

LC 25 : DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

22 novembre 2024

Grégory SETNIKAR & Valentin MOUET

Correcteur : Sébastien PROST (prost.sebastien@free.fr)

Niveau :PSI

EI : Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température

Prérequis

- État standard
- Enthalpie standard de réaction/formation
- Cours complet de thermodynamique de première année (1^{er} et 2nd principe, capacité calorifique)
- Loi de Beer-Lambert
- Loi d'action des masses

Expériences

- ☞ Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)- BUP n°999-p1221
- ☞ Simulation python influence de la pression/quantité de matière issues du cours de Thibault

Bibliographie

- ♣ *BUP n°999-p1221*, Jonathan PIARD →
- ♣ *Expérience de Chimie*, Florence PORTEU-DE- →
BUCHERE
- ♣ *Chimie PSI*, Bruno FOSSET →

Table des matières

0	Intro péda	2
1	Rappel sur la notion d'équilibre et mise en contexte	2
2	Autour de l'enthalpie libre de réaction	2
2.1	Définition	2
2.2	Évolution d'un système chimique	3
3	Évolution d'une réaction en fonction de paramètres extérieurs	4
3.1	Évolution avec la température	4
3.2	Évolution avec la quantité de matière	6
3.3	Évolution avec la pression	7
3.4	Principe de modération	7
4	Vers l'optimisation thermodynamique d'un procédé chimique	8
5	Remarques de l'auteur	8
6	Questions	8
7	Diapos	12

0 Intro péda

Projeter au tableau les encadrés du programme, en particulier faire le lien entre les programmes de première année et de deuxième année.

Prérequis :

- Cours complet de thermodynamique de première année (1^{er} et 2nd principe, capacité calorifique)
- Loi de Beer-Lambert
- Loi d'action des masses

Difficultés envisagées :

- Les notations sur les enthalpies standards, de réactions etc (pendant la leçon faire le parallèle avec les c_p etc et bien donner les unités!)
- Savoir quand utiliser quelle formule
- Notion de déplacement d'équilibre

1 Rappel sur la notion d'équilibre et mise en contexte

Présenter une réaction, dire qu'en temps que futur ingé/industriel ils ont envie d'un max de produit, le plus vite possible et à moindre coût. Mais du coup comment faire?

Globalement, vous avez commencé à voir un peu de thermo et de cinétique en première année, le but de ce qui va suivre est de consolider, approfondir et de faire du lien entre tout ça, et notamment dans le contexte de la production industrielle ensuite.

Pour ça, faut commencer par comprendre comment caractériser une réaction chimique, vous avez commencé à le faire en première année avec la définition du quotient de réaction :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1)$$

Le but de ce cours est d'aller plus loin dans cette caractérisation, et notamment de voir comment des paramètres comme la température, ou la pression peuvent influencer sur cet équilibre.

2 Autour de l'enthalpie libre de réaction

2.1 Définition

On rappelle l'écriture de l'enthalpie libre différentiel :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi \quad (2)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (3)$$

À T et p constant (ce qui est souvent le cas lors l'étude de transformation chimique (pression et température atmosphériques)), il reste :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) d\xi = \Delta_r G d\xi = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (4)$$

Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (5)$$

avec $[\Delta_r G] = [\mu_i] = \text{J.mol}^{-1}$

⚠ $\Delta_r G$ ne correspond pas à une différence d'enthalpie ! Son unité est bien le joule par mole et juste une notation pour designer le coefficient $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ comme C_v pour $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ en thermodynamique !

2.2 Évolution d'un système chimique

D'autre part, on a :

$$dG = d(U + pV - TS) \quad (6)$$

$$= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (7)$$

$$= \cancel{\delta W} + \delta Q + pdV + Vdp - TdS - T\delta S_i - SdT \quad (8)$$

$$(9)$$

Et donc dans le cas où p et T sont constant :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_i \quad (10)$$

Et comme δS_i est une fonction croissante lorsque la réaction se déplace vers l'équilibre, $\Delta_r G$ diminue lorsque la réaction se déplace vers l'équilibre.

On peut récapituler ce résultat comme :

- $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct
- $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$: le système évolue dans le sens indirect
- la condition d'équilibre s'écrit donc $\Delta_r G = 0$

(Si jamais vous révisez dans des vieux livres, vous verrez sûrement la notion d'affinité \mathcal{A} pour décrire l'évolution de réaction chimique, ce n'est plus au programme, et c'est simplement une question de notation $\mathcal{A} = -\Delta_r G$, donc vous pouvez quand même vous entraîner en faisant gaffe à ça)

Expression du potentiel chimique (cette équation est donné dans le programme mais pas sa démonstration, la démo est donnée à titre informatif)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (11)$$

Démo pour un gaz parfait :

On a l'expression de l'enthalpie libre différentiel tel que :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

d'où :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = V_{m,i} \quad (13)$$

or pour un GP :

$$V_m = \frac{RT}{p} \quad (14)$$

On remplace le volume molaire et on intègre et PAF.

On peut faire les mêmes raisonnements pour toutes les phases, et on généralise à l'activité dans le ln, la démo GP est juste la plus simple et immédiate.

En mettant la relation ?? dans la définition de l'enthalpie libre de réaction, on peut l'a réécrire :

$$\Delta_r G = \sum_i^N \nu_i \mu_i \quad (15)$$

$$= \sum_i^N \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) \quad (16)$$

$$= \sum_i^N \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \left(\prod_i^N a_i^{\nu_i} \right) \quad (17)$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) \quad (18)$$

Déjà là, résultat important, on vient de faire le lien quantitatif entre une grandeur que vous connaissiez Q et la thermodynamique *via* $\Delta_r G$.

Mais, on peut aller plus loin en s'intéressant au cas particulier de l'équilibre, on a vu tout à l'heure que cela signifiait $\Delta_r G = 0$, on peut donc écrire :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \quad (19)$$

On peut donc écrire deux équations :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right) \quad (20)$$

Et :

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ}\right) \quad (21)$$

On peut donc maintenant en comparant Q et K° prédire l'évolution de la réaction :

- si $Q < K^\circ$, on a $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct
- si $Q > K^\circ$, $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$: le système évolue dans le sens indirect
- si $Q = K^\circ$ le système est à l'équilibre ce qui correspond bien à la définition de K°

C'est la loi d'action des masses vu en première année (insérer schéma du ressort)

3 Évolution d'une réaction en fonction de paramètres extérieurs

Dans cette partie, on va s'intéresser à la question : comment des paramètres extérieurs comme la température ou la pression peuvent influencer la constante d'équilibre K° .

