

LP23 – ÉQUILIBRE ET DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (CP)

27 novembre 2015

Dimitri Misiak & Johan Pinaud

*Plus il y a de fromage, plus il y a de trous.
Or plus il y a de trous, moins il y a de fromage.
Donc plus il y a de fromage, moins il y a de fromage.*
PARADOXE DU GRUYÈRE

Niveau : CP

Commentaires du jury

Les avis des jurys sont plus ou moins partagés selon les années. Il faut penser à privilégier le rapport aux expériences et aux illustrations des concepts pour ne pas rester trop théorique. Il faut impérativement parler des applications industrielles des déplacements chimiques. Même si cette leçon est construite sur des formules manipulant les grandeurs thermodynamiques, il faut s'efforcer de prendre du recul pour certains points et "discuter physique".

ATTENTION : La notion d'affinité chimique est devenue HORS PROGRAMME.

Bibliographie

↗ *Grécias Chimie PC-PC**

↗ *BUP 879 p.1173*

↗ *JFLM 1*

→ Cours complet concernant la leçon

→ Expérience de la seringue de NO_2

→ Synthèse avec Dean-Stark

Prérequis

- Thermochimie
- Réaction d'estérification

Expériences

- ☞ Précipitation de NaCl
- ☞ Estérification avec Dean-Stark
- ☞ Seringue contenant l'équilibre $NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

Table des matières

1	Aspects théoriques	2
1.1	Enthalpie libre standard de réaction	2
1.2	Lien avec le quotient réactionnel	2
1.3	Variance	3
1.4	Loi de modération	4
2	Déplacement d'équilibre	4
2.1	Ajout d'un réactif en excès	4
2.2	Retrait d'un produit	5
2.3	Influence de la pression	5
2.4	Influence de la température	6

Introduction

Les réactions que l'on rencontre en chimie sont parfois non totale, notamment en synthèse organique. Le rendement peut alors être très mauvais et il s'agit de quelque chose que les industriels cherchent à améliorer au maximum. Il existe des méthodes permettant d'augmenter le rendement en jouant sur les paramètres des systèmes considérés pour modifier l'équilibre du système. Lorsque l'on parle d'équilibre en chimie on considère qu'il s'agit d'un équilibre mécanique et thermique **statistique** : il n'y a pas d'évolution au niveau macroscopique mais au niveau microscopique les réactions dans le sens direct et indirect ont lieu mais se compensent exactement. Pour illustrer la notion de déplacement d'équilibre, on réalise la manipulation suivante :



Cristallisation de sel par déplacement d'équilibre

Matériel : Acide chlorhydrique concentré (12 mol/L), eau salée ($\approx$ saturée)

On verse environ 10mL d'acide chlorhydrique dans 30mL de solution salée dans un erlenmeyer. On observe la cristallisation de sel dans l'erlenmeyer de manière quasi immédiate

Nous allons nous intéresser dans cette étude aux différentes manières de contrôler l'évolution d'un système chimique, tout en nous intéressant à l'application de ces méthodes pour l'optimisation de la synthèse de l'ammoniac, qui représente un tonnage annuel de 10^6 kg.

1 Aspects théoriques

✚ Grécias Chimie PC PC*

1.1 Enthalpie libre standard de réaction

Nous allons chercher à déterminer quelle grandeur thermodynamique permet de comprendre les déplacements d'équilibre. On ne va s'intéresser qu'à des systèmes dont l'état ne dépend que la pression P , la température T , et d'avancement ξ . La fonction d'état thermodynamique adaptée à cette étude est donc l'enthalpie libre $G(T, P, \xi)$.

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \frac{1}{2} \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$$

Pour une évolution quelconque, la différentielle de G donne :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

On définit l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i$ qui est une grandeur intensive. A T et P fixées, on a donc : $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi$. Comme tout système évoluant spontanément cherche à diminuer son enthalpie libre, on a $dG \leq 0$ ie

$$\Delta_r G d\xi \leq 0$$

Nous venons de voir que l'enthalpie standard de réaction était une bonne grandeur pour caractériser l'évolution spontanée d'une réaction chimique. Toutefois, comment la détermine t on ? A t elle un lien avec d'autres grandeurs "facilement" déterminable ?

1.2 Lien avec le quotient réactionnel

Pour chaque constituant A_i , à un instant t , le potentiel chimique μ_i s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$$

avec a_i l'activité du constituant A_i , μ_i^0 le potentiel chimique standard.

