

# LC 22 – Evolution et équilibre chimique

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

**Niveau :**

**Commentaires du jury**

**Bibliographie**

✦ *Le nom du livre, l'auteur*<sup>1</sup>

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

**Prérequis**

**Expériences**

- Premier principe et deuxième principes de la thermodynamique
- Fonctions thermodynamiques (U, H, F, G) et grandeurs de réaction associées
- Potentiel chimique et activité des systèmes idéaux
- Constante d'équilibre thermodynamique, quotient réactionnel (première année)
- 

☞ Biréfringence du quartz

## Table des matières

<b>1 Évolution d'un système chimique</b>	<b>4</b>
1.1 Comment évolue un système chimique?	4
1.2 Evolution vers l'équilibre	5
1.3 Application à la synthèse de l'ammoniac	7
<b>2 Position de l'équilibre</b>	<b>8</b>
2.1 Ajout/retrait de constituant	8
2.2 Effet de la pression	8
2.3 Effet de la température	9
2.4 Loi de Le Chatelier	10

## Préparation

Biblio : Dunod PC/MP/PSI

Dihydrogène [http://agreg.physchim.tlse.free.fr/AGREGATION\\_PHYSIQUE/COMPOS\\_chimie/corrige\\_compo\\_chimie\\_2016.pdf](http://agreg.physchim.tlse.free.fr/AGREGATION_PHYSIQUE/COMPOS_chimie/corrige_compo_chimie_2016.pdf)

Dunod MP méthodes et exercices

Cours de martin vérot [http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours\\_thermodynamique.pdf](http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf)

Préparation :

Plan :

Manip :

Passage :

Questions : démonstration de Van't Hoff, tous les déplacements d'équilibre imaginable (cf. ma fiche et M. Vérot)

## Introduction

**Bonus : berthollet et les lacs de natron** Jusqu'en 1803, l'avancement de la connaissance en chimie était que toute réaction était totale et donc s'arrête à cause d'un réactif limitant qui viendrait à manquer. Mais en 1803, Claude-Louis Berthollet fait une observation fondamentale qui marquera la théorie chimique. Dans les eaux saumâtres du lac de Natron, d'où l'on extrait le carbonate de soude naturel (la « soude ») qu'exporte l'Égypte depuis l'Antiquité, il constate qu'une réaction de double échange en solution entre carbonate et chlorure, calcium et sodium :



pouvant aller dans les deux sens : direct et indirect, en fonction des conditions de température et de concentrations. Cela signifie qu'un état doit exister où la réaction directe et l'indirecte se compensent : c'est l'état d'équilibre. C'est une équilibre statistique. *Le natron désigne le carbonate de sodium décahydraté de formule chimique*  $(\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O})$ .

**Thermodynamique de première année** Cette leçon fait suite au cours de thermochimie de première année, où les critères d'évolution ont été admis.

### Influence des concentrations sur les complexes du cuivre

✍ Porteu

**Présentation** On va s'intéresser à l'équilibre entre deux complexes du cuivre le tetrachloro cuivre (II) et l'hexahydrocuivre (II), qui est décrit par la réaction suivante :



Le complexe avec l'eau est bleu tandis que le complexe chloré est jaune. Lorsqu'ils sont mélangés, cela donne une couleur vert pomme : <https://www.youtube.com/watch?v=AZBQMmpc5Ao>. Cela permet de juger à l'oeil lequel domine par rapport à l'autre.

**Echelle de teinte on projette la réaction avec les couleurs** On a dissous du sulfate de cuivre dans l'eau, ce qui donne une solution bleu. En ajoutant différentes quantités d'acide chlorhydrique HCl, on observe une teinte progressive vers le vert pomme.

**Réversibilité** Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=AZBQMmpc5Ao>

De plus, en ajoutant de l'eau pure ou de l'acide chlorhydrique, on peut passer réversiblement et continuellement d'une teinte à l'autre. Cela montre que la réaction peut se produire dans les deux sens. Selon l'ajout de réactif, la réaction peut se produire dans un sens ou dans l'autre.

**Bonus : couleur des complexes** La présence de ligands autour d'un métal de transition (possédant des orbitales d ; partiellement remplies) a pour effet de lever la dégénérescence des orbitales d et de permettre une transition entre les deux niveaux d'énergie créés (transitions d - d), que l'on explique par la théorie du champ cristallin. Pour un même ion métallique, la couleur est fonction de la structure du complexe (octaédrique, tétraédrique, plan carré) et de la nature du ligand. D'une façon générale, l'intensité de la couleur des complexes octaédriques avec 6 ligands identiques est faible (transitions d - d interdites pour des raisons de symétrie,  $\epsilon \leq 100\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et est légèrement augmentée lorsqu'on passe à un complexe de symétrie tétraédrique (du fait de la perte du centre de symétrie,  $\epsilon$  de l'ordre de  $250\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) Les complexes  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  étant octaédriques et les complexes  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  et  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  tétraédriques, ce résultat explique les différences d'intensité entre les solutions des complexes hexaaqua (pâles) et les complexes thiocyanato ou chloro (couleur nettement plus foncée).