3.1 Évolution avec la température

Commençons par le plus « simple », l'influence de la température. Je dis plus simple, car, on voit dans l'équation 20 que K° dépend uniquement de la température, si on a bien compris, cela veut dire qu'un changement de température va influencer l'équilibre d'un système au travers de ce K° . J'ai préparé là, une solution à partir de $CoCl_2$ hexahydraté dissout dans un mélange d'acétone-eau, je reviendrai après sur pourquoi... ici à l'ambiante et là et là à différente température, clairement on voit qui se passe quelque chose... essayons de le quantifier.



Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)

⚡ BUP n°999-p1221

⊖ 10 minutes

Produits :

- Chlorure de cobalt hexahydraté $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS n°7791-13-1)
- Eau distillée/Acétone
- Acide sulfurique concentré H_2SO_4 (CAS n°7664-93-9)

Matériel :

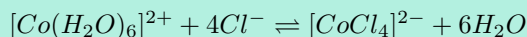
- Balance de précision
- Un spectrophotomètre UV-Visible

Verrerie :

- 2* Fioles jaugées de 10mL
- 2* Fioles jaugées de 100mL
- 2* Bêchers de 50mL

Objectifs :

On va étudier le thermochromisme de la réaction :



L'objectif est dans un premier temps d'obtenir les courbes d'étalonnages des deux complexes que l'on peut obtenir à partir de cette réaction, puis d'étudier l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température en mesurant l'absorption. On remonte via les courbes d'étalonnages et la loi de Beer-Lambert à la concentration en chacun des complexes et on peut en déduire K° .

Cela veut dire qu'on doit se placer dans des situations où on a que l'un des deux complexes ou que l'autre. Pour cela, et le justifiera plus tard dans le cours, on se place dans différents solvants.

Courbes d'étalonnages*Solution de $Co(H_2O)_6^{2+}$:*

On a préparé 5 solutions de $Co(H_2O)_6^{2+}$ de concentration comprises entre 0 et 0,20 mol/L. Pour cela, préparer une solution à 0,20 mol/L à partir de $CoCl_2$ hexahydraté ($M = 238$ g/mol) en plaçant une masse de 4,76 g dans une fiole de 100 mL et en complétant avec de l'eau distillée. La solution doit être de couleur rose et sera notée S mère. Effectuer alors 5 dilutions à partir de cette solution dans des fioles de 10 mL comme suit (cf. tableau 1, page ci-après)

Solution de $CoCl_4^{2-}$:

On a préparé 5 solutions de $CoCl_4^{2-}$ de concentration comprises entre 0 et 2.0×10^{-2} mol/L. Pour cela, préparer une solution à 0,020 mol/L à partir de $CoCl_2$ hexahydraté ($M = 238$ g/mol) en plaçant une masse de 0,476 g dans une fiole de 100 mL et en complétant avec de l'acide chlorhydrique (HCl) à 9M. La solution doit être de couleur bleu intense et sera notée S mère. Diluer 10 fois afin d'obtenir une solution $S_{mère'}$ de concentration 2×10^{-3} M (c'est très important sinon on sature le spectrophotomètre) ! Effectuer alors 5 dilutions à partir de cette solution dans des fioles de 10 mL comme suit (cf. tableau 2, page ci-après)

Étalonnage :

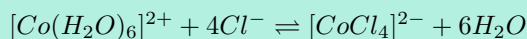
On effectue ensuite l'étalonnage en mesurant pour toutes ces solutions l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, et en prenant la hauteur du pic au maximum d'absorption (soit environ 514 nm pour le $Co(H_2O)_6^{2+}$ et 668 nm pour le $CoCl_4^{2-}$)

Mesure

Peser 2,38 g de $CoCl_2$ hexahydraté et les placer dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec un mélange acétone : eau (totalement miscible) 80 : 20. On obtient une solution à 0,1 mol/L en cobalt que l'on note S_{thermo} . Enregistrer un spectre d'absorption entre 400 et 750 nm à température ambiante ou 15 °C. Augmenter ensuite la température par pas de 5 °C (ou 10 °C) jusqu'à 50 °C (au-dessus l'acétone s'évapore et les résultats ne sont pas fiables) et enregistrer pour chaque température un spectre d'absorption. (Les spectres d'absorption sont obtenus avec un spectrophotomètre thermostaté : la cuve en verre est placée dans le porte-échantillon dans lequel passe un courant d'eau provenant d'un thermostat). Avec un spectrophotomètre UV-Visible standard, et un bécher thermostaté, on mesure la température avant et après la mesure, on fait la mesure en partant des hautes températures (équilibre plus stable pour refroidir). Astuce : thermaliser la cuve si possible en mettant de la solution dedans et en l'enlevant : ça rince pour la mesure ce qui est nécessaire, et ça chauffe la cuve. On peut aussi chauffer le pipette de prélèvement en la laissant tremper dans le bécher thermostaté.

Exploitation

Si l'on repart de l'équation :



La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K^\circ(T) = \frac{[CoCl_4^{2-}]_{eq}}{[Co(H_2O)_6^{2+}]_{eq} [Cl^-]_{eq}^4} \quad (22)$$

Le tableau d'avancement de cette réaction s'écrit :

[i] en mol.L ⁻¹	$Co(H_2O)_6^{2+}$	+4 Cl^-	$\rightleftharpoons Co(Cl)_4^{2-}$	+ 6 H_2O
État initial	0,1	0,2	0	-
État final	0,1 - x_{eq}	0,2 - 4* x_{eq}	x_{eq}	-

Pour obtenir la concentration de $Co(Cl)_4^{2-}$ on mesure directement l'absorbance au maximum d'absorption (autour de 668nm) puis on utilise la courbe d'étalonnage précédente (que l'on a fitté pour obtenir $a_{Co(Cl)_4^{2-}(668nm)}$) :

$$x_{eq} = [Co(Cl)_4^{2-}] = \frac{A_{Co(Cl)_4^{2-}(668nm)}}{a_{Co(Cl)_4^{2-}(668nm)}} \quad (23)$$

On pourrait faire pareil pour la concentration de $Co(H_2O)_6^{2+}$ et on devrait obtenir 0,1- x_{eq} or on voit que la variation est faible et qu'elle est parasitée par le pic à 688nm qui est très large. Ainsi, on part plutôt du tableau d'avancement pour déterminer les concentrations qui nous manque.

On peut ensuite tracer $\ln(K)$ en fonction de $1/T$ et constaté qu'on a une droite de coefficients : $\Delta_r H(T, P, \xi) = 56235.942021040166 \pm 11484.8359197081$ et $= 206.04836664794357 \pm 37.9341725296195$

Valeur théoriques : $\Delta_r H(T, P, \xi)_{theo} = 47,4 \pm 2, 2kJ.mol^{-1}$ et $_{theo} = 188,6 \pm 7, 3J.mol^{-1}.K^{-1}$

On retrouve la loi de Van't Hoff.