Or,

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

avec Q =quotient réactionnel.

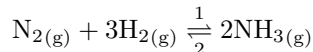
On définit la constante d'équilibre $Q_{eq} = K^0(T) = \prod_i (a_i)^{\nu_i}_{(eq)}$ (Loi d'action des masses) comme étant la valeur de quotient réactionnel lorsque le système est à l'équilibre. Cette constante ne dépend que de la température du système, et nous reviendrons de l'influence de cette dernière sur l'évolution du système. A l'équilibre

$$\Delta_r G_{eq} = 0 = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{eq} \Rightarrow \Delta_r G^0 = -RT \ln K^0(T)$$

D'où :

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^0}$$

On peut alors réexprimer la condition d'évolution spontanée d'un système à l'aide des quotients de réaction. Ainsi, pour la réaction :



Si initialement tous les réactifs et produits sont en solution, alors :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P_0^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

La condition d'évolution $\Delta_r G d\xi \leq 0$ peut être ré-exprimer en fonction de Q et $K^0(T)$

$$Q < K^0 \Leftrightarrow \Delta_r G \leq 0 \Rightarrow d\xi > 0 \text{ Evolution dans le sens 1 : sens direct. Production de NH}_3$$

$$Q > K^0 \Leftrightarrow \Delta_r G \geq 0 \Rightarrow d\xi < 0 \text{ Evolution dans le sens 2 : sens indirect. Production de N}_2 \text{ et H}_2$$

$$Q = K^0 \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Rightarrow d\xi = 0 \text{ Pas d'évolution : le système est à l'équilibre}$$

↓ *Le quotient réactionnel permet de voir aisément ce qu'il se passe lors de la modification de la composition d'un système mais ne permet pas à l'expérimentateur de savoir quels facteurs il peut modifier tout en pouvant déterminer l'état d'équilibre final. On introduit pour cela la notion de variance.*

1.3 Variance

Cette notion est importante car elle permet d'aborder correctement les problèmes. En effet, la variance permet de faire un bilan des degrés de liberté du système, ce qui est essentiel pour structurer sa pensée, celle des élèves, et le calcul.

Facteur d'équilibre : Tout paramètre intensif de l'expérience qui induit une évolution du système physicochimique.

Variance : Nombre minimal de facteurs d'équilibre indépendants à fixer pour déterminer entièrement l'état d'équilibre du système.

La variance v se calcule par la différence du nombre de facteurs d'équilibres par le nombre de relations indépendantes entre eux. Elle est aussi obtenue par le théorème de Gibbs :

$$v = N - R + 2 - \phi$$

où N est le nombre de constituants, R le nombre de relation d'équilibre, ϕ le nombre de phases et le terme "2" représente les paramètres de température et de pression. Il est important de noter que l'expérimentateur peut fixer des facteurs d'équilibres, ce qui a pour effet de réduire la variance (on pourrait alors parler de *variance réduite*). Il y a deux types d'évolution d'un système possible après modification d'un facteur d'équilibre :

Déplacement d'équilibre : L'état final est un nouvel état d'équilibre du même système physico-chimique. Cela suppose $v \geq 2$.

Rupture d'équilibre : L'état final est un nouveau système physico-chimique. Cela arrive quand le nombre de constituants est modifié. Cela suppose $v \leq 1$.

→ pour la production de l'ammoniac dans la situation générale,

$$\left. \begin{array}{l} N = 3, \text{ présence de diazote, dihydrogène et ammoniac} \\ R = 1, \text{ Loi d'Action de Masse} \\ \phi = 1, \text{ phase gazeuse uniquement} \end{array} \right\} \Rightarrow v = 3$$

↓ *Maintenant que nous sommes capables de déterminer les différents paramètres sur lesquels l'opérateur peut jouer, nous allons exprimer une loi très générale permettant de quantifier les choses.*

1.4 Loi de modération

Loi de Modération ou Principe de Le Chatelier : Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est à dire en modère les effets.

