

LC n°23 : Evolution et équilibre chimique (LC n°17 du Concours Externe Spécial)

Ugo Hincelin

1 Décembre 2016

Niveau

PSI

Prérequis

- Activité d'une espèce chimique
- Thermochimie du premier et du second principe
- Potentiel chimique (introduit dans le cours sur les changements d'état)

Objectifs

- Prévoir le sens d'une réaction chimique
- Déterminer l'influence d'une perturbation sur une réaction initialement à l'équilibre

Table des matières

1	Introduction	2
1.1	Enjeu industriel : la production d'ammoniac	2
1.2	Questions	2
1.3	Quelques rappels de thermodynamique	2
1.3.1	La réaction chimique est la source d'irréversibilité	2
1.3.2	Le choix d'une identité thermodynamique	2
1.3.3	Le lien entre la création d'entropie et l'enthalpie libre	3
2	Condition d'évolution et d'équilibre d'un système chimique	3
2.1	L'enthalpie libre de réaction et l'évolution du système	3
2.2	Le quotient de réaction	3
2.3	La constante d'équilibre	4
3	Facteurs influençant un équilibre	4
3.1	La température	4
3.2	La pression	5
3.3	Un produit de la réaction	5
4	Conclusion	5
5	Questions et Commentaires	5
6	Annexes	6

— Peut-on déplacer un équilibre ? Comment ?

1.3 Quelques rappels de thermodynamique

On rappelle les principaux résultats qui permettent de suivre la suite du cours (les équations numérotées sont à donner, le reste peut être expliqué à l'oral).

1.3.1 La réaction chimique est la source d'irréversibilité

Le premier principe ($dU = \delta W + \delta Q$) permet d'établir un bilan des échanges d'énergie entre le système et l'extérieur, mais il ne donne pas d'information sur l'évolution possible d'un système chimique. Pour cela on a défini l'entropie S qui rend compte de l'évolution et des phénomènes d'irréversibilité, et le second principe :

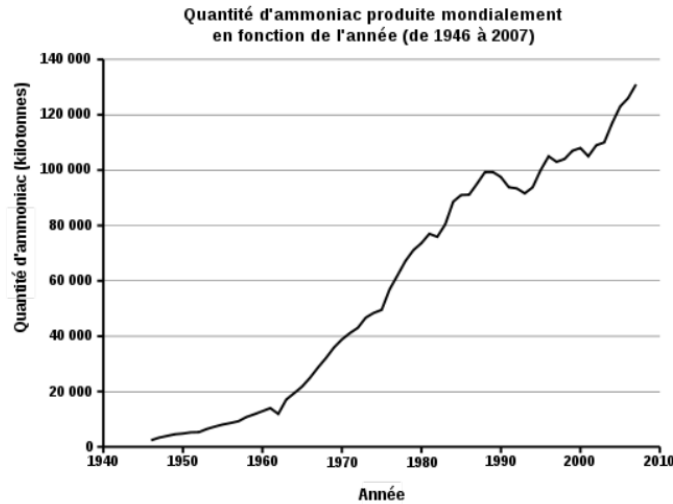
$$\Delta S_{\text{système}} = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} = S_e + S_c \quad (1)$$

avec $S_c \geq 0$. Le terme de source vient de la réaction chimique.

1.3.2 Le choix d'une identité thermodynamique

On construit l'enthalpie libre $G = H - TS = (U + pV) - TS$ ce qui donne $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$ où $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p}$ est le potentiel chimique. G est la bonne identité car elle dépend de la pression, de la température, et de la quantité de matière. On a alors la relation entre les identités standards de réaction :

1. G pour énergie de Gibbs. Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903) est un physico-chimiste américain. Son travail sur l'application chimique de la thermodynamique joue un grand rôle dans la transformation de la chimie physique en science raisonnée et rigoureuse. Avec Maxwell et Boltzmann, il crée la mécanique statistique qui explique les lois de la thermodynamique à l'aide des propriétés statistiques des grands ensembles des particules. En mathématiques pures, il est aussi un des fondateurs (avec Oliver Heaviside) de l'analyse vectorielle. (source : wikipédia)



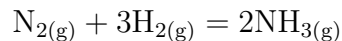
2016 : 219 Mt / an

FIGURE 1 – Production industrielle d'ammoniac

1 Introduction

Connaître et maîtriser une évolution et un équilibre chimique a de multiples applications importantes. Par exemple, la production d'ammoniac.

1.1 Enjeu industriel : la production d'ammoniac



Utilisation : agriculture (engrais), industrie (réfrigérant)...