D'un point de vu, théorique, est-ce qu'on aurait pu prévoir ce comportement ? Pour regarder comment la température influe sur K° , c'est assez immédiat, il nous suffit de dériver l'expression 20 démontré précédemment. On trouve :

$$\ln(K^\circ) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R} \quad (24)$$

On remarque qu'on trouve bien pour $\ln(K)$ fonction de $1/T$, une droite de coefficient directeur $-\Delta_r H(T, P, \xi)/R$ et d'ordonnées à l'origine $\Delta_r S^\circ(T)/R$. Si on reprend nos mesures et qu'on fait ce calcul, on trouve : On peut ensuite tracer $\ln(K)$ en fonction de $1/T$ et constaté qu'on a une droite de coefficients : $\Delta_r H(T, P, \xi) = 56235.942021040166 \pm 11484.8359197081$ et $= 206.04836664794357 \pm 37.9341725296195$

Valeur théoriques : $\Delta_r H(T, P, \xi)_{theo} = 47,4 \pm 2, 2kJ.mol^{-1}$ et $_{theo} = 188,6 \pm 7, 3J.mol^{-1}.K^{-1}$

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, c'est à dire pas de dépendance en T de $\Delta_r H^\circ(T)$, ni de $\Delta_r S^\circ$, on peut donc dériver par rapport à T simplement et obtenir l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad (25)$$

On rappelle qu'une réaction est endothermique si $\Delta_r H^\circ(T) > 0$, on peut donc dire pour se souvenir de la loi de Van't Hoff, que l'évolution se fait dans le sens endothermique de la réaction.

3.2 Évolution avec la quantité de matière

Je vous ai parlé, au moment de l'expérience du fait qu'on rajoutait de l'acide chlorhydrique pour observer que l'un des deux complexes ? On va voir ici pourquoi, la question est donc : que se passe t'il si on rajoute un réactif ?

Pour cela, on va prendre l'exemple plus simple et très classique de la synthèse de l'ammoniac, dans le cadre de l'ajout isotherme et isochore d'un composé actif en phase gazeuse parfaite.



L'enthalpie libre de la réaction s'écrit :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right) \quad (27)$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{n_i RT}{V p^\circ} \right) \quad (28)$$

Pour l'ajout d'une quantité dn_j d'un gaz parfait on a :

$$\frac{d\Delta_r G}{dn_j} = \frac{\nu_j RT}{n_j} \quad (29)$$

Or la condition d'évolution spontanée, on l'a vu, s'écrit $\xi < 0$ et comme RT , n_j et dn_j sont positifs :

$$\nu_j d\xi < 0 \quad (30)$$

L'ajout d'un constituant actif en phase gaz parfaite, à température et volume constants, provoque évolution de la réaction dans le sens qui le consomme.

Si on reprend l'exemple, l'ajout de diazote ou de dihydrogène à volume constant provoque une évolution de la réaction dans le sens de production de l'ammoniac. Ce qui est bien heureux étant donné que l'air est composé de diazote ou de diazote, en majorité.

De manière générale, pour raisonner sur l'ajout d'une quantité de matière, il faut raisonner au cas par cas en repartant de l'enthalpie libre de réaction, et en regardant sa variation par rapport à la quantité de matière considérée, exactement comme on vient de le faire.

Si on reprend, l'exemple de tout à l'heure, le calcul est légèrement plus compliqué car on est pas à volume constant, et en phase aqueuse, mais avec les mains, rajouter du HCl, c'est rajouté des ions Cl^- dans ma solution, c'est déplacé l'équilibre vers la formation de produit, et donc se retrouver en phase pur du second complexe.

3.3 Évolution avec la pression

On peut également s'intéresser à l'influence de la pression, si on parle de gaz. Prenons par exemple :

Soit la réaction :



Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q = \frac{(P_{CO}/P^\circ)^2}{P_{O_2}/P^\circ} \quad (32)$$

$$= \frac{n_{CO}^2}{n_{O_2}} \cdot \frac{P}{n_{tot}(g)} \quad (33)$$

Car

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{tot}(g)} P \quad (34)$$

Et $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Si l'on augmente P à partir d'un état d'équilibre, sans modifier les quantités de matière et à température constante, le quotient réactionnel (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 moles de gaz.

Ce résultat est traduit de façon générale selon : « **une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz** », c'est à dire dans le sens qui permet de diminuer la pression.

3.4 Principe de modération

Pour conclure sur cette partie, on peut résumer tout ce qu'on vient de voir dans le tableau suivant :

Paramètre	Influence
Température augmentation	Augmentation de K , loi de Van't Hoff, evolution dans le sens endothermique
Pression augmente	déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de mole de gaz, donc diminution de la pression
Quantité de matière des réactifs augmente	Déplacement dans le sens des produits, donc diminution de la quantité de matière des réactifs (ils sont consommés)

On parle en général de principe de modération pour les influences de la pression de la quantité de matière, ou principe de Le Châtelier, on comprend pourquoi, on voit que l'effet s'oppose à la cause (comme pour la loi de Lenz que vous avez vu pour l'induction l'année dernière). C'est un principe général, ça permet de vérifier si on s'est pas tromper.

4 Vers l'optimisation thermodynamique d'un procédé chimique

Pour conclure, on a vu comment déplacer un équilibre :

- Soit de manière direct en changeant K avec la température
- Soit de manière "indirecte" en changeant Q avec la pression, la quantité de matière

Maintenant qu'on sait ça, à quoi ça va vous servir ? Dans un contexte industriel, si on revient à l'introduction, on veut optimiser la production, et donc forcément ces considérations sont importantes. Cependant, attention plusieurs paramètres à prendre en compte (rupture d'équilibre, variance) et cinétique importante !

5 Remarques de l'auteur

Pendant la préparation, je me suis posé la question sur l'importance et la pertinence de la première partie (devais-je la passer en prérequis pour pouvoir aller plus vite ?). Vu ma gestion du temps, clairement ça aurait permis de passer plus de temps sur la partie centrale de la leçon qui est la partie noté 3 ici, avec plus d'exemple (et notamment la simulation python). Sébastien en commentaire a spontanément émis le même avis.

Concernant la mesure, je pense qu'elle fonctionne très bien, mais qu'il faut y passer beaucoup de temps à l'oral pour l'expliquer convenablement (ce que je n'ai pas fait). Il y'a beaucoup de subtilité avec les changements de solvants, la hauteur des pics d'absorptions... bien faire attention lors de la préparation à la proportion acétone/eau pour le solvant, qui influe beaucoup sur la mesure ! (vu que l'acétone s'évapore, bien commencer à haute température pour ne pas changer la composition du solvant de trop pendant la mesure, + plus stable en température ainsi).