Quantitativement, cela se traduit en terme de grandeurs thermodynamique. Considérons un système à l'état initial EI dans un état d'équilibre. On a

$$\Delta_r G_{EI} = 0$$

. Provoquons une perturbation élémentaire qui se traduit avant toute évolution par une variation $d\Delta_r G$ d'enthalpie de réaction soit une nouvelle enthalpie de réaction

$$\Delta_r G' = \Delta_r G_{EI} + d\Delta_r G = d\Delta_r G$$

Le sens de déplacement de l'équilibre se traduira alors par

$$d\Delta_r G d\xi \leq 0$$

Une fois l'évolution effectuée, le système retourne vers un nouvel état d'équilibre dans lequel son enthalpie de réaction est nulle.

↓ Nous disposons maintenant de tous les outils pour comprendre ce qu'il se passe lors de la variation des différents paramètres d'un système pour comprendre leur influence sur l'évolution du système chimique.

2 Déplacement d'équilibre

♣ Gréças PC PC* (édition 2006)

2.1 Ajout d'un réactif en excès

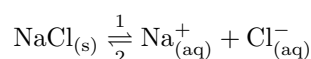


On revient ici sur l'expérience introductive.

Cristallisation de sel par déplacement d'équilibre

Matériel : Solution salée, acidifiée par HCL. Rappeler l'expérience effectuée. Préciser les paramètres de l'expérience pour effectuer une éventuelle application numérique.

L'équilibre considéré était :



Initialement, le système est à l'équilibre et le K_s n'est pas vérifié (absence de cristaux) de NaCl dans le milieu. Lors de l'ajout d'acide chlorhydrique, il y a apport suffisant d'ions Cl^- pour obtenir $Q > K_s$: le système évolue alors dans le sens de production NaCl, d'où l'apparition de cristaux de NaCl, jusqu'à atteindre un nouvel équilibre. On parle, dans le cas d'ajouts d'ions participant à la cristallisation d'un composé par déplacement d'équilibre, d'un effet d'ion commun.

A.N : solubilité du sel dans l'eau à température ambiante $\approx 360\text{g/L} \Rightarrow$

$$K_s(\text{NaCl}) \approx 38$$

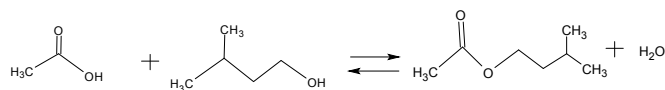
Il s'agit là d'un concept assez général. En effet, par ajout d'un réactif en excès, on diminue le quotient réactionnel et donc favorise la réaction dans le sens direct.

↓ Nous avons vu comment déplacer l'équilibre en jouant sur les concentrations en constituant. En synthèse, d'autres méthodes sont possibles afin d'éviter d'avoir à rajouter des constituants qui représente un coût supplémentaire pour l'industriel.

2.2 Retrait d'un produit

🔗 JFLM 2 p86

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'effet d'un retrait d'un produit afin de déplacer un équilibre et nous allons nous baser sur la réaction d'estérification suivante :



Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques et on devrait obtenir 0.1 mol d'eau soit un volume $V = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.1 \times 18}{1} = 1.8 \text{ mL}$.

Sans prendre de mesure particulière cette réaction n'est pas totale. Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{ester}]}{[\text{alcool}][\text{acide}]}$$

Nous allons utiliser un appareil appelé décanteur de Dean-Stark qui va permettre tout au long de la réaction d'éliminer l'eau du milieu réactionnel. Ainsi, en retirant l'eau à chaque instant, $Q \simeq 0 < K^0$ et donc l'équilibre est déplacé dans le sens direct, jusqu'à consommation totale des réactifs. On peut vérifier que c'est bien le cas en mesurant le volume d'eau récupérer dans le Dean Stark.

Synthèse de NH_3 : On peut montrer par un calcul qui ne sera pas détaillé ici que pour obtenir un rendement maximal il faut partir des seuls réactifs en proportions stœchiométriques.

Jusqu'à présent nous avons étudié l'influence de la composition d'un système sur l'évolution d'une réaction chimique et comment l'utiliser pour favoriser une réaction dans un sens particulier, en considérant P et T comme étant fixées. Nous allons maintenant nous intéresser aux variations de ces paramètres.

2.3 Influence de la pression

🔗 BUP 879 p1173

🔗 BUP 879 p1173

Préparation de la seringue de

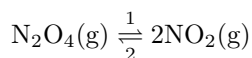


Rappel : à réaliser impérativement sous hotte (gaz toxique/polluant) et avec des gants (acide concentré) !

