

LC23 - Évolution et équilibre chimique

May 11, 2019

Contents

1	Évolution vers l'équilibre chimique	3
1.1	Enthalpie de Gibbs et Second principe	3
1.2	Quotient de réaction : Critère d'évolution	4
2	Varier la constante d'équilibre	5
2.1	Approche expérimentale	6
2.1.1	Expérience :	6
2.1.2	Interprétation :	6
2.2	Loi de Wan't Hoff	7
3	Facteurs influençant l'évolution : déplacements d'équilibre	8
3.1	Synthèse de l'ammoniac	8
3.2	Première idée : augmenter la pression :	8
3.3	Ajouter un réactif	9
3.3.1	Effet d'ions communs enfin expliqué	9
3.3.2	(si le temps le permet) Retour à la synthèse de l'ammoniac	9
4	Annexe	11
4.1	Variance	11
4.2	J'aime bien cette représentation qui permet une analogie mécanique	11

- 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.

Dans le programme de MPSI, on introduit la description des équilibres électrochimiques. On y introduit sans le justifier le quotient de réaction. Je mets donc tout ceci en pré-requis.

On se place au niveau MP. On va démontrer ces critères.

Références :

- L'épreuve orale du Capes de chimie Portau-de Buchère expérience sur le Chlorure de Cobalt (+explications p65).

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Grandeurs thermodynamiques
- Potentiel chimique
- constante d'équilibre
- Quotient de réaction.
- Second principe de la thermodynamique

Bon courage !

Introduction

La dernière fois, on a écrit le premier principe en chimie. On ne s'est intéressé qu'au cas des réactions totales. Or, on observe que certaines réactions ne le sont pas. Leur rendement serait alors limité.

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 et "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 :



Experience :

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

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

On peut faire un tube témoin où on met une solution diluée de NaCl où on verse un peu d'acide; Rien ne se passera. Cela montre qu'il n'y a pas une réaction entre l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium.

^aCe qu'il se passe c'est un effet d'ion commun. En ajoutant *HCl*, on a rajouté des ions Cl^- en solution ce qui "tire l'équilibre" vers la formation du précipité.

^bMartin Vérot dit :

"Avant ajout et au final, tu as des systèmes à l'équilibre. Entre les deux, pas forcément.

La nucléation [du premier grain de solide] correspond à l'apparition d'une phase qui en général a lieu sur une impureté et implique donc des situations hors équilibre.

Une solution saturée est stable, une solution sur-saturée est métastable. Pour augmenter la métastabilité, il faut justement diminuer les sources de nucléations donc les impuretés ou imperfections des

contenants (par exemple dans les coupes de champagne, le verre utilisé est spécial pour être source de nucléation des bulles).

La méta-stabilité liquide/solide est assez facile à avoir (chaufferettes à l'acétate de sodium ou quand tu cliques une partie métallique, tu déclenche la nucléation)."

Nous allons nous intéresser dans cette leçon 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 près de 10^8 kg.

Dans quel sens le système chimique évolue-t-il ? Comment conditionner cette évolution ?

1 Évolution vers l'équilibre chimique

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 de la pression P , la température T , et de l'avancement ξ . La fonction d'état thermodynamique adaptée à cette étude est donc l'enthalpie libre $G(T, P, n_i)$.

1.1 Enthalpie de Gibbs et Second principe

Notre système est constitué de toutes les particules qui sont à l'intérieur du bécher. Ce dernier est en contact avec l'atmosphère que l'on modélise par un thermostat avec la température T et un pressostat à la température P .

On considère que les équilibres thermiques et mécaniques sont assurés. Le système est donc à T et P .

Dans le système, il se déroule une réaction chimique dont l'équation peut être écrite :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

Elle est caractérisée par son avancement ξ :

$$\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2)$$

On peut alors réécrire la différentielle de G :

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \underbrace{\left(\sum_i \nu_i \mu_i \right)}_{\Delta_r G} d\xi \quad (3)$$

On peut alors définir la grandeur $\Delta_r G$ ou **Enthalpie de réaction**. C'est une grandeur intensive.