Pour l'analyse des résultats (on m'a posé la question, et pour les futures agrégatifs ça me semble pertinent), j'ai tout fait en utilisant python, et j'ai propagé les incertitudes petit à petit. Pour les incertitudes liées à mes solutions, j'ai propagé l'incertitude sur la masse mesurée et le volume, puis j'ai propagé cet erreur sur les dilutions. Pour la lecture de l'absorbance pour les étalonnages, j'ai pris 0.01, ce qui correspond à l'écart en absorbance entre deux valeurs succesives de longueur d'onde au niveau du maximum considéré. Les ajustements ont été réalisé en tenant compte de ces incertitudes via une simulation Monte-Carlo. Pour la mesure en température, les incertitudes sur les concentrations ont été déduite des erreurs des ajustements précédents, propagé convenablement avec les concentrations initiales (dans le tableau d'avancement), et pour la température j'ai mesuré T avant et après la mesure, pris la moyenne, et l'écart à la moyenne était mon incertitude. Mis bout à bout, les incertitudes sont assez grandes, mais on retrouve les résultats du BUP. À l'oral, j'aurai du parler de tout ce traitement, et discuter du z-score pour conclure sur la partie expérimentale.

6 Questions

Leçon : Déplacement de l'équilibre chimique

Gregory

Difficultés anticipées : notations des différentes grandeurs, notion de déplacement d'équilibre

Prérequis : thermodynamique première année, beer-lambert, loi d'action des masses

Plan :

- I) Rappel sur la notion d'équilibre chimique
- II) Autour de l'enthalpie libre de réaction
 1. Définition
 2. Evolution d'un système chimique
- III) Evolution d'une réaction en fonction de paramètres extérieurs
 1. Evolution avec la température
 2. Evolution avec la quantité de matière
 3. Evolution avec la pression (pas fait)
 4. Principe de modération

Questions :

- **sur la partie expérimentale, comment ces deux complexes ont été obtenus séparément ?** On est parti de Cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et on le dissout soit dans l'eau, soit dans l'acide chlorhydrique. Puis acétone + eau pour avoir un mélange des deux complexes.
- **Comment vous avez thermostaté la solution pendant la manipe ?** On est parti d'un bécher thermostaté, relié à un bain thermostaté avec de l'eau de température contrôlée et on mesure la température avant et après la mesure. On s'est rendu compte que c'était mieux de laisser la cuve se refroidir gentilement dans le spectro.
- **La mesure est très longue. Vous avez exploité quel point ?** Dans le protocole initial, on devait s'intéresser aux deux pics mais on n'a qu'un seul pic exploitable. **Pourquoi le deuxième point n'est pas exploitable ? Ca devrait être du Beer-Lambert pour les deux pics ?** C'est parce que Beer-Lambert dépend des transitions électroniques. **C'est le epsilon et la concentration qui varie ? Quel est la concentration initiale ? Quel est l'explication du fait que le pic ne bouge pas pour l'un des deux pics ? Si $x_{\text{eq}} = 0,01$ ou $x_{\text{eq}} = 0,02$, qu'est ce qu'on peut dire sur les courbes ?** Le pic est 2x plus grand pour le pic dans le bleu mais comme le coefficient d'absorption molaire est beaucoup plus petit pour l'autre complexe. **Et la concentration de l'autre complexe ?** Elle diminue, elle passe de 0,09 à 0,08 mol/L. Comment doit diminuer la courbe ? Elle doit diminuer par un tout petit facteur. Pour un complexe, la concentration varie beaucoup et l'autre varie peu, ce qui fait qu'il n'y a qu'un pic qui bouge. Valeur de x_{eq} ? 0,001, donc effectivement...
- **Comment vous avez déterminé les barres d'incertitudes ?** Propagation de toutes les erreurs sur les concentrations et pour la partie absorption, on a utilisé l'incertitude sur le fit, et l'erreur sur la température.
- **Quand vous avez modélisé Beer-Lambert, vous avez pris une loi linéaire et pas affine, il y a une bonne raison ?** Linéaire mais ça ne pose pas problème. **Vous fittez toujours le Beer-Lambert avec du linéaire ?** Oui sauf si on veut mesurer l'écart.
- Pourquoi la deuxième calibration n'a pas fonctionné ? Mal lu le protocole, il fallait diluer.
- **On essaie de pas dépasser quel valeur pour l'absorbance maximale ?** Aucune idée, saturation à 4 donc 1,5-2. **Ca veut dire quoi une absorbance de 4 ?** $A = \log(I_0/I)$, une absorbance de 4, ça veut dire qu'il passe 0,01% de lumière qui passe.
- **Dans les prérequis, vous avez dit qu'une des difficultés sera la notation des grandeurs, expliquez.** La notation de $\Delta_r H$ et $\Delta_r G$ est trompeuse et c'est pas une différence

d'énergie. **Delta r**, ça s'appelle comment en général ? C'est un opérateur, il en connaissent d'autres, donc on peut faire le lien entre Delta r et Delta. Est-ce qu'il n'y a pas une grosse source de confusion à ne pas faire dans les notations ? Vous aviez pas mis les standards. C'est grave ou pas ? Pour Delta r H c'est pas très grave parce qu'ils sont proches. Pourquoi c'est grave avec Delta r G standard ? Parce que les deux sont différents. A quoi les deux vont être liés ? Delta r G standard est lié à la constante d'équilibre. Delta r G sert à prévoir le sens d'évolution d'une réaction.

