

LC23 – EVOLUTION ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

10 janvier 2017

Etienne Fuxa & Aurore Castanié

CPGE

Commentaires du jury

Il faut 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".

La notion d'affinité chimique est hors programme.

Bibliographie

- ↗ *L'épreuve orale du capes de chimie, Porteu-de Buchère* → expérience échange de ligands
- ↗ *BUP 879(1) p1173, Jézéquel* → équilibre gaz NO_2 et N_2O_4

Prérequis

- thermochimie.
- spectrophotométrie.

Expériences

- ☛ influence de la concentration.
- ☛ influence de la température, spectrophotométrie.
- ☛ influence de la pression, NO_2 .

Table des matières

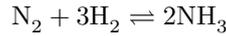
1 Critère d'évolution vers l'équilibre	2
1.1 Enthalpie libre de réaction	2
1.2 Constante d'équilibre	3
2 Déplacement d'équilibre	3
2.1 Loi de modération	3
2.2 Influence de la concentration	3
2.3 Influence de la température	4
2.4 Influence de la pression	5
2.5 Synthèse de l'ammoniac	5

Introduction

Les réactions que l'on rencontre en chimie sont parfois non totales. 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 qui permettent d'augmenter le rendement en jouant sur les paramètres du système pour en modifier son équilibre.

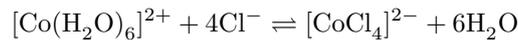
L'ammoniac est, avec l'acide sulfurique et l'éthylène, l'un des plus importants produits chimiques de synthèse, du point de vue des quantités produites. En 2016, la production d'ammoniac s'élevait à près de 220 millions de tonnes. Il est utilisé à près de 90% pour la fertilisation des sols. Ce procédé dit Haber, mis en oeuvre pour la synthèse de l'ammoniac, a une importance économique considérable, car il est difficile de fixer l'azote en grandes quantités et à un coût peu élevé. En effet, même si la tendance va à la diminution des quantités d'engrais apportés aux cultures, il reste encore très utilisé aujourd'hui.

La synthèse de l'ammoniac se fait selon la réaction :



avec $\Delta_r H < 0$. On peut montrer que pour favoriser la réaction de gauche à droite (réaction exothermique), vers la formation d'ammoniac, il faut travailler à haute pression, haute température et en présence d'un catalyseur. Nous allons en effet montrer que les conditions dans lesquelles se réalise une réaction chimique, quantité relative de réactifs, température et pression sont des facteurs qui influencent l'évolution de la réaction et l'équilibre qu'on peut atteindre.

Nous allons introduire les critères thermodynamiques liés à l'évolution d'une réaction chimique. L'influence des paramètres concentration en réactifs, température et pression sera ensuite présentée. Nous allons essentiellement nous concentrer sur l'échange de ligands entre les complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. On a en effet la réaction suivante :



Le premier est rose, le second est bleu.



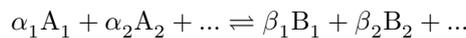
Déplacement d'équilibre par changement de température

Solution de chlorure de cobalt dans solvant (eau+acétone). La solution est initialement violette. On place le tube dans de l'eau chaude, la solution devient bleue foncée. On place le tube à essai dans la glace, la solution devient rose. A température ambiante, la solution redevient violette. On observe donc un changement de couleur de la solution en fonction de la température. L'équilibre de la réaction semble se déplacer en faveur de la formation de l'un ou l'autre complexe.

1 Critère d'évolution vers l'équilibre

1.1 Enthalpie libre de réaction

Considérons un système fermé avec plusieurs constituants, à priori hors équilibre puis déplacement vers l'équilibre. Contraintes : T,P fixées (cas d'un réacteur avec paroi mobile et diatherme au contact de l'atmosphère). On suppose que la réaction chimique est seule source d'irréversibilité (équilibre thermique et mécanique établis) :



Comment quantifier le fait qu'il y a évolution ? On peut montrer que l'enthalpie libre G , grandeur extensive, est le **potentiel thermodynamique**¹ pour une évolution à T,P fixées :

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

A la fonction d'état G extensive du système en évolution selon la réaction X, on associe la grandeur de réaction intensive :

$$\Delta_r G = \sum \mu_i \nu_i$$

1. fonction d'état qui pour certaines contraintes imposées tend vers une valeur minimale lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique.

$$dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi$$

Si on repart de la définition de l'enthalpie libre de réaction, $G = H - TS$,

$$dG = VdP - SdT - T\delta_i S = -T\delta_i S \leq 0$$

puisque $\delta_i S \geq 0$.

On a l'égalité pour transformation réversible et inférieur pour transformation irréversible.