Le deuxième principe de la thermodynamique indique que S est maximal à l'équilibre. Donc : G est minimal à l'équilibre. C'est un bon potentiel thermodynamique.

L'évolution spontanée est donc $dG \leq 0$

On supposera que les équilibres thermiques et mécaniques sont assurés. Il reste donc :

$$\Delta_r G d\xi \leq 0 \quad (4)$$

On vient de trouver la condition d'évolution spontanée d'équilibre dans le cas d'une réaction chimique.

Tr

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 Quotient de réaction : Critère d'évolution

On admet que pour un système à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$, le potentiel chimique s'écrit en fonction de la température T :

$$\mu_i(T) = \underbrace{\mu_i(T^\circ)}_{\mu_i^\circ} + RT \ln(a_i) \quad (5)$$

avec a_i l'activité¹ du constituant A_i , $T^\circ = 298 \text{ K}$ la température standard et μ_i° le potentiel chimique standard. Donc :

$$\Delta_r G = \sum_i (\nu_i \mu_i) = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) = \underbrace{\sum_i (\nu_i \mu_i^\circ)}_{\Delta_r G^\circ} + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) \quad (6)$$

Donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\underbrace{\prod_i a_i^{\nu_i}}_{\ln(Q)} \right) \quad (7)$$

où Q est le quotient réactionnel.

Vous avez déjà vu en première année le quotient réactionnel. A l'équilibre, il est égal à la constante d'équilibre. Or, **à l'équilibre, la loi² d'action des masses donne** :

$$Q_{eq} = K^\circ \quad \text{or} \quad \Delta_r G = 0 \implies 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_{eq}) \implies 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln(K^\circ) \quad (8)$$

Donc³

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad (11)$$

¹L'activité chimique d'une espèce est l'influence de la quantité d'une espèce sur l'énergie libre du système. Elle se définit schématiquement comme la « concentration active » de l'espèce en solution.

²aussi nommée Guldberg et Waage (1864)

³On peut alors utiliser Gibbs Helmholtz (**GH**) pour trouver la loi de Van't Hoff (**WH**) :

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} \right) = \frac{-\Delta_r H}{T^2} \quad (\text{GH}) \quad (9)$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad \xRightarrow{(\text{GH})} \quad \frac{\partial(\ln(K^\circ))}{\partial T} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R T^2} \quad (\text{WH}) \quad (10)$$

Mais c'est pour plus tard car elle traite plus de la position de l'équilibre en lui-même que du moyen d'y arriver.

Donc :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_{eq}}{K^\circ} \right) \quad (12)$$

On peut alors ré-exprimer la condition d'évolution spontanée d'un système à l'aide des quotients de réaction :

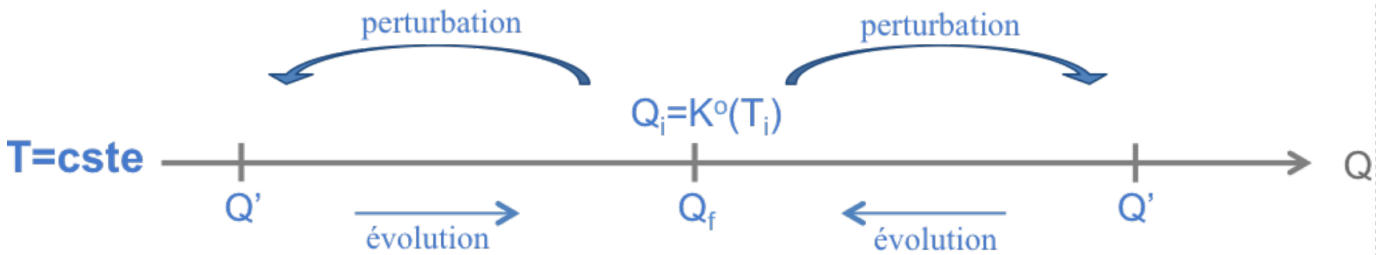


Figure 1: le fait que T soit constante n'est pas essentiel.