- **Par magie pour avez ajouté un signe moins pour démontrer le sens d'évolution d'équilibre ?** C'est pas ce que vous aviez écrit tout à l'heure.
- **Vous écrivez K standard et dites qu'il dépend de T mais est-ce que Delta r G standard dépend de T ?** Dans les conditions d'Ellingham Delta r G standard ne dépend pas de T. En fait si... **donc la dépendance ne vient pas juste de 1/T.**
- **Quand vous avez redémontré la loi de Van't Hoff, vous avez utilisé l'approximation d'Ellingham. Est-ce que la loi de Van't Hoff est valable hors de cette approximation ?** Oui mais j'ai fait une démo plus simple qu'avec les relations de Maxwell.
- **Comment faire raisonner les élèves pour voir comment est déplacé l'équilibre ? Si T augmente, K augmente. Toujours ?** On déplace dans le sens endothermique. **Vous utilisez une loi de modération, est-ce que c'est au programme ?** Elles l'étaient mais elles ne le sont plus. Si Delta r H standard > 0, Delta r H standard / RT^2... **L'idée est de raisonner sur le signe de Delta r G. Il est relié à quoi ? Delta r G en fonction de K et de Q ?** Formule. A l'équilibre, Q=K. En augmentant la température on fait varier K. K augmente par Van't Hoff. Log(Q/K) change de signe, donc sens direct.
- **Si on fait une variation de quantité de matière ou de pression, comment on va raisonner ?** On fait varier Q.
- **Question de la République : quel va être le devenir de vos solutions ? L'élève vient vous voir et vous demande si ça peut être jeté à l'évier.** Toutes les solutions sont toxiques, on ne peut rien jeter à l'évier sauf acétone/eau. **Ca vous gêne de jeter de l'acétone à l'évier ?** Non. **Des ions métalliques ?** Non, sauf si c'est des métaux lourds. **Dans un lycée, comment se passe la récupération ? Combien de bidons ?** 2 bidons (orga+métaux) **Comment c'est traité ?** Envoyé et peut être recyclé, ou de les diluer. **Sur les produits organiques, ça finit brûlé. Généralement il y a deux bacs, pourquoi ?** Pour pas qu'ils se mélangent entre eux. **Lesquels ? Certains sont un peu à part. Dichlorométhane ? Pourquoi c'est pas bon ?** C'est le chlore qui est problématique quand on le brûle.

Commentaires

- Je suis revenu beaucoup sur la manipe. Il faut plus la décrire. C'est long mais ce n'est pas une perte de temps. Expliquer les solutions mères, et tout. Tu n'as jamais dit qu'il y avait de la glace ou de l'eau chaude. Sur la manipe en elle même, elle a été exploitée mais il faut montrer des tableaux de valeurs, dire comment on va calculer. A un moment on a un doute et on ne sait pas si vous l'avez vraiment fait. Il faut montrer que tout a été calculé.
- L'un des deux complexes est tellement concentré qu'on ne voit rien.
- Les incertitudes, il faut dire d'où sortent les incertitudes.
- Beer-Lambert, t'es chanceux que ça passe par l'origine. En général, il y a toujours un décalage donc plutôt faire un modèle affine. Ca peut venir du fait qu'il y a une autre espèce qui est dans la solution qui absorbe toujours un peu. Eviter de dépasser 1,5-2 en absorbance sinon il y a trop peu de lumière transmise donc l'incertitude explose.
- Décrire la manipe à fond.
- Sur la leçon, tu as passé beaucoup de temps à donner le critère d'évolution or pour moi il a déjà été fait avant et il faut l'exploiter dans la leçon. C'est une leçon à cheval entre deux parties du programme. C'était l'objectif de la deuxième partie.

- Ajouter le signe moins aurait coûté cher.
- Faire attention aux notations et il ne faut pas une seule confusion entre les grandeurs de réactions et les grandeurs de réactions standards. C'est la difficulté des élèves donc ne pas se tromper ! $\Delta_r H$ standard à peu près égal à $\Delta_r H$ mais pas $\Delta_r G$.
- Dans le raisonnement il vaut partir de l'équilibre, et on fait varier T donc K donc on déplace l'équilibre.
- Tu as écrit si P augment, P diminue mais P ne diminue pas ! Le système évolue dans le sens d'une diminution du nombre de mol de gaz, c'est ça la loi de modération. De toute façon, c'est hors programme donc ne jamais en parler ni l'utiliser. Eventuellement en ouverture.
- Il faudrait recentrer la leçon sans aller jusqu'à l'optimisation.
- La variance n'est pas au programme mais bon il y a un énoncé proche. Jusqu'où un système évolue ? Il peut y avoir rupture d'équilibre, lié à la variance. L'évoquer... Pour un système de variance de 1 ou moins, on ne peut pas atteindre l'équilibre. Il faut au moins qu'il y ait une variance de 2 pour atteindre un nouvel état d'équilibre, et qu'il y ait du solide en solution.
- Finalement faire sauter la partie 1, mais faire des rappels sur le critère d'évolution spontanée (conséquence du second principe, signe de $\Delta_r G$).
- Aux élèves, on peut leur dire qu'on peut jeter des solutions à l'évier (exemple Desktop Soude à 20%). Ca finit tout brûlé, ça coûte très cher au lycée de faire traiter (20L = 100€). On fait évaporer l'eau avant d'envoyer pour concentrer les solutions. Diminuer les quantités de solvants au maximum. Éviter les solvants halogénés car c'est une filière différente, il faut récupérer les gaz à la sortie.

7 Diapos

LC 25 : Déplacement de l'équilibre chimique

Élément imposé : Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température



Vendredi 22 Novembre 2024

Introduction Pédagogique



Notions et contenus	Capacités exigibles
7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; équilibre physico-chimique ; évolution d'un système chimique.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : <ul style="list-style-type: none">- par modification de la valeur de K° ;- par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.



Prérequis

- Cours complet de thermodynamique de première année (1^{er} et 2^{nd} principe, capacité calorifique)
- Loi de Beer-Lambert
- Loi d'action des masses



Prérequis

- Cours complet de thermodynamique de première année (1^{er} et 2nd principe, capacité calorifique)
- Loi de Beer-Lambert
- Loi d'action des masses

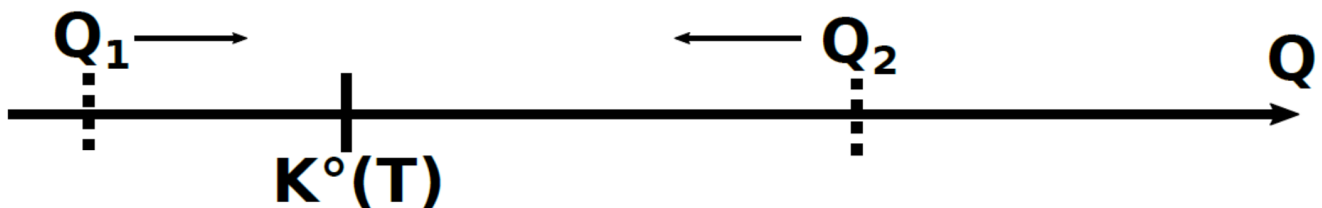
Difficultés envisagées

- Les notations des différentes grandeurs
- Savoir quand utiliser quelle formule
- Notion de déplacement d'équilibre