**Bonus : effet Jahn-Teller** En fait, le complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  n'est pas purement octaédrique mais présente une distorsion suivant l'axe z, qui est étiré (dans d'autres cas il peut être comprimé). Les électrons du ligand sont plus éloignés des électrons du cation métallique donc la distorsion est stabilisante : c'est l'effet Jahn-Teller. The Jahn-Teller effect is most often encountered in octahedral complexes of the transition metals. The phenomenon is very common in six-coordinate copper(II) complexes. The  $d^9$  electronic configuration of this ion gives three electrons in the two degenerate  $e_g$  orbitals, leading to a doubly degenerate electronic ground state. Such complexes distort along one of the molecular fourfold axes (always labelled the z axis), which has the effect of removing the orbital and electronic degeneracies and lowering the overall energy. The distortion normally takes the form of elongating the bonds to the ligands lying along the z axis, but occasionally occurs as a shortening of these bonds instead. When such an elongation occurs, the effect is to lower the electrostatic repulsion between the electron-pair on the

Lewis basic ligand and any electrons in orbitals with a z component, thus lowering the energy of the complex. The inversion centre is preserved after the distortion.

**Bonus : champ cristallin en géométrie tétraédrique et plan carré** ➤ Univ Le Mans

- Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ). Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ , appelées orbitales  $t_2$ , et les orbitales stabilisées sont  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , appelées orbitales  $e$ . C'est l'inverse par rapport à la géométrie octaédrique. Le dédoublement est plus faible que celui du champ octaédrique car il y a moins de ligands.
- La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments  $d^8$  ( $Ni^{-4}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant  $x$  et  $y$  se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon  $z$  se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller : rencontré pour les ions  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) et  $d^4$  ( $Cr^{2+}$  ou  $Mn^{3+}$ )) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie.

**Bonus : série spectrochimique** Cl- a un champ plus faible que H<sub>2</sub>O dans la série spectrochimique.

**Constante d'équilibre** Il a donc été nécessaire d'introduire une grandeur qui caractérise l'état d'un système chimique à l'équilibre : la constante d'équilibre. Au cours de votre scolarité, vous avez déjà rencontrés beaucoup de constantes d'équilibre, sous différents noms : le produit ionique de l'eau (autoprotolyse de l'eau), la constante d'acidité (réaction d'un acide sur de l'eau), la constante de basicité (réaction d'une base sur l'eau), le produit de solubilité (dissolution).

**Thermodynamique et second principe** On a vu que la thermodynamique est un cadre approprié pour traiter les aspects énergétiques des réactions chimiques à travers le premier principe, qui est un principe de conservation. Naturellement, on va s'intéresser au second principe, qui est un principe d'évolution, qui donne la "flèche du temps"

**Objectif** Comment formaliser l'évolution et l'équilibre d'un système chimique à l'aide des outils thermodynamique? Comment retrouver les résultats de première année? Comment un chimiste peut essayer de modifier cet équilibre d'une manière qui l'arrange.

## 1 Évolution d'un système chimique

### 1.1 Comment évolue un système chimique ?

#### Second principe

Pour tout système isolé, il existe une fonction d'état  $S$ , appelée entropie, qui ne peut que croître au cours de l'évolution. Pour un système à la température  $T$ ,  $dS = \delta_e S + \delta_c S$  où  $\delta_c S \geq 0$  et  $\delta_e S = \delta Q_e / T$ .

**Système, cadre** Le système est le milieu réactionnel. On le suppose siège d'une seule réaction chimique. L'évolution est isobare et isotherme. C'est souvent le cas pour une expérience à température et pression de l'air ambiant, qui agit comme thermostat et pressio-stat. *Si la réaction est fortement exo/endothermique, l'évolution n'est plus isotherme.*

**Enthalpie libre** On a vu qu pour une évolution isobare, l'enthalpie  $H$  est la fonction d'état appropriée. Pour une évolution isobare isotherme, c'est l'enthalpie libre  $G = U + PV - TS$ , fonction de  $(T, P, \xi)$ , qui est pertinente. On va montrer pourquoi. *S'il y a un potentiel  $\phi$  fixé, il faut généraliser  $G$  par transformée de Legendre.*

**Critère d'évolution** On peut projeter le premier et deuxième principe et uniquement calculer  $dG$  au tableau. Le critère d'évolution est  $\delta_i S \geq 0$  : l'inégalité donne la flèche du temps. On va le convertir en condition sur  $G$ . On applique le premier principe et le deuxième principe, en supposant que le travail seulement dû aux forces de pression. *Il peut y avoir un travail électrique : c'est la branche de l'électrochimie.*

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q = -pdV + T\delta_e S \\ dS &= \delta_e S + \delta_c S \leq 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Puis on fait le lien avec  $G$ , en utilisant  $dP = 0$ ,  $dT = 0$  pour une évolution isobare isotherme.

$$\begin{aligned} dG &= dU + d(PV) - d(TS) \\ &= \delta W + \delta Q + PdV - TdS \\ &= -T\delta_c S \end{aligned} \quad (3)$$

Ainsi,  $G$  décroît pour être minimale à l'équilibre, c'est un potentiel thermodynamique adapté à notre situation.