! A retenir :
 Pour un système subissant une transformation chimique isobare isotherme :

Evolution : $\Delta_r G d\xi \leq 0$ avec : $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_{eq}}{K^\circ} \right) \quad (13)$

- Si $Q < K^\circ$, alors $\Delta_r G < 0$ donc $d\xi > 0$ donc évolution dans le sens direct, **vers la formation des produits**
- Si $Q > K^\circ$, alors $\Delta_r G > 0$ donc $d\xi < 0$ donc évolution dans le sens indirect **vers la formation des réactifs**

La valeur de $K^\circ(T)$ ne permet pas de prévoir le sens d'évolution de la réaction. Il donne juste la position de l'équilibre.

Tr
 | A présent, on se propose d'illustrer quelques facteurs influençant l'évolution chimique :

2 Varier la constante d'équilibre

Principe général : On suppose que l'on part d'un état initialement à l'équilibre à T et P donnés. Et on va modifier un paramètre du système qui modifie à son tour le sens d'évolution du système. De la condition d'équilibre précédente, il ressort que l'on peut au choix soit faire varier K° soit faire varier Q .

Ici, on s'intéresse à faire varier K° ce qui revient à faire varier la position d'équilibre⁴

⁴Attention, on en parlera pas ici, mais la variation de la valeur de K° n'assure en aucun cas que cet équilibre sera atteint.

Prenons le cas de la dissolution de $NaCl$: $(K_s^\circ)^{-1}$, constante de la réaction, impose à l'équilibre entre les trois

2.1 Approche expérimentale

2.1.1 Expérience :

On sait déjà que la solubilité de $NaCl$ augmente par exemple avec la température. Regardons un autre exemple :



Expérience :

Porteu-de Buchère p69 expérience B

Au départ, 3 tube à essai contenant^a $m = 2.5\text{ g}$ de sulfate de Cuivre dissout dans 8 mL d'eau distillée + 8 mL de chlorure de sodium saturé. Il faut que tout le solide soit dissout.

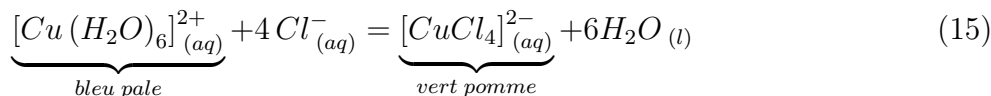
En placer un dans un bain d'eau chaude, un dans la glace, un sert de témoin.

On place le tube à essai dans un bain d'eau chaude, la solution devient vert pomme. A température ambiante, la solution redevient bleu vert. Dans la glace, la solution devient bleu

^aQuelques grammes suffisent. Inutile d'être hyper précis.

2.1.2 Interprétation :

On a la réaction (Endothermique)⁵⁶



espèces, une relation entre les concentrations :

$$NaCl_{(s)} = Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad (K_s^\circ)^{-1} = \frac{[Na^+_{(aq)}]^{eq} [Cl^-_{(aq)}]^{eq}}{C^\circ^2} \quad (14)$$

. Mais, si on ne met pas assez de solide à dissoudre, la condition d'équilibre ne sera pas atteinte. Il y a alors rupture d'équilibre.

⁵Les complexes ne sont pas au programme des classes de MPSI et MP. Il vaut alors mieux écrire l'équation sans les crochets comme si ils s'agissaient de simples ions.

⁶La couleur des complexes est explicable par la **théorie du champ octaédrique** :

On regarde les orbitales d du métal.

Les ligands autour vont créer une sorte de champ effectif de géométrie octaédrique.

Des orbitales d du métal, certaines ont les mêmes symétries que le groupe de ligand et sont stabilisées et perdent en énergie et se retrouvent à des énergies plus basses : $[d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}] \rightarrow t_{2g}$.