Si évolution réversible, l'enthalpie libre se conserve. Sinon, pour une évolution spontanée, G est *minimale* quand le système atteint l'équilibre (pour maximiser l'entropie).

Le critère d'évolution spontanée s'écrit donc $\Delta_r G d\xi \leq 0$. $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$: évolution spontanée de la réaction vers la droite. $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$: évolution spontanée de la réaction vers la gauche. Si $\delta_i S = 0$, $\Delta_r G = 0$: transformation réversible, il y a équilibre et $d\xi = 0$.

Transition : il faut relier ces notions à des grandeurs chimiques exploitables.

On avait déjà défini précédemment la constante d'équilibre relative à une réaction. Nous allons pouvoir la retrouver à partir de grandeurs thermodynamiques.

1.2 Constante d'équilibre

potentiel chimique :

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

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^o + RT \ln \prod a_i^{\nu_i}$$

On pose $\prod a_i^{\nu_i} = Q$, le quotient réactionnel.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q$$

La condition d'équilibre $\Delta_r G = 0$ implique $Q_{eq} = \exp \frac{-\Delta_r G^o}{RT} = K^o(T)$ où $K^o(T)$ est la constante d'équilibre.

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

Notons qu'on peut montrer que $\Delta_r G^o$ peut être aussi déterminé à l'aide de $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$:

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^o(T)}$$

retour sur le critère d'évolution :

$Q < K^o(T) \Rightarrow \Delta_r G < 0$, évolution spontanée vers la droite (sens 1). $Q > K^o(T) \Rightarrow \Delta_r G > 0$, évolution spontanée vers la gauche (sens 2). équilibre lorsque $Q_{eq} = K^o(T)$.

2 Déplacement d'équilibre

On garde tous les paramètres fixés sauf un.

2.1 Loi de modération

Le Châtelier 1888 : Toute perturbation appliquée à un système à l'équilibre chimique entraîne un déplacement de l'équilibre dans un sens qui s'oppose à la perturbation.

2.2 Influence de la concentration



Influence de la concentration en réactifs

☛ Porteu-de Buchère



Au départ, tube à essai contenant du chlorure de cobalt avec de l'eau, la solution est rose. On ajoute de l'acétone jusqu'à teinte violette. On continue jusqu'à teinte bleue. On ajoute alors de l'eau jusqu'à teinte violette. On continue

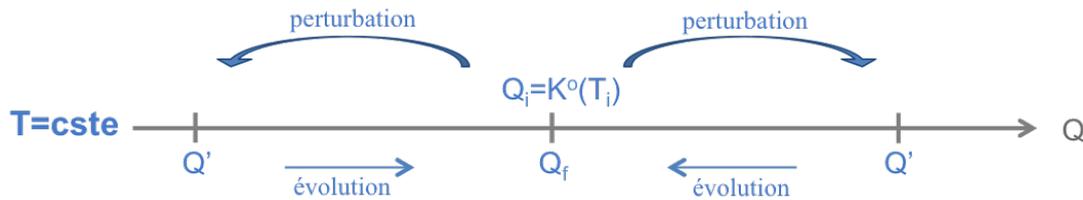
jusqu'à teinte rose.

Ajout d'acétone : déplacement de l'équilibre favorable à la formation de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Ajout d'eau : déplacement de l'équilibre favorable à la formation de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Dans tous les cas, on a *coexistence* des produits et des réactifs à l'équilibre considéré : teinte violette, les 2 complexes sont formés en proportions équivalentes ; teinte bleue : $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ formé majoritairement, sens 1 de l'équation de réaction ; teinte rose : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ formé majoritairement, sens 2 de l'équation de réaction.

De plus, la réaction est *renversible* puisqu'on peut former majoritairement soit $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ par ajout en excès d'acétone, soit $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ par ajout en excès d'eau.



2.3 Influence de la température

La température influe sur l'équilibre en modifiant la valeur de la constante $K^o(T)$ selon la relation de **Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

Réaction endothermique ($\Delta_r H^o > 0$), $dT > 0$ implique $d \ln K^o > 0$ soit une augmentation de K^o avec T. K^o augmentant, l'équilibre est déplacé dans le sens 1.

Réaction exothermique ($\Delta_r H^o < 0$), K^o diminue avec la température et l'augmentation de T implique évolution dans le sens 2.

Réaction athermique ($\Delta_r H^o = 0$), la variation de température n'a aucun effet.

⇒ Une augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique, ie la réaction s'oppose à la perturbation (ici augmentation de T) en évoluant dans le sens qui lui permet d'abaisser la température du système donc dans le sens endothermique d'une consommation de chaleur.

