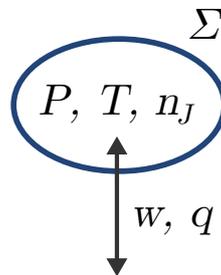


# EC12 - Évolution d'un système chimique

## Introduction

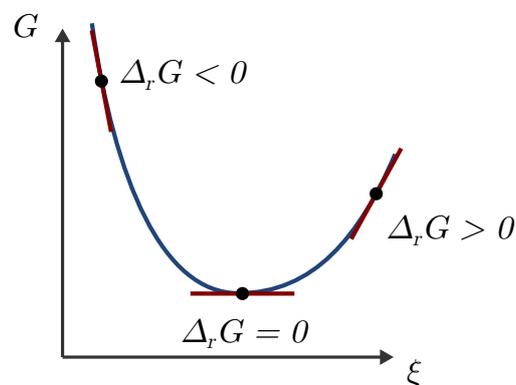
Un « système chimique » est défini comme un ensemble de corps de quantités de matière  $n_i$  dans un état physique donné, à la pression  $P$  et à la température  $T$  délimités par une surface  $\Sigma$ . Ce système peut échanger du travail  $w$  et de l'énergie thermique  $q$  avec l'extérieur [1].



Tant que ce système n'a pas atteint l'équilibre, sa composition va changer (il évolue). *On va voir dans la partie pédagogique au niveau collègue ce qui se passe au niveau microscopique lors de l'évolution du système.*

Pour connaître le sens d'évolution d'une réaction chimique, il faut se servir du second principe de la thermodynamique. Si on se place à température et à pression constante (ce qui est généralement le cas en chimie), le critère d'évolution spontanée du système va être :

$$dG_{p,T} < 0$$



Si on trace l'évolution de l'énergie de Gibbs  $G$  en fonction de l'avancement  $\xi$  de la réaction, la composition à l'équilibre du mélange réactionnel sera donné pour l'avancement qui correspond à l'énergie de Gibbs minimale.

Ce qui nous intéresse ici est donc la pente de la courbe qu'on appelle par définition l'énergie de Gibbs de la réaction  $\Delta_r G$  :

$$\left( \frac{\delta G}{\delta \xi} \right)_{p,T} = \Delta_r G$$

Le critère pour qu'une réaction soit spontanée (à température et pression constante) devient :

- si  $\Delta_r G < 0$  la réaction est spontanée (dans le sens direct), on dit qu'elle est **exergonique** (elle peut être utilisée pour produire un travail autre que d'expansion, par exemple l'oxydation des glucides qui entraîne la contraction musculaire ou l'activité cérébrale) ;
- si  $\Delta_r G > 0$  la réaction est **endergonique** (elle n'a lieu que si l'on fournit un travail, par exemple l'électrolyse de l'eau), c'est la réaction en sens inverse par contre qui sera spontanée ;
- si  $\Delta_r G = 0$  la réaction est à l'équilibre.

Ces informations sont évidemment importantes pour le chimiste car elles vont lui permettre de savoir si une réaction est thermodynamiquement possible et on pourra même déterminer sa composition à l'équilibre.

Il faut toutefois garder à l'esprit que même si une réaction doit être « spontanée » thermodynamiquement, elle peut ne pas se produire pour des raisons cinétiques. Il peut alors être nécessaire de changer les conditions de température, de pression ou de concentration et nous allons voir dans la partie post-bac quelles seront les conséquences de ces changements sur l'état d'équilibre de la réaction.

# Partie post-bac : Réponses d'un équilibre à des changements de conditions

Les prérequis sont :

- premier principe ;
- deuxième principe ;
- potentiels chimiques ;
- relation de Gibbs-Helmoltz.

## Constante standard d'équilibre

Dans un premier temps, on va établir le lien entre les grandeurs thermodynamiques de la réaction et la composition à l'équilibre car c'est de là qu'on va partir dans les sections suivantes.

On suppose qu'on part d'une réaction chimique qu'on écrit symboliquement :

$$\sum_J \nu_J J = 0$$

D'après l'équation fondamentale de la thermodynamique chimique :

$$\begin{aligned} dG &= V dp - S dT + \sum_J \mu_J dn_J \\ &= \sum_J \mu_J dn_J \quad \text{à } p \text{ et } V \text{ constants} \\ &= \sum_J \nu_J \mu_J d\xi \quad \text{car } d\xi = dn_J / \nu_J \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \left( \frac{\delta G}{\delta \xi} \right)_{p,T} \\ &= \sum_J \nu_J \mu_J \end{aligned}$$

On peut relier le potentiel chimique à l'activité :  $\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$ .