**Lien entre  $G$  et la réaction chimique** De plus, l'expression de la différentielle de  $G$  donne

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

. En utilisant  $dP = 0$ ,  $dT = 0$  pour une évolution isobare isotherme, en utilisant l'avancement  $\xi$  et en reconnaissant l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G = \partial G / \partial \xi)_{T,P}$  :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi = \Delta_r G d\xi$$

**Résultat à retenir** En rassemblant les morceaux, pour une évolution isobare, isotherme,  $\Delta_r G d\xi < 0$  pour une seule réaction. Cette équation va permettre de répondre à la question "comment évolue un système chimique?"

↓ Maintenant que l'on a un critère d'évolution, la question à se poser est simple : jusqu'où un système chimique va-t-il évoluer ?

## 1.2 Evolution vers l'équilibre

**Sens d'évolution** On vient de voir que l'évolution allait se faire dans le sens où l'inégalité  $\Delta_r G d\xi < 0$  est vérifiée. Le sens d'évolution dépend où donc uniquement du signe de  $\Delta_r G$ .

- Si  $\Delta_r G > 0$ , alors  $d\xi < 0$  la réaction évolue dans le sens indirect.
- Si  $\Delta_r G < 0$ , alors  $d\xi > 0$  la réaction évolue dans le sens direct.
- Si  $\Delta_r G = 0$ , alors la réaction n'évolue pas : l'équilibre est atteint.

On s'appuie sur le schéma du diaporama.

↓ Comment trouver le signe de  $\Delta_r G$  ?

**Potentiel chimique** Ce sont des rappels mis sur diaporama. Pour trouver son signe, on va tout simplement revenir à la forme que l'on a vu précédemment

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Or, on sait que le potentiel chimique d'un composé s'écrit, de manière très générale, sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

où  $a_i$  est l'activité du composé  $i$ . On a déjà vu plusieurs exemples :

- Pour un corps pur seul dans phase ou un solvant,  $a_i = 1$
- Pour un gaz parfait, on a  $a_i = p_i/p^\circ$ , où  $p_i$  est la pression partielle du gaz.
- Pour un soluté en solution idéale,  $a_i = c_i/c^\circ$

De manière complètement générale, on a donc

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

où  $\Delta_r G^\circ$  est appelée enthalpie libre standard de réaction, et correspond à l'enthalpie libre de réaction dans le cas où tous les composés sont dans leur état standard de réaction. La grandeur apparaissant dans le logarithme est appelée quotient de réaction et notée  $Q$  :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Afin de simplifier l'étude du signe de  $\Delta_r G$ , on introduit alors la constante d'équilibre thermodynamique par

$$K^\circ(T) = \exp \left( -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

ce qui permet d'écrire

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

Il est donc très facile de retrouver la condition d'évolution, admise en première année

- Si  $Q < K^\circ$ , la réaction est favorisée dans le sens direct.
- Si  $Q > K^\circ$ , la réaction est favorisée dans le sens indirect.
- Si  $Q = K^\circ$ , l'équilibre est atteint. C'est la loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage (1864).

**On montre un axe horizontal sur diaporama.** Lorsque  $p \neq p^\circ$  comme en synthèse industrielle, les résultats sont les mêmes en remplaçant  $K^\circ$  par la constante de réaction  $K$ .

**Conclusion** Pour trouver le sens d'évolution, il faut comparer le quotient de réaction  $Q$  à la constante d'équilibre  $K^\circ$ . La seule valeur de  $K^\circ$  ne permet pas de dire dans quel sens le système évolue. Même si  $K \gg 1$ , il faut comparer à  $Q$ .

Critère thermodynamique	Traduction chimique	Signe de $d\xi$	Evolution de la réaction
$\Delta_r G < 0$	$Q < K^\circ$	$d\xi > 0$	sens direct
$\Delta_r G > 0$	$Q > K^\circ$	$d\xi < 0$	sens indirect
$\Delta_r G = 0$	$Q = K^\circ$	$d\xi = 0$	équilibre

(4)

**Bonus : cas d'une réaction à  $p \neq p^\circ$**  Jusqu'à présent, de nombreuses relations ont fait intervenir des grandeurs standard où la pression est égale à  $p^\circ$ , mais la synthèse de l'ammoniac s'effectue à 200 bars. Dans ce cas là, il suffit de repartir de l'expression de l'affinité en prenant en compte le terme lié à la pression

$$-\mathcal{A} = \Delta_r G = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i = \sum_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) + \int_{p=p^\circ}^p \Delta_r V dp'$$

À partir de la constante d'équilibre, la condition d'équilibre devient alors :

$$RT \ln \frac{Q}{K^\circ \exp \left( -\int_{p=p^\circ}^p \frac{\Delta_r V}{RT} dp' \right)} = 0$$

**Bonus : mesure de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$**  On peut mesurer  $\Delta_r G^\circ$  pour différentes températures. On peut le faire par potentiométrie en faisant une pile de concentration pour la dissolution de  $AgCl$ . Dans l'approximation d'Ellingham,

$$\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

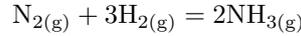
Donc on attend une droite en fonction  $1/T$  dont les deux paramètres permettent de remonter à  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .

**Bonus : endergonique, exergonique** Une transformation qui vérifie  $\Delta G > 0$  est dite endergonique : il faut apporter un travail au système. Sinon, elle est exergonique.

**Bonus : activité et concentrations** Pour des composés moléculaires en solution aqueuse, assimiler activité et concentration peut être valable jusqu'à environ 1 mol/L. Pour des composés ioniques, il faut des solutions beaucoup plus diluées et ceci est d'autant plus nécessaire que les espèces sont chargées  $\sim 10^{-2}$  mol/L pour des ions monovalents.

### 1.3 Application à la synthèse de l'ammoniac

**Synthèse de l'ammoniac** On va regarder une réaction en phase gaz : la synthèse de l'ammoniac à 400°C sous une pression  $P = 300$  bar. L'ammoniac est une des molécules les plus produites au monde ( $\sim 100$  Mt/an), elle est la base pour la synthèses d'engrais azotés (sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) et constitue donc un enjeu économique et de développement très important. *C'est aussi un solvant liquide en usage pur, à 20°C et 8 bar. Chimiquement, c'est une base de  $pK_a=9.23$  à 25 °C.*



dont on donne la constante de réaction  $K = 7 \times 10^{-5}$  à 400 °C et 200 bar.

**Tableau d'avancement** Au cours de l'évolution, la conservation de la matière est décrite par le tableau d'avancement suivant : **Il est important de compter les moles totales en phase gaz pour calculer la pression totale donc l'activité.**

$\text{N}_2$	$3\text{H}_2$	$2\text{NH}_3$	Total gaz
$n$	$3n$	0	$4n$
$n - \xi$	$3n - 3\xi$	$2\xi$	$4n - 2\xi$

**Quotient de réaction** Le système évolue-t-il? L'activité de chaque gaz, assimilé à un gaz parfait, est donnée par la pression partielle  $p_i = (n_i/n)P$ .

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ 2}}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2} = \frac{(2\xi)^2 (4n - 2\xi)^2 (p^\circ)^2}{(n - \xi)(3n - 3\xi)^3 P^2}$$

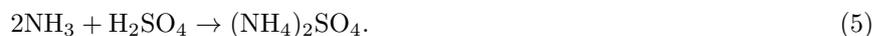
Initialement,  $Q = 0 < K^\circ$  donc le système évolue.

**Equilibre** Quel est l'état final? On se place à 300 bar. La figure du diaporama donne la valeur de  $Q$  en fonction de  $\xi/\xi_{max}$  avec  $n = \xi_{max}$  puisque la composition initiale est stoechiométrique. On voit donc quel serait l'état d'équilibre d'un seul coup d'oeil.

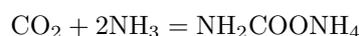
**Discussion et élimination des produits** L'avancement à l'équilibre est faible : le taux de conversion est de 35% environ, ce qui est peu élevé. Industriellement, on condense l'ammoniac formé et on le récupère à part. Les réactifs n'ayant pas réagi sont réinjectés dans le réacteur. Cela revient à diminuer  $Q$  vu que le produit (numérateur) a été éliminé. Alors le quotient de réaction devient inférieur à la constante d'équilibre  $Q < K$  et la réaction de synthèse évolue à nouveau vers la formation d'ammoniac. **On l'interprète graphiquement sur la figure. A ces pressions, il faudrait prendre en compte les coefficients d'activité.**

**Bonus : influence de la composition initiale**  $\nabla$  Cours M. Vérot La fraction molaire en produit à l'équilibre est maximale si les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique. La condition qui maximise le rendement, calculée à partir du réactif limitant, est différente.

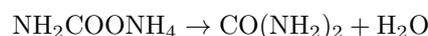
**Bonus : production d'engrais à partir de l'ammoniac**  $\nabla$  wiki. Le sulfate d'ammonium est obtenu par réaction de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  avec l'acide sulfurique selon



Un mélange d'ammoniac gazeux et de vapeur d'eau est introduit dans un réacteur contenant une solution saturée de sulfate d'ammonium et environ 2 à 4 % d'acide sulfurique à 60 °C . De même, le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est fabriqué par barbotage du gaz ammoniac dans l'acide nitrique. L'urée est fabriquée industriellement à partir d'ammoniac  $\text{NH}_3$  et de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . La réaction de synthèse se fait sous forte pression (de 140 à 160 bar) selon les procédés et sous des températures de 160°C à 180 °C . Elle a lieu en deux temps (i) synthèse du carbamate d'ammonium  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ , produit intermédiaire stable uniquement sous haute pression



puis (ii) décomposition du carbamate d'ammonium en urée et eau :



↓ On a vu qu'on pouvait influencer l'évolution de la réaction en changeant  $Q$  on peut aussi changer  $K$ .