Dans l'ensemble, suivre le protocole (et l'exploitation de l'expérience) du BUP. Néanmoins, quelques remarques :

- Peser seulement 1g de copeau de cuivre (resp. 5g proposé dans le BUP)
- Par soucis de confort, travailler dans une boîte de pétri (resp. cristalliseur) remplie à moins de la moitié d'eau.
- Ajout goutte à goutte d'acide nitrique au centre de l'entonnoir de préférence.
- Une seconde seringue préparée sert de référence.

Pour mettre en évidence l'influence de la pression sur un équilibre chimique, nous allons nous intéresser à l'équilibre suivant entre deux gaz :



N_2O_4 est un gaz incolore tandis que NO_2 a une couleur rousse caractéristique assez prononcée.

Compression du gaz dans la seringue

Au dessus du rétroprojecteur placer la seringue de référence et comprimer de manière rapide l'autre seringue. On observe d'abord une coloration plus prononcée avant qu'elle ne disparaisse.

Analyse : Lors de la compression à T constante, seule la pression varie.

$$\frac{d\Delta_r G}{dP} = \sum_i \nu_i \frac{d\mu_i}{dP} = \Delta_r V$$

Or en phase gazeuse, on a :

$$\Delta_r V = \sum_i \nu_i V_{Mi} = \sum_{i\text{gaz}} \nu_i \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P} \Delta_r n_{\text{gaz}}$$

D'où la condition d'évolution spontanée :

$$d\Delta_r G d\xi \leq 0 \Leftrightarrow \Delta_r V dP d\xi \leq 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta_r n_{\text{gaz}} dP d\xi \leq 0}$$

Retour sur l'expérience : Nous avons réalisé une compression soit $dP > 0$. Or $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -1 + 2 = 1 > 0$ d'où : $d\xi < 0$ évolution du système dans le sens de consommation de NO_2 . Lors de la compression la coloration devient plus prononcée avant de disparaître. Cela est cohérent avec la théorie. En effet, après la compression, on "concentre" le gaz dans un plus petit volume d'où une coloration plus prononcée mais on n'est pas dans un état d'équilibre. Au bout d'un certain temps, il y a consommation de NO_2 roux pour former du N_2O_4 incolore et atteindre l'équilibre, d'où la décoloration.

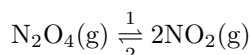
De manière plus générale, on retiendra que l'évolution d'un système se fait dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse pour une compression.

Synthèse de NH_3 : La réaction à un $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -2 \leq 0$ donc sera favorisée dans le sens direct pour de forte pression. Industriellement : travaille à 250 bars.

↓ Nous venons d'étudier ce qu'il se passait lors de la modification de la pression d'un système initialement à l'équilibre à température constante. Que se passe-t-il si l'on fait l'inverse ?

2.4 Influence de la température

Pour comprendre l'influence de la température sur l'évolution d'un système, on se base toujours sur l'équilibre précédent :



Chauffage et refroidissement du gaz dans la seringue

Protocole :

- Sur une plaque chauffante, faire chauffer à 60°C de l'eau dans un bécher (suffisamment pour pouvoir immerger la seringue). On peut ajouter une agitation pour accélérer le chauffage.
- Dans un cristallisateur mettre de l'eau et de la glace

Expérience :

- plonger la seringue dans l'eau chaude pendant quelques instants en la tenant par le piston sans le bloquer (pour rester à pression constante). La comparer alors avec la seringue test et mettre en évidence une coloration rousse plus prononcée.
- la plonger alors dans l'eau froide (toujours sans bloquer le piston), comparer avec la référence et mettre en évidence une décoloration assez importante.

Méthode 1 : On introduit la relation de Van't Hoff

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

La réaction dans le sens direct est endothermique et possède par conséquent une enthalpie libre standard de réaction positive $\Delta_r H^0 = 75.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cela implique que la fonction $K^0(T)$ est croissante. Donc le passage d'une température T_1 à T_2 avec $T_2 > T_1$ impose une modification des activités dans le sens endothermique pour vérifier $K_2^0 > K_1^0$. Par le même raisonnement, un abaissement en température favorise la réaction dans le sens indirect d'où la production de

N_2O_4 incolore et donc une décoloration.