Influence de la température

⚡ Porteu-de Buchère

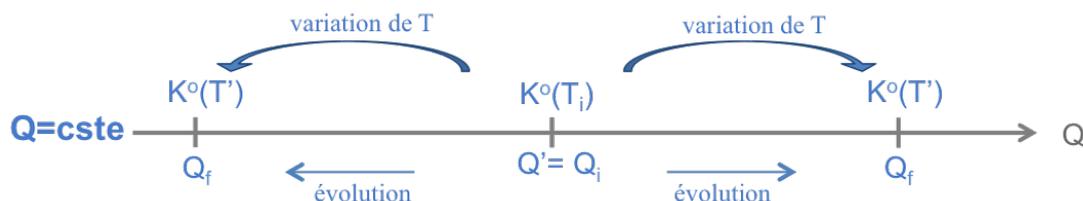
⊖

Au départ, tube à essai contenant $m = 2.38$ g de chlorure de cobalt pour un mélange eau-acétone avec $m_{\text{eau}} = 20$ g et $m_{\text{acétone}} = 63$ g. La solution est violette. On place le tube à essai dans un bain glacé, la solution devient rose. On place le tube à essai dans un bain d'eau chaude, la solution devient bleue. A température ambiante, la solution redevient violette.

On a bien *coexistence* des produits et des réactifs à tout moment et la *renversabilité* de la réaction d'équilibre.

Diminution de T : favorise la formation de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, la réaction s'oppose à la diminution de T, elle est exothermique.

Augmentation de T : favorise la formation de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, la réaction s'oppose à l'augmentation de T, elle est endothermique.



Pour quantifier l'influence de la température, on va réaliser les spectres d'absorbance de la solution pour différentes températures à l'aide d'un spectrophotomètre. Cela va ainsi nous permettre de remonter aux $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$ de la réaction.

Comment faire le lien entre des spectres d'absorbance et les $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$? Pour la réaction considérée, on a :

$$K^\circ(T) = \frac{[CoCl_4^{2-}]}{[Co(H_2O)_6^{2+}][Cl^-]^4} = \frac{c_2}{c_1 c_3^4} = \frac{c_2}{(c_0 - c_2)(4c_0)^4} \quad (1)$$

avec $c_0 = c_1 + c_2$, concentration en chlorure de cobalt initial.

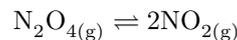
La loi de Beer Lambert s'écrit ici : $A = \epsilon c_2 l$. Ainsi, on trouve c_2 à partir des spectres d'absorbance.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

permet de déduire $\ln K^\circ(T)$ en fonction des $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$:

$$-\ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (2)$$

2.4 Influence de la pression



où $N_2O_{4(g)}$ est pratiquement incolore et $NO_{2(g)}$ est brun. Au niveau de la stoechiométrie, on a 1 mole de $N_2O_{4(g)}$ pour 2 moles de $NO_{2(g)}$.



Influence de la pression

⚡ BUP 879(1)



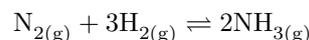
Seringue bouchée contenant du $NO_{2(g)}$, brunâtre. On appuie brusquement sur le piston, le volume de la seringue diminue, la concentration en gaz augmente, la couleur brune devient plus intense. Mais elle reprend rapidement une teinte plus claire alors que le piston est maintenu enfoncé.

Si la pression augmente à partir d'un état d'équilibre, sans modifier les quantités de matière et à température constante, Q (initialement égal à K°) augmente et l'équilibre est déplacé vers la gauche ($Q > K^\circ$), soit dans le sens d'une diminution du nombre de mole de gaz.

⇒ Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, ie dans le sens qui permet de diminuer la pression. Ici, c'est dans le sens qui est favorable à la formation du $N_2O_{4(g)}$.

2.5 Synthèse de l'ammoniac

On a la réaction suivante :



$$Q = \frac{P_{NH_3}^2 P^{o2}}{P_{N_2} P_{H_2}^2}$$

Influence des concentrations en réactifs : rendement maximal si réactifs introduits en proportions stoechiométriques.

Influence de la pression : 4 moles pour les réactifs et 2 moles pour les produits, travailler à haute pression permet de favoriser le sens 1 de la réaction et donc la formation de l'ammoniac.

Influence de la température : $\Delta_r H^\circ < 0$, réaction exothermique donc travailler à basse température permet de favoriser le sens 1 de la réaction.

MAIS la cinétique de la réaction est lente, il faut donc augmenter la température pour améliorer la cinétique. On travaille donc à haute température en présence d'un catalyseur (abaissement de l'énergie d'activation).

Conclusion

L'étude de l'évolution des équilibres chimiques est important pour les applications industrielles.