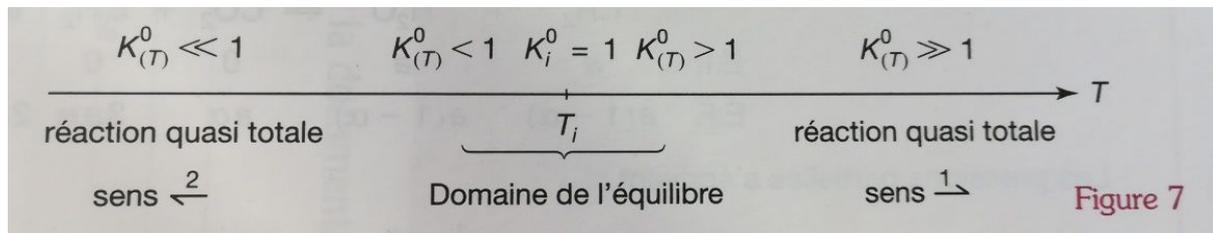
$$\ln \frac{K_2^0}{K_1^0} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

l'approximation d'Ellingham, on trouve :

Fonction affine en $1/T$.

Modèle d'Ellingham :

$$\ln K_{(T)}^0 = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT}$$



T_i permet de situer le domaine d'équilibre et la loi de Van't Hoff permet de prévoir le déplacement de l'équilibre.

→ Principe de modération : T augmente \Rightarrow Évolution dans le sens où on consomme cette chaleur: $\Delta_r H^0 > 0$ (endothermique).

2) Influence de la pression

Application : Effet de la pression à température constante.

On part d'une seringue remplie d'un mélange NO_2 (g) et N_2O_4 (g) à l'équilibre, à T_{amb} .

On va observer l'influence d'une variation de pression sur cet équilibre : ainsi on comprime rapidement le piston de façon à pouvoir considérer que la température reste constante.

NO_2 est un gaz roux
 N_2O_4 est incolore

On comprime rapidement le piston
→ Sans changement de température

Initialement :
La seringue est remplie d'un mélange NO_2 (g)/ N_2O_4 (g) à l'équilibre, à T_{amb}

Au bout de quelques secondes...

La concentration en NO_2 devient plus importante
→ Couleur plus foncée
L'équilibre n'est pas atteint.

Un nouvel équilibre s'est établi : Eclaircissement du mélange.
→ La proportion de N_2O_4 a augmenté

Observation : On doit attendre quelques secondes afin que l'équilibre s'établisse : éclaircissement du mélange. Cela signifie que la proportion de N_2O_4 (g) a augmenté (gaz incolore)

→ L'augmentation de pression semble avoir été favorable à la production de N_2O_4 .

Explication:

Considérons en premier lieu un équilibre homogène gazeux :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = x_i \frac{P_i}{P^0} = \frac{n_i P_i}{\sum_i n_i P^0} = \frac{n_i P_i}{n P^0}, \text{ en posant } n = \sum_i n_i.$$

Il vient :

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

$$Q_r = P^{\sum \nu_i} \prod_i \left(\frac{n_i}{n P^0} \right)^{\nu_i}$$

Le quotient réactionnel varie avec la pression selon :

Nous partons d'un état d'équilibre $Q_r = K^\circ(T)$:

Si P augmente, Q_r augmente si $\sum \nu_i = \Delta_r n > 0 \Rightarrow$ sens 2 car $Q_r > K$, c'est-à-dire le sens où $\Delta_r n < 0$.

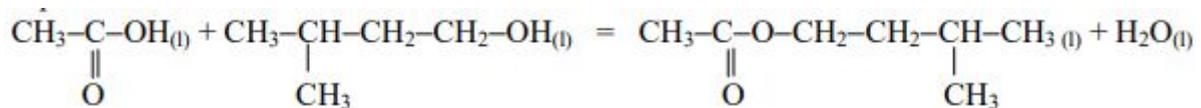
L'évolution a donc toujours lieu dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse, pour une augmentation de pression.

→ Principe de modération : P augmente \Rightarrow Evolution sens $\Delta_r n(\text{gaz}) < 0$ (diminution quantité de gaz).

3) Influence d'un constituant

Application estérification Dean Stark.

Prenons l'influence d'un constituant sur l'équilibre d'estérification suivant :



$$K_{(T)}^0 = \frac{a_{\text{ester}} a_{\text{eau}}}{a_{\text{acide}} a_{\text{alcool}}} = \frac{x_{\text{ester}} x_{\text{eau}}}{x_{\text{acide}} x_{\text{alcool}}}$$

Dans le modèle idéal ($a_i = x_i$), on obtient donc :

Si on augmente les produits et/ou diminue les réactifs, $Q_r > K$ donc évolue sens 2.

Si on augmente les réactifs et/ou diminue les produits, $Q_r < K$ donc évolue sens 1.

Le procédé Dean Stark permet d'éliminer l'eau du mélange réactionnel : - d'eau $Q_r < K \rightarrow$ sens 1. Le Dean Stark permet un déplacement de l'équilibre.

CONCLUSION → Principe de modération de Le Châtelier : un système chimique à l'équilibre qui subit une perturbation va évoluer dans le sens s'opposant à la cause de cette perturbation.

Conclusion:

Pour le chimiste, il est nécessaire de maîtriser tous les facteurs influençant l'équilibre afin trouver les conditions optimales en termes de coût et de rendement à l'échelle industrielle.

Nous avons vu que l'enthalpie libre de réaction permet de savoir le sens d'évolution spontanée de la réaction en question. Nous avons déterminé le lien entre la constante d'équilibre, le quotient réactionnel et l'enthalpie de réaction, cela nous a permis de voir que le quotient réactionnel est un moyen de prévoir l'évolution du système. Nous savons également que la température, la pression également les constituants de la réaction peuvent influencer sur l'équilibre de la réaction. Cette maîtrise de l'évolution d'un équilibre va permettre la mise au point de processus industriel efficace.

Cependant, la mise au point d'un processus industriel doit s'assurer de la production au meilleur coût horaire. Or le facteur temps n'appartient pas au domaine de la thermodynamique et la prise en compte de considérations cinétiques est donc indispensable. Nous allons donc étudier dans la prochaine leçon l'optimisation des procédés chimiques.

(Exemple de procédé industriel :

-Synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène est une réaction exothermique avec diminution de la quantité de matière en phase gazeuse. Le choix industriel adopté est de travailler à environ 400°C, sous des pressions comprises entre 200 et 1000 bars : ce choix déplace l'équilibre vers la formation d'ammoniac (Cf LC24).)

Questions:

-C'est quoi la définition du potentiel chimique? Un potentiel chimique correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique liée à la variation de la quantité de matière de ce système. On l'utilise notamment pour l'équilibre de phases.

-Comment vous définissez l'activité pour une espèce en solution? C'est quand trop concentré ? Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration dans la solution est élevée. Pour traduire cet écart au cas idéal où le soluté ne subit aucune interaction, on introduit la notion d'activité d'une solution qui correspond à la concentration active de la solution. On introduit le coefficient d'activité γ_i il est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour les solutions idéales. Pour les solutions diluées (inférieure à 10^{-3} mol/l), l'activité est proche de la concentration.

-Pour la solubilité comment on définit le K_s . Mais admettons que ce soit tout solubilisé, j'ai le droit de faire le produit des concentrations des ions ? Alors c'est quoi ce produit ? On obtiendrait le produit des concentrations aussi, mais divisé par le solvant qui vaut 1. Alors que K_s c'est divisé par l'activité du solide qui vaut 1 aussi!! (je crois que c'est ça la réponse attendue)