Méthode 2 : Pour comprendre ce qu'il se passe lors de l'augmentation ou de la diminution de température, on part de l'enthalpie standard de réaction et de la loi de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d(\frac{\Delta_r G}{T})}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

Soit en développant :

$$\frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G}{dT} - \frac{\Delta_r G}{T^2} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

Comme on part d'un état d'équilibre, $\Delta_r G = 0$ d'où $\frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$ soit une condition d'évolution spontanée

$$d\Delta_r G d\xi \leq 0 \Leftrightarrow$$

$$\boxed{\frac{\Delta_r H^0}{T} dT d\xi > 0}$$

Comme la réaction de dioxyde d'azote est endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$), lors d'une augmentation de température l'évolution du système se fait dans le sens 1 *ie* production de NO_2 d'où l'apparition d'une coloration plus foncée. Dans le cas d'un refroidissement, l'enthalpie standard de réaction est négative et l'évolution se fait dans le sens 2 et donc production de N_2O_4 incolore d'où la décoloration observée.

Synthèse de NH_3 : La réaction à 298K est exothermique de $\Delta_r H^0 = -92.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette réaction va alors être favorisée pour une diminution de température. Toutefois, la cinétique de cette réaction est extrêmement lente à faible température. Pour obtenir un bon rendement, on choisit un compromis avec une température de 450K et l'utilisation d'un catalyseur (du fer dispersé par des oxydes de potassium K_2O et d'aluminium Al_2O_3 mais bon oséf)

Conclusion

Nous avons au cours de cette leçon introduit tous les outils théoriques pour comprendre les déplacements d'équilibre et voir comment se servir de ces connaissances afin d'optimiser une synthèse industrielle. Nous n'avons cependant pas étudié l'exhaustivité des variations de paramètre possible (ajout d'un constituant inactif, influence du volume de gaz total,...), cela n'étant pas le but de cette leçon.

Annexe

Synthèse de l'Ammoniac

Réaction $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \xrightleftharpoons[\text{②}]{\text{①}} 2 NH_{3(g)}$

Quotient réactionnel $Q = \frac{P_{NH_3}^2 P^{o2}}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3} \quad P^o = 1 \text{ bar}$

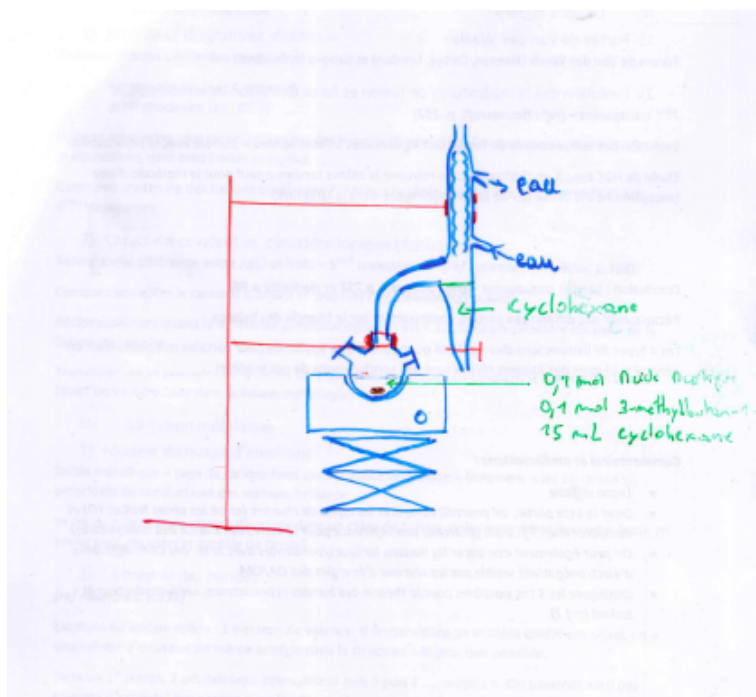
Variance $N=3 \quad (H_2, N_2, NH_3)$
 $R=2 \quad (K^o) \Rightarrow r=3$
 $\varphi=1 \quad (\text{Phase gazeuse})$

Influence des Constituants Rendement maximal si réactifs introduits en proportions stoechiométriques

Influence de la Pression $\Delta_r n_{gaz} = -2 \leq 0 \rightarrow P = 250 \text{ bars}$

Influence de la Température $\Delta_r H^0 = -92.2 \text{ kJ.mol}^{-1} \rightarrow \text{exothermique}$
 $\hookrightarrow$ Favorise pour basse T
 MAIS cinétique lente

Compromis: $T = 450 \text{ K} + \text{catalyseur}$



Commentaires et questions :