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



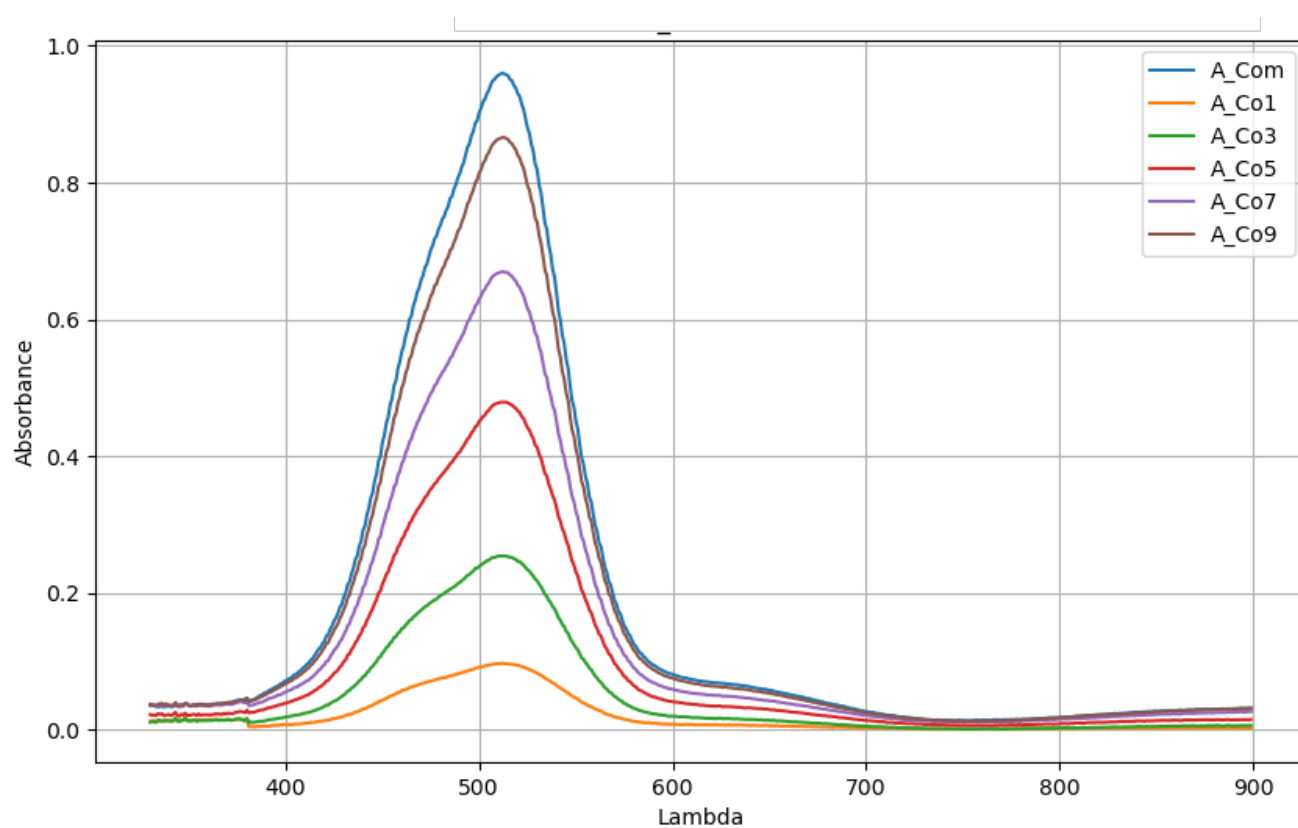
- si $Q < K^\circ$, on a $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct
- si $Q > K^\circ$, $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$: le système évolue dans le sens indirect
- si $Q = K^\circ$ le système est à l'équilibre ce qui correspond bien à la définition de K°

Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



Solution de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$									
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9
$V_{S_{\text{mère}}} \text{ (mL)}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,020	0,040	0,060	0,080	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18

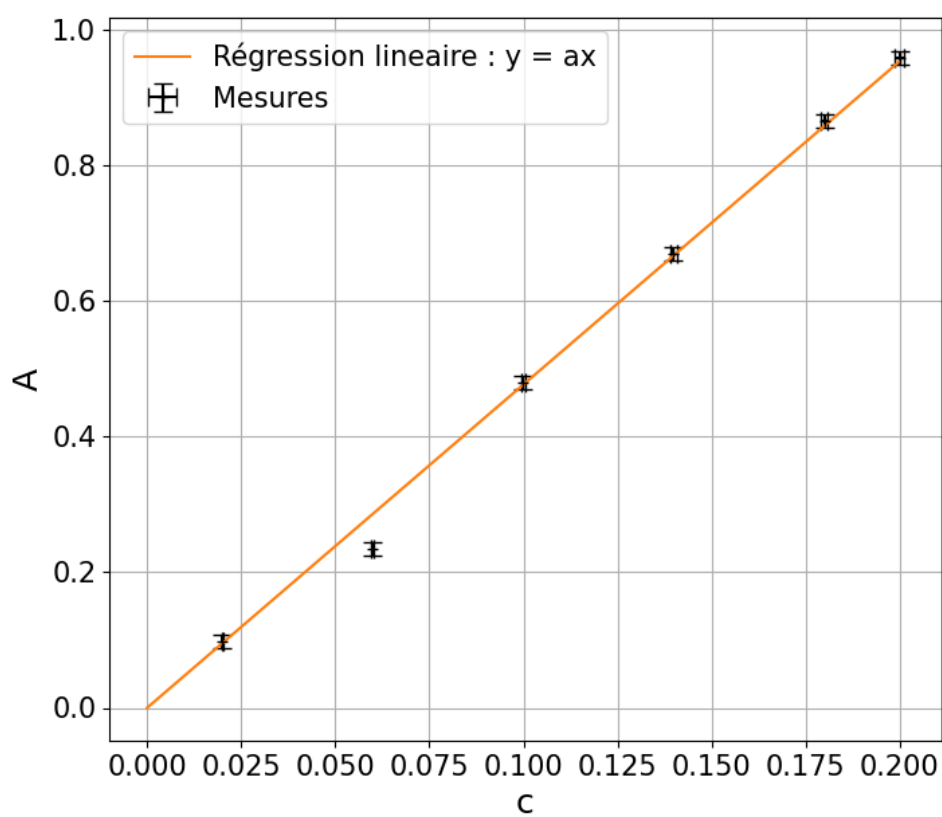
Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