Les deux autres sont déstabilisées et se retrouvent à des énergies plus hautes : $d_{z^2}, d_{x^2+y^2} \rightarrow e_g$.

De 5 orbitales d à la même énergie, on obtient t_{2g} (3 orbitales) et e_g (2 orbitales), deux groupes distincts d'énergies différentes. **C'est la levée de dégénérescence.**

En fonction de l'énergie de Gap, les électrons peuvent ou non obéir à la règle de Klechkovski au profit de la règle de Hund et peupler les deux niveaux (champ faible = faible gap $\Rightarrow$ pas Klechkovski : on remplit comme si les 5 orbitales étaient sur le même niveau, deux niveaux bien séparés). On dit alors qu'on a un complexe **haut spin**. Dans le cas contraire (grand gap = champ fort $\Rightarrow$ Klechkovski Ok), on peuple d'abord t_{2g} on dit **bas spin**.

Les transitions électroniques entre les niveaux t_{2g} et e_g expliquent la couleur des complexes en fonction de la valeur du gap. Généralement :

champ faible, on absorbe le rouge donc on a un complexe bleu/vert.

champ fort, on absorbe le bleu/vert donc on a un complexe jaune/rouge.

A l'équilibre, on rappelle la relation de Gulbert et Waage :

$$K = \frac{[CuCl_4]_{(aq)}^{2-} C^{\circ 4}}{[Cu(H_2O)_6]_{(aq)}^{2+} [Cl_{(aq)}^-]^4} \quad (16)$$

En augmentant la température, On observe que le produit devient majoritaire à l'équilibre car la solution devient verte. On interprète cela en disant que la **constante d'équilibre augmente**.

En diminuant la température, On observe que le réactif devient majoritaire à l'équilibre car la solution devient bleue. On interprète cela en disant que la **constante d'équilibre diminue**.

Quel est le lien entre la constante d'équilibre et la température ?

2.2 Loi de Wan't Hoff

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

$$\boxed{\frac{\partial(\ln(K^\circ))}{\partial T} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R T^2}} \quad (17)$$

Cette loi indique qu'à pression fixée, la constante d'équilibre ne dépend que de la température.

- **Réaction endothermique** ($\Delta_r H > 0$), $dT > 0$ implique $d \ln(K^\circ) > 0$ soit une augmentation de K° avec T . l'équilibre est alors déplacé dans le sens direct c'est à dire vers la production des produits.
- **Réaction exothermique** ($\Delta_r H^\circ < 0$), K° diminue avec la température et l'augmentation de T implique évolution dans le sens indirect c'est à dire dans le sens de la production des réactifs.
- Réaction athermique ($\Delta_r H^\circ = 0$), la variation de température n'a aucun effet.

On remarque la chose suivante :

Une augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre **dans le sens endothermique** donc :

la réaction s'oppose à la perturbation (ici augmentation de T) en évoluant dans le sens qui lui permet d'abaisser T .

Dans le cas des gaz, la température a également une influence sur le quotient de réaction mais on choisit de ne pas le détailler dans la leçon.

Tr

On va maintenant se demander quels moyens peuvent être utilisés pour influencer le sens de la réaction à travers une modification du quotient réactionnel. On va illustrer par un

• exemple en industrie : la synthèse de l'ammoniac.

3 Facteurs influençant l'évolution : déplacements d'équilibre

Cette fois-ci, on veut faire varier Q à K° constante. On appelle **facteur d'influences** les grandeurs qui influencent la valeur du quotient de réaction. Le plan est donc de placer notre système hors équilibre en changeant la valeur de Q puis le laisser évoluer vers K° .

3.1 Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est l'un des composés les plus synthétisés au monde (10^8 t/an), utilisé comme réfrigérant, et pour la synthèse de nombreux autres composés (dont un grand tonnage d'engrais). C'est aussi un solvant liquide en usage pur, à 20°C et 8 bar .