## 2 Position de l'équilibre

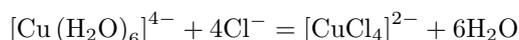
### 2.1 Ajout/retrait de constituant

**Déplacement d'équilibre** Dans le cas des gaz ou des solutés, on a vu que l'activité d'un constituant est reliée à sa quantité de matière (soit sous la forme d'une pression partielle, soit d'une concentration). Si on change ces quantités de matières, on s'attend donc à changer les activités et à modifier la composition du système à l'équilibre. C'est ce que l'on va faire sur un exemple.

#### Influence des concentrations sur les complexes du cuivre

♣ Porteu

**Présentation** On rappelle l'équation d'équilibre entre deux complexes du cuivre le tetrachloro cuivre (II) et l'hexahydrocuivre (II) :



**Quotient de réaction** Le quotient de réaction s'exprime suivant, en assimilant activité et concentration :

$$Q = \frac{[\text{CuCl}_4^{2-}] (e^\circ)^4}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] [\text{Cl}^-]^4}$$

qui est égal à  $K^\circ$  à l'équilibre.

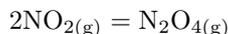
**Interprétation** Si on augmente la concentration de  $\text{Cl}^-$  par ajout d'eau saturée en sel ou d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ ,  $Q$  diminue et devient plus petit que  $K^\circ$ . Alors la réaction évolue vers le nouvel équilibre en formant  $\text{CuCl}_4^{2-}$  vert. On illustre sur le diagramme  $Q/K$ . Si on ajoute de l'eau, on diminue toutes les concentrations donc  $Q > K^\circ$  et le système évolue dans le sens indirect. La réaction évolue vers le nouvel équilibre en formant le complexe hydraté  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  bleu.

**Principe de modération** On remarque que dans le premier cas, l'ajout de  $\text{Cl}^-$  entraîne sa consommation. Dans le deuxième cas, la dilution de toutes les espèces entraîne l'évolution dans le sens de formation du plus grand nombre de molécules. Les deux cas suivent un principe de modération.

**Bonus : Dean Stark** ♣ LC 24. Elimination d'eau.

### 2.2 Effet de la pression

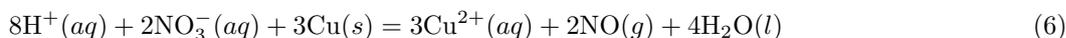
On va regarder l'effet d'un changement de pression sur un exemple : l'équilibre entre le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et son dimère  $\text{N}_2\text{O}_4$  (tétraoxyde de diazote).



#### Équilibre gazeux $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

♣ BUP 879 cahier 1 page 1173

**Préparation** On fait une seringue témoin. Il vaut mieux la préparer un peu avant le passage sinon le gaz est absorbé sur le tube on voit moins bien. L'expérience est plus visuelle si effectuée sur fond blanc, avec une seringue témoin. Les deux gaz mis en jeu ainsi que l'acide nitrique utilisé pour leur préparation sont toxiques, la préparation doit donc se faire sous hotte, avec gants, blouse et lunettes. Il faut faire attention à ne pas ouvrir accidentellement la seringue lors de la présentation. On a produit en préparation du  $\text{NO}_2$  par réduction des ions nitrates sur du cuivre.



Puis le monoxyde d'azote s'oxyde immédiatement au contact de l'air en dioxyde d'azote



et on l'a placé dans une seringue transparente. *La constante de vitesse de cette réaction d'oxydation de NO à NO<sub>2</sub> diminue si T augmente. C'est un cas très rare. Comme ce n'est pas une étape élémentaire, ça ne contredit pas la loi d'Arrhénius.*

**Présentation Vidéo** <https://youtu.be/L6GfhqoCz8Y?t=66> Le dioxyde d'azote possède un électron non apparié (sur N, c'est un zwitterion de formule de Lewis donnée par [wiki](#)) et peut se dimériser selon :



Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> est un gaz de couleur rousse, tandis que N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le tétraoxyde d'azote, est un gaz incolore. **On lance la vidéo.** Dans la vidéo, l'expérimentateur augmente brutalement la pression dans la seringue. Durant quelques dixièmes de seconde, la couleur rousse se fait plus nette puisque le gaz responsable de cette couleur est plus concentré. À ce stade, le système n'est pas à l'équilibre. Si l'on attend quelques secondes qu'un nouvel équilibre s'établisse à la nouvelle pression et à la température de la pièce, on observe un éclaircissement du mélange. Cela montre que la proportion de dimère a augmenté. L'équilibre a donc été déplacé dans le sens de la production du dimère : le NO<sub>2</sub> a été consommé et transformé en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ce qui caractérise un déplacement de la réaction dans le sens direct.

**Bonus : formules de Lewis de NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** [↯ wiki](#). Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> a une structure de Lewis zwitterionique, avec un électron non apparié sur N<sup>+</sup>, et trois doublets non liants sur N<sup>+</sup>. Le peroxyde de diazote ou tétraoxyde de diazote N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est aussi zwitterionique : il y a deux N<sup>+</sup> et deux O<sup>-</sup>, et le choix de leur placement donne deux formes mésomères.