10



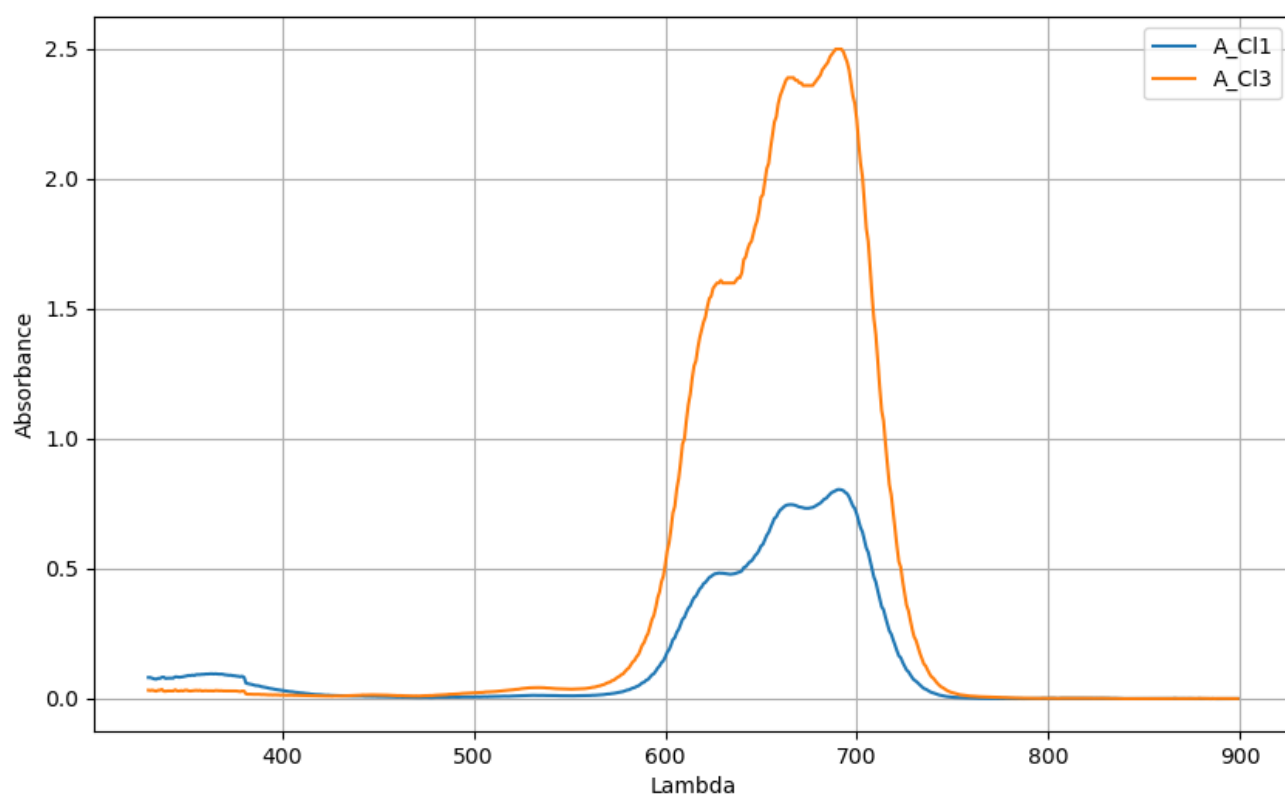
Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



Solution de CoCl_4^{2-}					
	S'_1	S'_2	S'_3	S'_4	S'_5
$VS'_{\text{mère}}$ (mL)	1	2	3	4	5
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	S'_6	S'_7	S'_8	S'_9	
$VS'_{\text{mère}}$ (mL)	6	7	8	9	
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	

Tableau 2

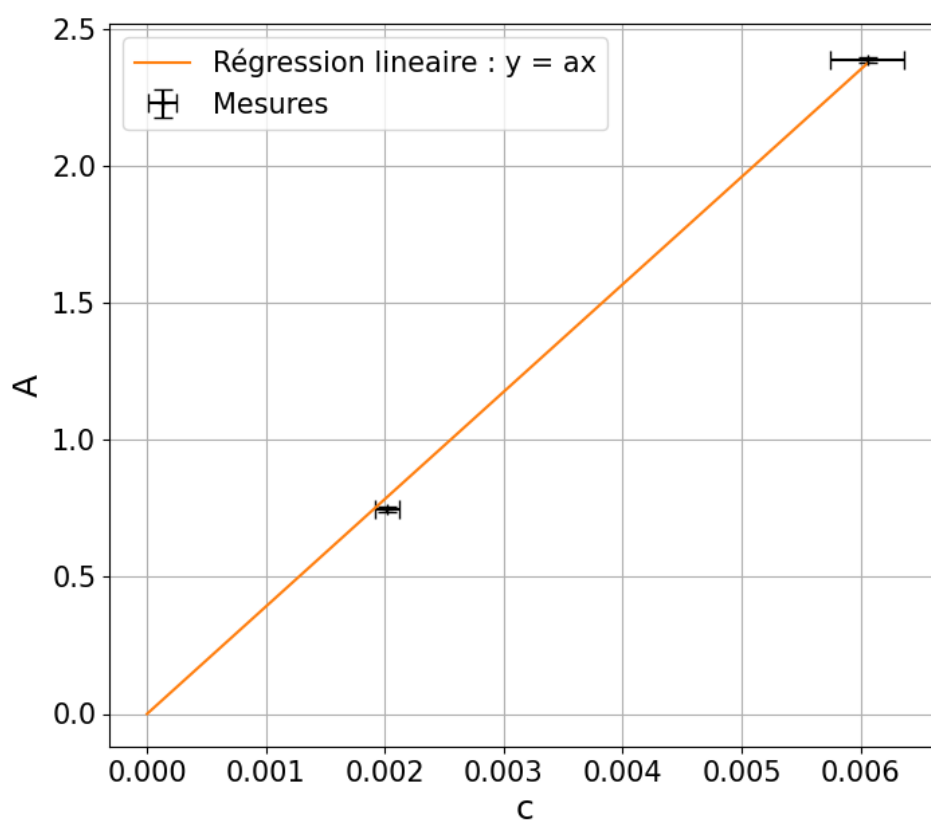
Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