Sur un plan biologique, il joue un rôle physiologique majeur en agriculture car c'est par son intermédiaire que l'azote est artificiellement incorporé par les plantes. Chez l'animal, il est impliqué dans l'élimination de l'azote du corps et la régulation du pH sanguin.

Il est industriellement produit par le **procédé Haber-Bosch** à partir de diazote et de dihydrogène. C'est une méthode qui fonctionne au moyen d'un catalyseur.⁷ :



C'est une réaction exothermique :

$$\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = -92.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

dont la constante d'équilibre diminue avec la température^a :

^aselon : Theodore L. Brown, H. Eugene Lemay et Bruce E. Bursten, *Chemistry: The Central Science, Ninth Ed., Upper Saddle River, Pearson Publications Company, 2003*

T (°C)	K _{eq}
300	4,34 × 10 ⁻³
400	1,64 × 10 ⁻⁴
450	4,51 × 10 ⁻⁵
500	1,45 × 10 ⁻⁵
550	5,38 × 10 ⁻⁶
600	2,25 × 10 ⁻⁶

Figure 2: Ici, $K_{eq} = K^\circ$ source : wikipedia.org

Cependant, la cinétique⁸ exige un chauffage important pour être efficace. Donc le chauffage est obligatoire. Il faut donc trouver un autre moyen de déplacer l'équilibre dans le sens de formation des produits.

3.2 Première idée : augmenter la pression :

Comme on l'a vu précédemment, augmenter la pression peut permettre de déplacer l'équilibre. Ici, on a des gaz : les activités sont donc les pressions partielles : $P(A_i) = x(A_i) \times P_{tot}$ où $x(A_i)$ est le titre molaire en A_i et P_{tot} la pression totale dans le système :

$$Q = \frac{P(NH_3(g))^2 P^\circ{}^2}{P(N_2(g)) P(H_2(g))^3} = \frac{x(NH_3(g))^2 P^\circ{}^2}{x(N_2(g)) x(H_2(g))^3 P_{tot}^2} \quad (19)$$

⁷voir Wikipédia

⁸la catalyse (à base de fer dispersé par des oxydes de potassium K_2O et d'aluminium Al_2O_3) ici exige une température d'au moins 400°C

Donc augmenter la pression permettrait bien de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

De manière générale, une augmentation de pression fait évoluer l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de mol gazeuse.⁹ C'est encore une fois un principe de modération. On retrouve la modération assez souvent que ce soit en physique (loi de Lens) ou en chimie.

Cependant, Dans les conditions de la synthèse industrielle, augmenter la pression pose un certain nombre de contraintes. De manière générale, on évite de travailler avec de trop fortes pression si cela est possible. tant pour des raisons de coût (pour avoir du matériel étanche et résistant et les entretenir) que de sécurité.

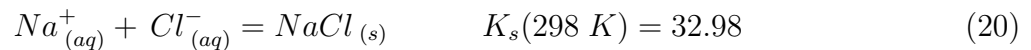
La solution adoptée est d'assurer une pression de 200 bar¹⁰. Mais ce n'est pas tout :

3.3 Ajouter un réactif

On voit que dans le bilan réactionnel, les quantités des espèces interviennent :

3.3.1 Effet d'ions communs enfin expliqué

Le cas de l'ammoniac étant complexe, on va commencer par expliquer l'observation de l'introduction. L'équation de dissolution du chlorure de sodium est :



Le quotient de réaction est :

$$Q = \frac{C^{\circ 2}}{[Na^+_{(aq)}][Cl^-_{(aq)}]} \quad (21)$$

On était au départ à saturation : on avait donc équilibre de coexistence entre le solide et les ions en solution et : $Q = K_s$.

Lorsque l'on ajoute l'acide chlorhydrique, on a augmenté la concentration $[Cl^-_{(aq)}]$. On a alors récupéré la situation : $Q < K_s$.

Le système a donc évolué dans le sens direct, c'est à dire dans le sens de la précipitation.