Donc :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_J \nu_J (\mu_J^\circ + RT \ln(a_J)) \\ &= \sum_J \nu_J \mu_J^\circ + \sum_J \nu_J RT \ln(a_J) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \sum_J \ln(a_J^{\nu_J}) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \prod_J a_J^{\nu_J} \right) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) \quad \text{en définissant } Q = \prod_J a_J^{\nu_J} \end{aligned}$$

$Q$  est appelé **quotient de réaction**.

À l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$  donc :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -RT \ln(Q_{\text{éq}}) \\ &= -RT \ln(K^\circ) \quad \text{en définissant } K^\circ = Q_{\text{éq}} \end{aligned}$$

La constante standard d'équilibre vaut donc  $\ln(K^\circ) = -\Delta_r G^\circ / RT$ . Elle permet de connaître la composition du mélange réactionnel à l'équilibre.

### Exemple 1

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch) :



La constante standard d'équilibre vaut :

$$K^\circ = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$

### Réponse à un changement de température

L'expression précédente précise la dépendance de  $K^\circ$  par rapport à la température. Si on dérive  $\ln(K^\circ)$  par rapport à  $T$ , on obtient :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT}$$

Ce sont des différentielles totale car  $K^\circ$  et  $\Delta_r G^\circ$  ne dépendent pas de la pression.

En utilisant l'équation de Gibbs-Helmoltz, on trouve la **loi de Van't Hoff** :

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

On en déduit que la variation de  $K^\circ$  va dépendre du signe de  $\Delta_r H^\circ$ , c'est-à-dire du fait que la réaction soit exo ou endothermique à la pression standard :

- si elle est *exothermique* ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ),  $d \ln(K^\circ) / dT$  donc  $dK^\circ / dT$  est négatif.  $K^\circ$  décroît quand la température augmente, ce qui favorise les réactifs.
- si elle est *endothermique* ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ),  $d \ln(K^\circ) / dT$  donc  $dK^\circ / dT$  est positif.  $K^\circ$  augmente quand la température augmente, ce qui favorise les produits.

On retrouve ici le **principe de Le Chatelier** qui est une manifestation de la loi de modération : *le système perturbé évolue de façon à s'opposer à la perturbation.*

### Exemple 2

On reprend la réaction de synthèse de l'ammoniac. La constante standard d'équilibre à 298 K est élevée ( $K^\circ(298 \text{ K}) = 6,1 \times 10^5$ ) [3]. On peut calculer la constante standard d'équilibre à une température plus élevée de 500 K par exemple en intégrant la relation précédente (en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire en considérant les enthalpies indépendantes de la température) :

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

La réaction étant exothermique ( $\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ/mol}$ ), on trouve  $K^\circ(298 \text{ K}) = 0,18$ . L'élévation de température favorise nettement les réactifs et la réaction doit être réalisée à basse température pour la déplacer dans le sens direct.

En pratique elle se fait à 500 K car sa cinétique est très lente à température ambiante. On favorise alors les produits en augmentant la pression et on va voir comment le système répond à ce changement de pression...

## Réponse à un changement de pression

La constante standard d'équilibre dépend de l'énergie de Gibbs standard de réaction qui est définie à la pression standard. Elle ne dépend donc pas de la pression.

Cependant, dans le cas d'une réaction chimique faisant intervenir des réactifs ou des produits à l'état gazeux, la composition à l'équilibre peut dépendre de la pression.

### Exemple 3

On reprend la réaction de synthèse de l'ammoniac dont on a déterminé la constante standard d'équilibre précédemment.

On considère qu'on se place à des pressions pas trop élevées et que les gaz sont assimilables à des gaz parfaits. Les activités correspondent donc aux pressions partielles :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^2} \end{aligned}$$

Comme  $K^\circ$  ne dépend pas de  $p$ , si la pression augmente, la fraction molaire de  $\text{NH}_3$  doit augmenter. On favorise le sens direct.

On retrouve la loi de modération : une augmentation de pression favorise le sens d'une diminution de la quantité de matière totale de gaz.

# Partie pédagogique : Modélisation d'une transformation chimique

## Présentation

Dans le programme du cycle 4 du collège, les élèves découvrent la notion de transformation chimique. L'évolution d'un système chimique est donc vue de façon simplifiée comme le simple passage des **réactifs** (substances qui disparaîtraient au cours de la transformation) aux **produits** (substances qui apparaîtraient). Les notions d'équilibre ou d'effets des conditions ( $p$ ,  $T$ , etc.) sont au mieux évoquées brièvement.