**Interprétation** Le quotient réactionnel associé à cette réaction est alors

$$Q = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{x_{\text{NO}_2}^2 P_{\text{tot}}}$$

Il dépend explicitement de la pression totale ! Lorsque celle-ci augmente,  $Q$  va passer sous  $K^\circ$ , et on va donc avoir une évolution dans le sens direct. Dans le cas d'une augmentation de pression, on va toujours avoir une évolution dans le sens d'une diminution du nombre de moles en phase gaz.

**Principe de modération de Le Chatelier** Ce constat peut se généraliser en grâce au principe de Le Chatelier : "Une augmentation de la pression favorise le déplacement dans le sens d'une diminution de la quantité de matière en phase gazeuse". C'est un principe de modération.

**Bonus : culture sur NO<sub>2</sub>** Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> un précurseur de la production industrielle de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et un polluant majeur de l'atmosphère terrestre car il est responsables des pluies acides. Il est produit par les moteurs à combustion interne et les centrales thermiques ; il est responsable à ce titre du caractère eutrophisant et acidifiant des "pluies acides" non soufrées (dues à SO<sub>2</sub>).

## 2.3 Effet de la température

**Loi de Van't Hoff** En modifiant la température, on va changer la valeur de la constante d'équilibre d'une manière qui est résumée par la loi de Van't Hoff :

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

où l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  est une grandeur tabulée. C'est une quantité que l'on a déjà rencontré lors de notre étude du premier principe.

**Principe de modération** Ainsi,

- pour une réaction endothermique ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ), la constante d'équilibre augmente avec la température. Par exemple : une réaction acide base est exothermique, donc la réaction d'autoprotolyse de l'eau est endothermique. À 25 °C, le produit ionique de l'eau vaut  $K_e(25^\circ) = 10^{-14}$ . À 37 °C,  $K_e$  augmente  $K_e(37^\circ) = 10^{-13.72}$  donc le pH neutre est de 6.86. Le sang a un pH tamponné à 7.4 : il est basique. Autre exemple : dissociation du carbonate de calcium solide CaCO<sub>3</sub> en oxyde de calcium solide CaO et CO<sub>2</sub>(g).
- Au contraire, si  $\Delta_r H^\circ < 0$  elle diminue avec  $T$  pour une réaction exothermique. Exemples : combustion, synthèse de l'ammoniac, où il y a un compromis cinétique-thermodynamique.
- Si elle est athermique, la constante de réaction ne varie pas avec la température (ex : estérification de Fischer)

C'est aussi un principe de modération, une réaction exothermique libère de l'énergie qui peut servir à chauffer le milieu réactionnel, ce qui favorise la réaction inverse.

### Influence de la température sur la dimérisation de $\text{NO}_2$

[Wiki peroxyde d'azote](#)

**Effet de la température** On montre la photo de wikipedia aux différentes températures L'équilibre est déplacé dans le sens de la production de  $\text{NO}_2$  lorsque le milieu est refroidi.

**Interprétation** La réaction de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  en  $\text{NO}_2(\text{g})$  est endothermique avec  $\Delta_r H = 57.23 \text{ kJ/mol}$ . Une élévation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens de production de  $\text{NO}_2(\text{g})$ .

## 2.4 Loi de le Chatelier

**Loi de Le Chatelier** Tous les exemples que l'on a vu jusqu'ici peuvent être résumés à l'aide d'une loi simple, appelée loi de modération de Le Chatelier :

Le déplacement d'équilibre chimique se fait dans le sens qui s'oppose aux contraintes que l'on exerce *si la variance du système le permet, sinon il y a rupture d'équilibre*

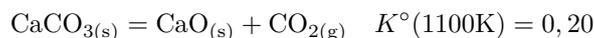
Ainsi, une augmentation de pression va entraîner une diminution du nombre de moles de gaz et donc de la pression, une augmentation de la concentration d'un constituant va entraîner sa consommation par la réaction chimique et donc une diminution de cette concentration, et une augmentation de température va faire évoluer la réaction dans le sens endothermique, qui va donc consommer l'énergie apportée. [Insister sur la puissance du principe de modération de Le Chatelier, qui permet de trouver qualitativement le sens du déplacement d'équilibre et de vérifier les calculs.](#)

**Bonus : effet d'ions commun** Ajouter un ion diminue la solubilité.

### Rupture d'équilibre

**Rupture d'équilibre** Dans certains cas, il est possible que le milieu réactionnel ne puisse pas satisfaire la condition d'équilibre. Il y a alors évolution de la réaction jusqu'à disparition totale d'un réactif ou d'un produit. Ce cas se produit le plus souvent lorsqu'un des composés est un solide seul dans sa phase. En effet, dans ce cas, l'activité est égale à 1 et ne dépend pas de l'avancement.

**Dissociation du carbonate de calcium**  $\simeq$  M. Vérot. Le carbonate de calcium est le composé majeur des calcaires comme la craie et le marbre. C'est aussi le constituant principal des coquilles d'animaux marins, d'oeufs et du squelette osseux des vertébrés. On considère la dissociation du carbonate de calcium :



La chaux  $\text{CaO}$  (oxyde de calcium) est utilisée en construction dans le ciment.