Une fois de plus, on observe une modération : on a perturbé l'équilibre en ajoutant un réactif, le système évolue alors dans le sens de la consommation de ce réactif. **On vient de retrouver l'effet d'ions communs.**¹¹

3.3.2 (si le temps le permet) Retour à la synthèse de l'ammoniac

C'est la solution qui est adoptée dans le cas de la synthèse de l'ammoniac : la pression totale est maintenue constante et égale à P . On a alors :

$$Q = \frac{x(NH_{3(g)})^2}{x(N_{2(g)}) x(H_{2(g)})^3} \frac{P^{\circ 2}}{P^2} \quad (22)$$

⁹Le Chatelier a proposé en 1888 le principe de modération : **Toute perturbation appliquée au système à l'équilibre chimique entraîne une évolution dans un sens qui s'oppose à la perturbation.**

¹⁰Soit un taux de conversion de 15 %

¹¹i.e. la solubilité diminue lorsque des ions solutés sont déjà présents dans le milieu.

Donc **augmenter la fraction molaire des réactif et ou diminuer la fraction molaire des produits permet d'assurer l'évolution du système dans le sens de la formation des produits**¹².

En pratique, les produits sont séparés à la sortie du réacteur où l'ammoniac est liquéfié tandis que ces derniers restent à l'état gazeux et sont réinjectés dans le système.

Conclusion

Nous avons au cours de cette leçon introduit tous les outils théoriques pour comprendre les déplacements d'équilibre et prédire le sens d'évolution des systèmes physico-chimiques. Ensuite, on a su se servir de ces connaissances afin d'expliquer l'effet d'ions communs et de justifier quelques choix dans 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,...),

La prochaine fois, nous pourrons voir plus en détail comment est réalisée l'optimisation des procédés chimiques.

¹²Pour n'éliminer que les produits, on peut citer l'**appareil de Dean Stark**.

On peut montrer que la meilleure optimisation est lorsqu'on met les réactifs en quantité stoechiométriques.

4 Annexe

4.1 Variance

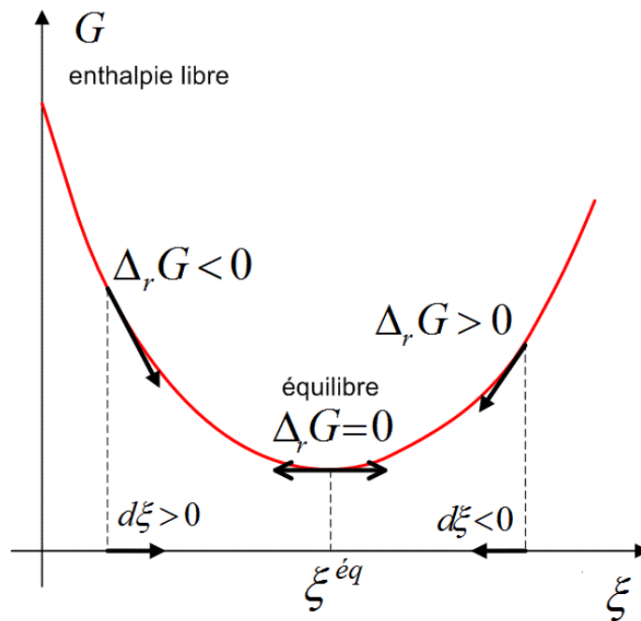
Cette notion est importante car elle permet d'aborder correctement les problèmes. En effet, la variance permet de faire un bilan des degrés de liberté du système, ce qui est essentiel pour structurer sa pensée, celle des élèves, et le calcul. Facteur d'équilibre : Tout paramètre intensif de l'expérience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

...

4.2 J'aime bien cette représentation qui permet une analogie mécanique

On peut faire comme si Q est la position d'une bille dans une vallée et K le minimum d'altitude.



Enthalpie libre de réaction G en fonction l'avancement ξ .

Figure 3: figure issue du cours de Martin Vérot