La quantité produite en 2016 est de 219 Mt (voir Figure 1).

La production d'ammoniac est faite à 250 bar et 450 K pour obtenir un compromis entre les facteurs cinétique et thermodynamique.

1.2 Questions

- Comment expliquer le sens d'évolution d'un système chimique ?
- Pourquoi un système est à l'équilibre ?

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (2)$$

On pourra considérer l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne varient pas avec la température donc $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de la température.

1.3.3 Le lien entre la création d'entropie et l'enthalpie libre

A partir de $dn_i = \nu_i d\xi$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G$ on retrouve $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$

A partir de $dU = TdS - pdV + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \delta W + \delta Q$ et du second principe $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ on obtient la relation entre l'entropie créée et l'enthalpie de réaction :

$$\delta S_c = \frac{-\Delta_r G d\xi}{T} \quad (3)$$

2 Condition d'évolution et d'équilibre d'un système chimique

2.1 L'enthalpie libre de réaction et l'évolution du système

S tend naturellement à augmenter. A partir de l'équation

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\Delta_r G}{T} d\xi \quad (4)$$

on voit que S est maximisée quand $\Delta_r G$ est minimisé. $\Delta_r G$ est nulle pour G minimum, c'est l'équilibre chimique.

Comme $\delta S_c \geq 0$, si $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$, et si $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$. Ces informations sont traduites en Figure 2.

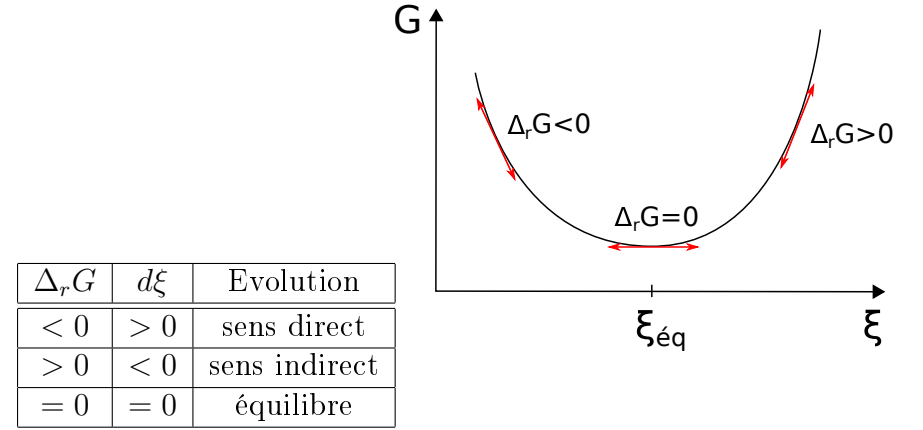


FIGURE 2 – Enthalpie libre de réaction en fonction de l'avancement

2.2 Le quotient de réaction

Le quotient de réaction Q_r se retrouve à partir de l'expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i \\ &= \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \end{aligned}$$

avec $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$

2.3 La constante d'équilibre

A l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ et $Q_r = K$ ce qui implique

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K \quad (5)$$

On obtient ainsi la relation entre l'enthalpie libre standard de réaction, le quotient de réaction, et la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K} \right) \quad (6)$$

Cela permet d'établir le lien entre l'évolution de la réaction, et la valeur de $\frac{Q_r}{K}$ (voir Figure 3).

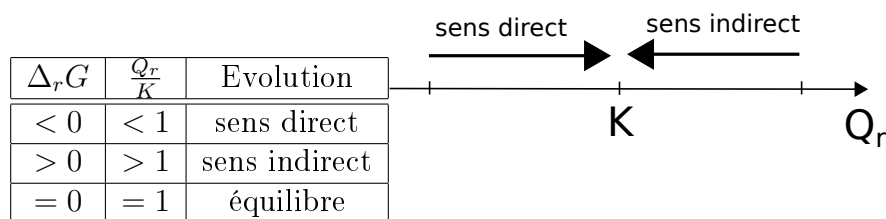


FIGURE 3 – Enthalpie libre de réaction en fonction du quotient de réaction et de la constante de vitesse

3 Facteurs influençant un équilibre

Pour introduire cette section, faire l'expérience $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$ dans la seringue [2]. NO_2 est roux, N_2O_4 est incolore. Quand la température augmente (seringue plongée dans eau chaude), coloration rousse plus prononcée, NO_2 s'est formé. Quand on baisse la température (bain d'eau glacée), le gaz se décolore. Quand on augmente la pression (on pousse le piston d'un coup sec), on augmente la concentration en NO_2 donc la coloration est plus forte. Puis en une fraction de seconde la coloration diminue. Expliquons ce qu'il s'est passé.