**Situation d'évolution vers l'équilibre** Pour un système composé initialement de 0,1 mol de carbonate de calcium dans une enceinte vidée d'air de volume 10 L, le quotient réactionnel initial, égal à  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$  vaut zéro. Il y a donc dissociation jusqu'à ce que la pression partielle en dioxyde de carbone atteigne 0,36 bar si c'est possible! Il faut donc le vérifier :

$$\xi = n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{0,36 \cdot 10^5 \times 10^{-2}}{8,314 \times 1100} = 0,04 \text{ mol}$$

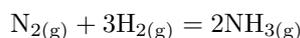
Ce résultat étant inférieur à l'avancement maximal, il est possible d'atteindre un état d'équilibre.

**Rupture d'équilibre** On ne fait pas de calcul, on montre juste le graphe sur diaporama. Si la même expérience est maintenant effectuée dans un récipient de  $1 \text{ m}^3$  sans dioxyde de carbone initialement, le calcul de l'avancement à l'équilibre donne  $\xi = 3,93 \text{ mol}$ , ce qui n'est pas possible car la quantité introduite est plus faible. Il y a alors consommation totale du carbonate de calcium et rupture d'équilibre. Comme après la consommation totale le quotient réactionnel ne peut plus évoluer, le système est dit au repos chimique. [On dit souvent que le système n'est pas à l'équilibre/l'équilibre est rompu. Thermodynamiquement parlant, le système est bien à l'équilibre, compte-tenu des contraintes imposées. On peut faire l'analogie avec un gaz dans une enceinte isolée : l'entropie croît indéfiniment en fonction du volume. Pourtant, elle est bien maximale à l'équilibre quand le gaz remplit tout le volume accessible, compte-tenu des contraintes. On parle bien d'équilibre et pas de rupture d'équilibre dans cette situation.](#)

## Conclusion

En conclusion, on a vu aujourd'hui que l'évolution d'un système physicochimique à température et pression constantes va toujours aller dans le sens d'une minimisation de l'enthalpie libre  $G$ . Dans le cas où un minimum global de cette fonction peut être atteint (ce qui est très souvent le cas), on va alors atteindre un état d'équilibre, sinon on aura une réaction totale qui continuera jusqu'à épuisement d'un des réactifs. On peut également très facilement décrire le sens d'évolution d'une réaction chimique à l'aide de ce que l'on appelle la loi de Guldberg-Waage, qui consiste à comparer le quotient réactionnel  $Q$  que l'on a défini aujourd'hui avec une valeur thermodynamique de référence,  $K^\circ$ . Cette loi nous a permis de comprendre très facilement comment l'état d'équilibre pouvait être modifié en influant sur la composition du milieu, la pression, ou la température. **Insister sur la puissance du principe de modération de Le Chatelier, qui permet de trouver qualitativement le sens du déplacement d'équilibre et de vérifier les calculs.**

**Ouverture : optimisation et procédé Haber-Bosch** La thermodynamique est donc un bon outil pour appréhender l'équilibre d'une réaction, mais ne doit pas être considérée seule quand on veut faire une synthèse, en laboratoire ou dans une usine. La prise en compte des autres facteurs (cinétique, économique, énergétique, écologique...) pour optimiser une réaction sera d'ailleurs l'objet d'une future leçon. A l'échelle industrielle, d'autres effets que nous avons laissé de côté ici sont à prendre en compte : sécurité et taille des installations, cinétique... Ainsi, pour la synthèse industrielle de l'ammoniac



on a une réaction favorisée par les hautes pressions, mais il faut s'assurer de respecter les normes de sécurité associées. De même, la réaction est exothermique  $\Delta_r H^\circ = -91.8 \text{kJmol}^{-1}$  pour la réaction ci-dessus) : il faudrait l'effectuer à basse température pour avoir le meilleur rendement. Cependant, il est souvent intéressant de chauffer le milieu pour améliorer la cinétique de la réaction. Les industriels doivent donc trouver un juste milieu pour obtenir une synthèse rentable