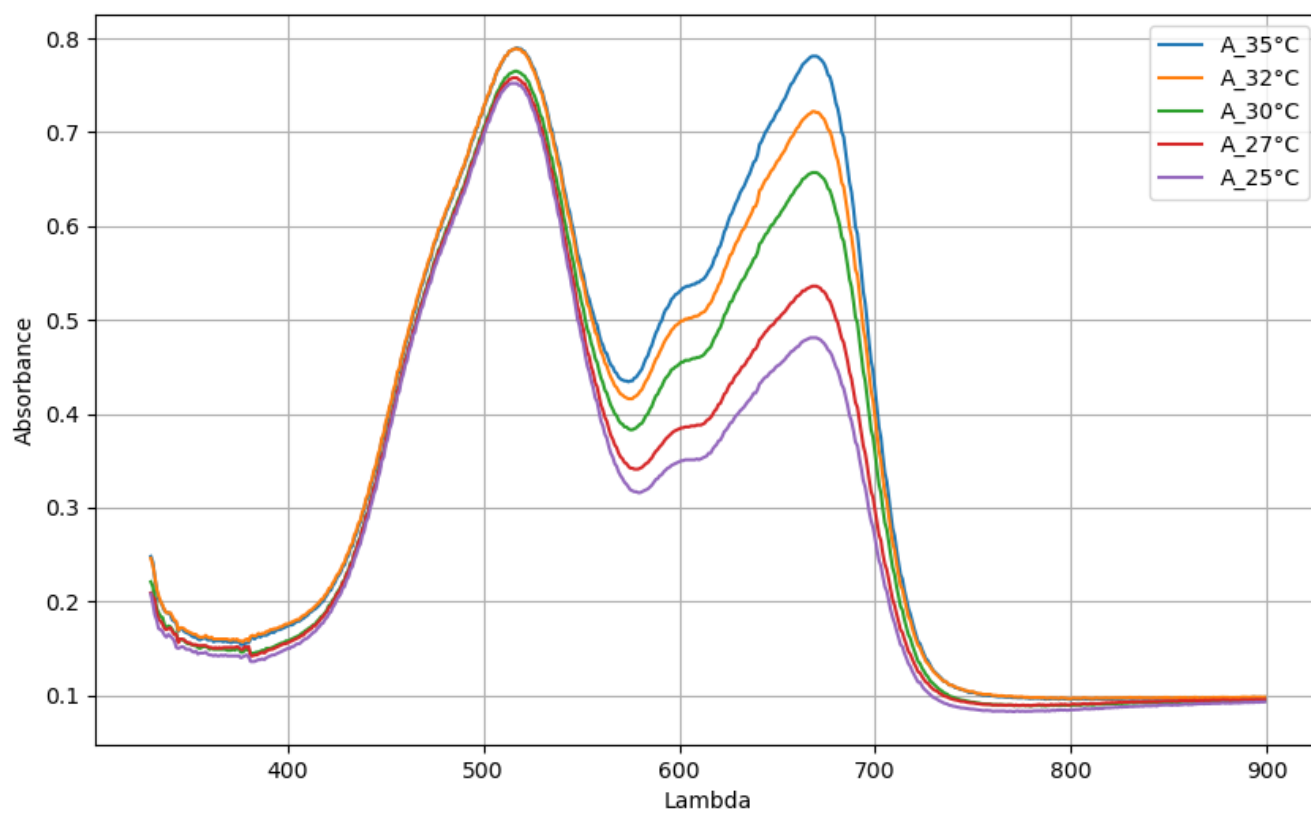
Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



13



Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)



Cette constante d'équilibre de la réaction s'exprime par⁽¹¹⁾ :

$$K^o(T) = \frac{[\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^4}.$$

Le tableau d'avancement de cette réaction s'écrit :

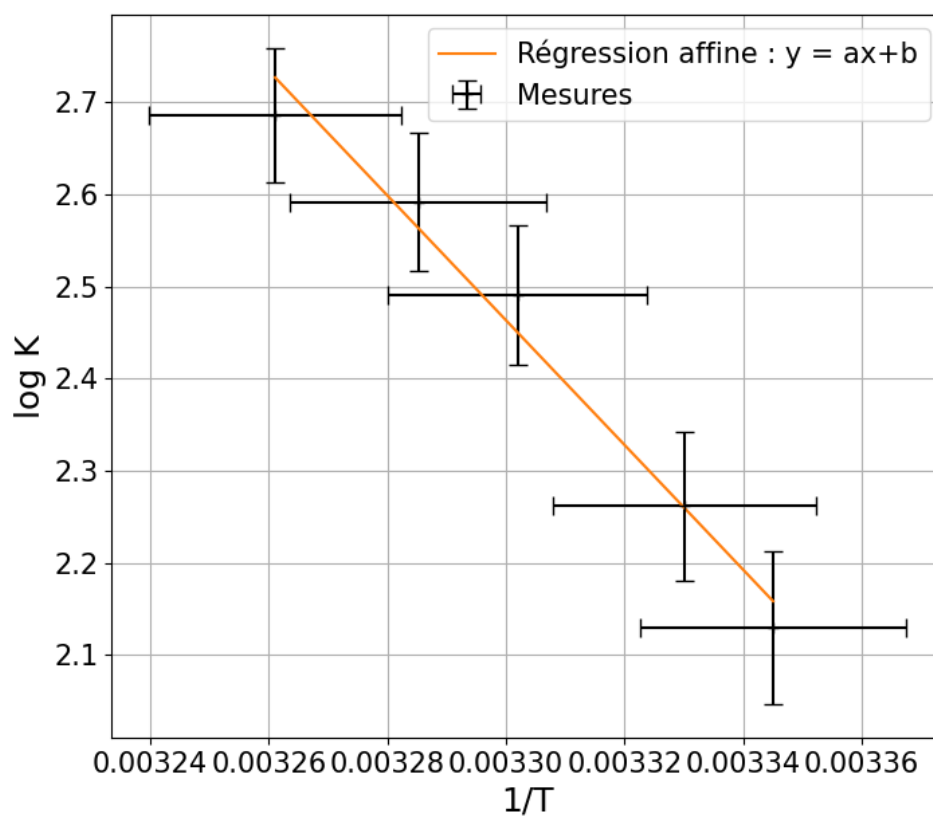
[i] en mol · L ⁻¹	Co(H ₂ O) ₆ ²⁺	+	4 Cl ⁻	⇌	Co(Cl) ₄ ²⁻	+	6H ₂ O
État initial	0,1		0,2		0		—
État d'équilibre	0,1 - x _{eq}		0,2 - 4 x _{eq}		x _{eq}		—

Tableau 2

Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II)

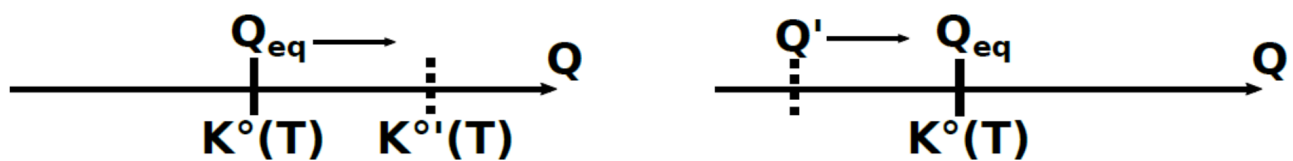


16





Conclusion



⚠ Bien qu'on parle de déplacement d'équilibre, K° reste bien la valeur à l'équilibre, et le système évolue toujours vers cette valeur !

Conclusion



⚠ Bien qu'on parle de déplacement d'équilibre, K° reste bien la valeur à l'équilibre, et le système évolue toujours vers cette valeur !

⚠ On n'a pas du tout exploré l'aspect cinétique d'une transformation dans notre introduction à l'optimisation ! \Rightarrow prochain chapitre !