3.1 La température

A partir de l'identité G on déduit la loi de van't Hoff² :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^o &= \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^o}{T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r H^o}{T} - \Delta_r S^o \right) \\ &= -\frac{\Delta_r H^o}{T^2} \\ \frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K) &= -\frac{\Delta_r H^o}{T^2} \end{aligned}$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K) = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \quad (7)$$

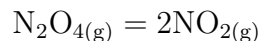
- $\frac{\partial}{\partial T} (\ln K) > 0$ pour $\Delta_r H^o > 0$ (réaction endothermique) : K est une fonction croissante de T
- $\frac{\partial}{\partial T} (\ln K) < 0$ pour $\Delta_r H^o < 0$ (réaction exothermique) : K est une fonction décroissante de T

Exemple : $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$ est une réaction endothermique, ce qui explique la coloration rousse qui s'accroît quand la température augmente, car l'équilibre s'est déplacé dans le sens direct. En refroidissant le système on déplace l'équilibre dans le sens indirect et la coloration s'estompe car $N_2O_{4(g)}$ se forme.

2. Jacobus Henricus van 't Hoff (1852 - 1911) est un chimiste néerlandais. Il reçoit le premier prix Nobel de chimie en 1901. Ses principaux travaux de recherche en chimie théorique et physique ont concerné les fondements de la représentation et de la modélisation stéréochimique des formes moléculaires dans l'espace, l'écriture et la modélisation des réactions en prenant systématiquement en compte les données thermodynamiques et l'aspect des corps chimiques, la caractérisation des équilibres chimiques et des vitesses de réaction. Il a expliqué la pression osmotique par la modélisation des solutions salines. Ce pionnier d'une chimie théorique rigoureuse a contribué à la création de la chimie physique telle que nous la connaissons aujourd'hui. (source : wikipédia)

3.2 La pression

Ici, on modifie le quotient de réaction mais pas la constante d'équilibre³.



$$Q_r = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^o} = \frac{x_{\text{NO}_2}^2 P}{x_{\text{N}_2\text{O}_4} P^o}$$

P augmente, donc Q_r augmente. Comme K est constante (température inchangée), alors $Q_r > K$. Les fractions molaires vont alors changer, la réaction se déplace dans le sens indirect afin de retrouver l'égalité $Q_r = K$. NO_2 disparaît et la coloration diminue. Cela illustre le principe de Le Chatelier⁴. Le système voit la concentration augmenter à cause de la diminution du volume, et donc voit la pression augmenter. Pour minimiser cette augmentation de pression, la réaction a lieu dans le sens indirect afin de diminuer le nombre de molécules dans le gaz. Le système a évolué dans le sens qui minimise le changement.

3.3 Un produit de la réaction

Ici, on modifie de nouveau le quotient de réaction. On peut éliminer une espèce chimique impliquée dans la réaction. Dans l'exemple ici, on supprime l'eau qui est un des produits, ce qui diminue Q_r . La réaction continue alors dans le sens direct tant qu'il n'y a pas assez d'eau pour obtenir l'égalité $Q_r = K$ et jusqu'à ce qu'un des réactifs soit épuisé. C'est une méthode utilisée pour augmenter la quantité de produit formé à partir d'une quantité fixée de réactifs.

Exemple traité (attention, l'orga n'est pas au programme de PSI! voir la section « Questions et Commentaires ») : estérification selon la réaction décrite en Figure 4 à l'aide d'un Dean-Stark⁵. Le protocole est en pages

3. Attention, l'équilibre n'est pas modifié, c'est un écart à l'équilibre qui a lieu. Donc ne pas dire que la pression modifie l'équilibre.

4. Henry Louis Le Chatelier (1850 - 1936) est un chimiste français. Il est connu entre autres pour le principe des équilibres chimiques dit « principe de Le Chatelier ».

5. It was invented by the American chemists Ernest Woodward Dean (1888–1959) and David Dewey Stark (1893–1979) in 1920 for determination of the water content in petroleum. (source : wikipédia)

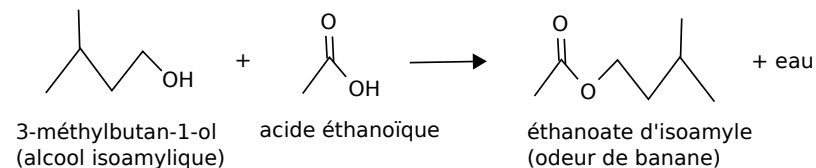


FIGURE 4 – Estérification - Synthèse de l'éthanoate d'isoamyle

86 à 89 du [3].