## Questions

- **Equilibre, Q, K...** Y a-t-il une évolution microscopique à l'équilibre ? Oui il y a interconversion microscopique à vitesse macroscopique égale. Le quotient réactionnel est-il toujours défini ?  $Q$  n'est pas toujours défini, si un des réactifs est un solide, pas présent. L'état final est-il toujours un équilibre ? Non il peut y avoir transformation totale/rupture d'équilibre.
- **Température d'inversion** Qu'est-ce qu'une température d'inversion ? Température où  $K = 1$ . Peut-on modifier comme on veut  $K$  ? Non, pas si  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  sont de signe différent.
- **Ion commun** Effet d'un ajout de sel sur une solution saturée (de  $\text{AgCl}$  ici) ? La solubilité diminue à cause de l'effet d'ion commun.
- Pourquoi le complexe du cuivre il est bleu ? Vous connaissez quoi comme environnements de ligands ? C'est quoi la levée de dégénérescence dont vous parlez ? Là vous nous expliquez avec la théorie du champ cristallin mais c'est pas au programme, vous pouvez nous expliquer la même chose avec des orbitales moléculaires ? Du coup c'est liant ou antiliant ces niveaux ? Pour les activités, vous connaissez quoi comme autre modèle ? Debye-Huckel. Comment vous modifiez dans le cas où vous prenez plus une solution diluée mais un mélange ? Pour les solides c'est possible d'avoir des activités différentes de 1 ? Dans le cas d'une dissolution, il se passe quoi pour le  $\Delta_r G$  quand tout le solide est consommé ? Précipité de  $\text{AgCl}$  dans votre manip, comment vous pourriez l'enlever ? Complexation  $\text{NH}_3$ .
- Et si je veux mesurer le  $K_s$  de  $\text{AgCl}$ , vous me proposez quoi ? Pile de concentration.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , d'un côté avec le précipité et de l'autre une concentration connue (cf. Porteu). En conductimétrie comme vous proposez, l'étalonnage il est important pour cette manip ?
- Vous nous avez parlé de la synthèse de  $\text{NH}_3$ , on en fait quoi ensuite ? Et  $\text{NH}_3$  les étudiants, ils savent quoi dessus ? Vous dites que c'est une base, c'est-à-dire ? Vous pouvez nous donner la structure de Lewis du  $\text{NO}_2$  ? La réaction qui donne  $\text{N}_2\text{O}_4$  à partir de deux  $\text{NO}_2$  elle s'appelle comment ? Je vous donne un système  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  en concentrations égales, et je vous dis qu'il est rapide sur mon électrode, vous pouvez me tracer la courbe  $i/E$  ? Ça augmente vraiment indéfiniment ? Ok, le palier dont vous me parlez, vous pouvez l'expliquer en quelques mots ? Vous nous avez aussi rapidement dit qu'il fallait faire attention aux aspects cinétiques pour le choix de la température, c'est-à-dire ? Ça va donc toujours plus vite quand on chauffe ? C'est quoi la loi d'Arrhénius ? C'est quoi cette énergie d'activation ? Sur votre schéma, c'est quoi les axes ? Ça représente quoi la coordonnée réactionnelle ? Et l'énergie d'activation c'est toujours celle que vous avez dessiné là ?
- Dans le cas de la réaction  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ , dans quel sens évolue l'équilibre si on ajoute un gaz inerte ? - Imaginons une cavité de volume et de température fixés contenant du  $\text{CaO(s)}$ . On ajoute lentement du  $\text{CO}_2(\text{g})$  de façon régulière (Formation de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ). Comment évolue la pression partielle en  $\text{CO}_2$  au cours du temps ? Tracer la courbe  $p_{\text{CO}_2}(\text{t})$ . -  $\text{odG}$  énergie liaison covalente ? liaison  $\text{N}=\text{N}$  ? liaison  $\text{H}-\text{H}$  ? La réaction est-elle favorable ? - Pourquoi le  $\text{PbI}_2$  précipité est jaune alors que le  $\text{PbI}_2$  dissous est incolore ? - Soit la réaction  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$  (tous solides). Que vaut le quotient de réaction  $Q$  ? ( $Q=1$ ) Que vaut  $\Delta_r G$  dans ce cas ? - Peut-on toujours avoir  $\Delta_r G=0$  ? - Comment justifiez-vous la partie sur le déplacement d'équilibre dans cette leçon évolution et équilibre chimique ? En vous aidant du critère d'évolution ? - À quoi sert de produire de l'ammoniac ? (engrais) Comment produit-on de l'engrais à partir de  $\text{NH}_3$  ? De quoi est composé l'engrais ?
- C'est quoi la définition du potentiel chimique ? Dérivée partielle de l'énergie interne
- Comment vous définissez l'activité pour une espèce en solution. Avec le potentiel chimique  $\mu = \mu^\circ + RT \ln a_i$
- Pour la solubilité comment on définit le  $K_s$ . Mais admettons que ce soit tout solubilisé, j'ai le droit de faire le produit des concentrations des ions ? Alors c'est quoi ce produit ?
- Quand est-ce qu'il y a rupture d'équilibre ? Quand on fixe plus de paramètres intensifs que permis. Il faut qu'il y ait plusieurs phases en jeu, notamment liquide pur ou solide pur qui ont une activité de 1.
- Pourquoi les valeurs de  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  trouvées ne collent pas ? Cela peut être statistique. Incertitude inconnue sur la solution mère.
- Ça a été vu quand le critère d'évolution  $Q$  vs  $K$  ? Au lycée dans les acide base mais sans parler d'activité.
- Nom de  $\Delta_r G^\circ > 0, < 0$  ? Exergonique, endergonique.
- Qu'est ce que la température d'inversion ?  $T$  tel que  $\Delta_r G = 0$ .
- Image diffusée sur les réseaux sociaux pendant un cours ? C'est pas légal, important de faire comprendre aux élèves.
- Comment appelle-t-on une solution d'ions en équilibre avec un solide ionique ? Solution saturée.

## Commentaires

Préciser le cadre du système (système fermé avec une seule réaction).

Pour les exemples de la fin, essayer de trouver des manips (complexation, faire un petit calcul en plus, un truc avec des couleurs, puis après changer l'équilibre (échange de ligands)).