L'objectif pour les élèves sera de comprendre ce qui se passe au niveau microscopique lors de la transformation chimique et d'interpréter l'évolution des réactifs en produits comme une redistribution des atomes qu'ils devront être capables de modéliser sous la forme d'une **réaction chimique**.

## Prérequis

On supposera que les élèves savent qu'une molécule est un assemblage d'atomes et qu'ils sont capables de lui associer une formule chimique ou une représentation sous forme de modèle moléculaire.

On supposera aussi que les élèves sont capables d'écrire le bilan d'une transformation chimique sous la forme :

réactif 1 + réactif 2 + ...  $\rightarrow$  produit 1 + produit 2 + ...

Enfin, on supposera que les élèves ont déjà étudié une ou plusieurs transformations chimiques pour lesquelles ils ont pu établir le bilan à partir de caractérisations expérimentales. C'est à partir de ces transformations qu'on va établir les équations de réaction.

## Les équations de réaction

Il y a plusieurs façon de procéder :

- l'analogie avec des hamburgers ; les élèves s'en sortent plutôt bien avec les hamburgers mais on beaucoup de mal à faire le parallèle avec les molécules.
- apprendre la méthode qui permet d'ajuster les équations ; souvent beaucoup trop abstrait et la majorité des élèves s'y perdent.
- trouver la méthode « avec les mains » en mimant ce qui se passe dans la réalité ; ça paraît plus compliqué au départ mais les élèves comprennent mieux le fonctionnement et s'approprient mieux la méthode par après.

On commence avec une transformation simple (dans laquelle les nombres stœchiométriques vont être égaux à 1) : la combustion du carbone.

On écrit au tableau le bilan de la transformation.

carbone + dioxygène  $\rightarrow$  dioxyde de carbone

Cela permet de revenir sur ce qu'est le bilan (en chimie) et comment il s'écrit. On pourra rappeler également ce qu'est un réactif et ce qu'est un produit. Puis on insistera un peu sur la façon dont on a trouver ce bilan lors de l'expérience.

Dans un premier temps, on va demander aux élèves de représenter la transformation avec des modèles moléculaires. Pour cela, les élèves vont utiliser des petites pastilles de couleur en papier qui représentent des atomes (et qu'ils auront découpé et colorié à la maison).

On leur demande de modéliser sur la table plusieurs molécules de chaque réactif. Un élève choisi combien on en représente. On rappelle au passage que dans la réalité il y en a des milliards de milliards et qu'on simplifie donc un peu.

Pendant que les élèves préparent les réactifs sur leur table, je passe dans les rangs pour les aider (notamment à retrouver dans leur cours les formules chimiques où les codes de couleurs des atomes). Les élèves les plus rapides peuvent aider les plus lents.

Une fois les réactifs préparés, les élèves vont travailler par binômes avec leur voisin. Le voisin de gauche va laisser ses réactifs sur la table (pas de transformation chimique). Celui de droite va devoir transformer ses réactifs en produits (transformation). On pourra vérifier que les élèves savent quel produit ils doivent obtenir en leur posant la question.

Après quelques minutes, on fait le point au tableau. Comme la réaction n'a pas eu lieu sur la table d'un des élèves, on peut facilement comparer les réactifs et les produits. Le fait de prendre plusieurs molécules peut paraître un peu compliqué au départ mais les élèves font plus facilement le lien avec l'expérience :

- on peut remarquer qu'aucun atome n'a disparu ou n'est apparu et insister dessus par des exemples d'erreurs.
- toutes les molécules ne réagissent pas (cas du charbon dans l'expérience) : on va simplifier en effaçant toutes les molécules qui n'ont pas réagi.
- on a simplifier en ne dessinant que quelques molécules au lieu de milliards de milliards ; est-ce qu'on aurait pu simplifier encore (si on avait pris que 2 carbones... ou un seul...).

En parallèle du dessin, on va à chaque fois raisonner sur les formules chimiques pour voir que les deux façons de faire sont équivalente. Cela permet d'introduire les nombres stœchiométriques de façon plus naturelle.

Finalement, on écrit l'équation chimique et on constate le résultat important qui est la **conservation des atomes**.

On demande ensuite aux élèves de faire la même chose pour la combustion du méthane.