4 Conclusion

Cette leçon a permis d'expliquer, par la thermodynamique, les notions abordées en première année sur les équilibres chimiques. Ces équilibres sont modifiés en jouant sur des facteurs influents afin d'optimiser les réactions voulues. Ce procédé est notamment utilisé en industrie afin de produire plus, à partir d'une même quantité de réactifs, ce qui amène à la leçon sur l'optimisation d'un procédé chimique.

5 Questions et Commentaires

1. Schématiser et expliquer le fonctionnement du Dean-Stark
2. Un élève « casse - ***** » ne veut pas mettre ses lunettes de protection en TP, que faites-vous? a) je lui explique qu'un de ses camarades mafieux pourrait avoir l'idée de le vitrioler; b) je lui explique les risques et s'il ne change pas d'avis je l'exclus de la salle; c) j'utilise « mon pouvoir jedi » et le persuade de mettre ses lunettes.
3. Ne pas faire l'estérification. A la place, ajouter des réactions de chimie des solutions comme :
 - NH_3 qui consomme Ag^+ avec mise en solution de AgCl : le précipité va dissoudre
 - fer + thiosonate consommé : changement de couleur

- voir la leçon sur la détermination d'une constante de réaction
- voir la leçon sur la dissolution

On peut suivre par conductimétrie la concentration en ions pour être quantitatif.

6 Annexes

Rédaction plus complète sur les pré-requis.

2nd principe, Entropie et Enthalpie libre

2nd principe et entropie

Le premier principe ne nous donne pas d'information sur l'évolution possible d'un système chimique. Il nous permet seulement d'établir un bilan des échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur. On introduit alors une nouvelle fonction d'état extensive, l'entropie S , qui permet de prendre en compte l'évolution d'un système et les phénomènes d'irréversibilité.

Pour un système fermé : $\Delta S_{\text{système}} = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} \equiv S_e + S_c$

Terme d'échange : $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}}$

Terme de création : $S_c \geq 0$

La réaction chimique est la source d'irréversibilité, prise en compte dans S_c .

Choix de l'identité thermodynamique

Le système est fermé. Il existe une réaction chimique qui va modifier la composition du système. La matière n'est pas transférée vers l'extérieur mais elle subit une réorganisation. Les variables qui vont nous intéresser sont les variables de Gibbs : $T, p, n_1, n_2 \dots n_n$, le système étant composé de n constituants.

Transformation de Legendre

Première identité thermodynamique L'énergie interne est fonction du volume, de l'entropie et de la quantité de matière : $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$.

Deuxième identité thermodynamique L'enthalpie $H = U + pV$ est fonction de la pression, de l'entropie et de la quantité de matière : $dH = Vdp + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$.

Troisième identité thermodynamique L'enthalpie libre $G = H - TS$ est fonction de la pression, de la température et de la quantité de matière : $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$.

Equilibre chimique

Une réaction chimique peut être totale ou partielle. Dans le premier cas, les produits vont être formés jusqu'à épuisement d'au moins un des réactifs, appelé « réactif limitant ». Dans le deuxième cas, il se crée un état d'équilibre, c'est-à-dire un équilibre dynamique entre les réactifs et les produits de telle sorte que la quantité moyenne des espèces chimiques ne varient plus.

Critère d'équilibre et Quotient de réaction Q_r

La loi d'action des masses (1827, Guldberg et Waage⁶) : lorsque l'équilibre est atteint, si tous les constituants de la réaction sont présents, le

6. La loi d'action de masse a été exposée en 1867 par les chimistes norvégiens Cato Guldberg et Peter Waage à partir de leur découverte commune publiée en 1864. (source : wikipédia)

quotient réactionnel à l'équilibre noté $Q_{r,éq}$ est égal à la constante thermodynamique d'équilibre $K^0(T)$:

$$Q_{r,éq} = \prod_i (a_{i,éq})^{\nu_i} = K^0(T) \quad (8)$$

Références

- [1] P. Grécias, S. Rédoglia, 2013, Tec & Doc Lavoisier, Compétences Prépas Chimie PCSI
- [2] BUP 879, Cahier 1, Décembre 2005, 1173 - 1179
- [3] R. Barbe, JF. Le Maréchal, La chimie expérimentale, 2. Chimie organique et minérale, Dunod