À la fin, on constate que les nombres stœchiométriques ne sont pas forcément les mêmes selon la réaction et selon l'espèce chimique.

À partir de là, la plupart des élèves a compris le principe. Ils ont aussi remarqué que la méthode est plutôt fastidieuse. On leur montre donc qu'on peut retrouver l'équation de la réaction plus facilement. Le point essentiel étant que les atomes se conservent lors de la transformation.

D'abord avec les modèles moléculaires en dessinant une molécule de chaque et en cherchant combien il faut en rajouter pour que les atomes se conservent. Puis on refait la même chose avec les formules chimiques.

Pour finir, les élèves devront ajuster une troisième équation à la maison en utilisant la méthode de leur choix (par exemple synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène dont on donnera le bilan) éventuellement celle de la combustion du butane comme défi pour les plus motivés.

## Exercices

La séance suivante est une séance d'exercices. Certains élèves auront en effet besoin de s'entraîner sur plusieurs équations avant d'assimiler la méthode.

Un élève commence par corriger l'exercice au tableau en expliquant la démarche puis on complète la correction en la reprenant avec l'autre méthode (formules chimiques ou modèles moléculaires) selon ce que l'élève a fait.

Pour les exercices d'entraînement, on propose trois niveaux de difficultés : faciles, moyens, difficiles (on peut guider les élèves dans leur choix en les soumettant à une question quizz au tableau).

Exemples [4] ?

Afin de pouvoir aider les élèves en difficulté tout en permettant aux élèves les plus rapides d'avancer à leur rythme, les corrigés sont consultables librement sur le bureau du professeur (les élèves n'ont pas le droit d'amener leur cahier et doivent donc mémoriser les réponses, et ils n'ont pas le droit d'être à plus de trois devant les corrigés).

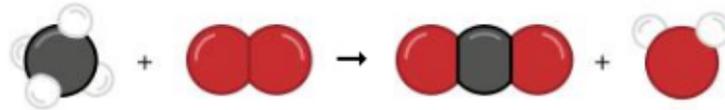
Un ou deux exercices types sont corrigés à la fin de la séance. Ils sont annoncés au début mais selon la demande des élèves on pourra en corriger d'autres.

## Évaluation

L'évaluation se fera sur un exercice similaire à ceux donnés en classe [4] de type « moyen » sur un quart d'heure. L'exercice en question pouvant faire partie d'une évaluation bilan plus conséquente.

### 14 Ajuster une équation de réaction à partir des dessins des molécules.

Soit la réaction dessinée ci-dessous.



1. Comment s'appellent les espèces chimiques à gauche de la flèche ?
2. Comment s'appellent les espèces chimiques à droite de la flèche ?
3. Donne le bilan de la réaction en toutes lettres.
4. Remplace les noms des molécules par leur formule chimique.
5. Cette équation de réaction est-elle équilibrée ?
6. Recopie la réaction dessinée ci-dessus et ajoute les molécules manquantes afin d'ajuster cette réaction.
7. Donne l'équation de réaction équilibrée.

Les compétences suivantes seront évaluées :

1. RCO
2. RCO
3. APP
4. ANA
5. VAL
6. REA
7. REA

## Bibliographie

- [1] G. Dhont, D. Braquart, et É. Pennacin, *Physique-chimie Capes & agrégation, Plans d'exposés et de montages*, 1 édition (De Boeck, 2018).
- [2] T. Ribeyre, *Chimie PC-PC\*, 2e année : un accompagnement au quotidien : tout-en-un : cours, exercices corrigés, approches documentaires : conforme aux nouveaux programmes 2014* (De Boeck, Louvain-la-Neuve, 2014).
- [3] P.W. Atkins et J. de Paula, *Chimie Physique*, 4 édition (De Boeck, 2013).
- [4] N. Franchot, *Physique chimie 4e* (lelivrescolaire.fr, Lyon, 2017).

## Commentaires

- Attention : le potentiel chimique n'est plus trop au programme, l'énergie de Gibbs n'est plus vue en physique.
- Ne pas oublier de préciser qu'énergie de Gibbs correspond à enthalpie libre.
- Attention à ne pas dire « delta-r-G zéro » mais « delta-r-G standard ».
- Parler de fugacité plutôt que d'activité d'un gaz.
- Attention, si on impose que  $\Delta_r H$  soit indépendant de la température, alors  $\Delta_r H$  dépend du chemin, or c'est une fonction d'état...
- Dire « ajuster » une équation plutôt qu'« équilibrer » une équation.