

LC07 : Evolution spontanée d'un système chimique

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 17, 2021

Niveau : Lycée

Prérequis : Tableau d'avancement, réactions acido-basiques, réactions d'oxydoréduction, pile Daniell, loi de Kohlrausch

Sommaire

Introduction	2
I Equilibre et évolution d'un système chimique	2
I.1 Etat final d'un système chimique	2
I.2 Quotient réactionnel et constante d'équilibre	2
I.3 Critère d'évolution	3
II Application : la pile Daniell	4
II.1 Présentation du dispositif	4
II.2 Évolution spontanée du système	4
II.3 Etat final du système (sur diapo)	5
Conclusion	6
A Correction/Remarques	6
B Manipulations	6
C Matériel	7
Bibliographie	7

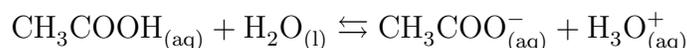
Introduction

On a déjà vu qu'il existe des réactions chimiques qui ne sont pas quantitatives. On sait aussi, dans le cas des réactions acido-basiques, déterminer l'état final du système avec la constante d'acidité K_a . Serait-il possible d'avoir une technique analogue pour une réaction quelconque ?

I Equilibre et évolution d'un système chimique

I.1 Etat final d'un système chimique

Un exemple de réaction acido-basique non quantitative (tableau d'avancement [sur diapo](#)) :

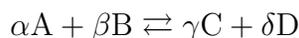


Dans l'état final du système, les réactifs et les produits de la réaction sont présents, et leur quantité de matière n'évolue plus : on parle **d'état d'équilibre**.

Transition : Quel intérêt d'introduire la notion d'état d'équilibre ? On va le voir tout de suite, on va pouvoir prédire l'état final dans ce cas.

I.2 Quotient réactionnel et constante d'équilibre

Considérons une réaction générique :



On définit le **quotient réactionnel** Q_r associé à la réaction par :

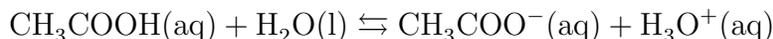
$$Q_r = \frac{a(C)^\gamma a(D)^\delta}{a(A)^\alpha a(B)^\beta}$$

C'est une grandeur sans dimension, où a est **l'activité** de l'espèce considérée, qui dépend de l'état physique de l'espèce.

- $a(X) = \frac{[X]}{C^\circ}$ si X est un soluté, avec $C^\circ = 1 \text{ mol l}^{-1}$
- $a(X) = 1$ si X est un solvant ou un solide

L'activité d'un gaz n'est pas au programme de terminale.

Par exemple :



On a :

$$Q_r = \frac{\alpha(H_3O^+)^1 \alpha(CH_3COO^-)^1}{\alpha(CH_3COOH)^1 \alpha(H_2O)^1} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]C^\circ}$$

Pourquoi s'y intéresse-t-on ? Faisons une expérience et évaluons ce quotient à l'état d'équilibre.

✂ **Acide acétique dilué plusieurs fois, montre qu'à chaque fois $Q_{r,eq} = K^\circ$**

On fait un tableau d'avancement, on relie l'avancement final à la conductivité, puis on calcule $Q_{r,eq}$. Tracer le graphe de Q_r en fonction de la concentration initiale en acide acétique.

On a vu que quelque soit la composition initiale du système, pour une réaction donnée, si l'équilibre est atteint (tous les produits et réactifs toujours présents) alors on a :

$$Q_{r,eq} = K^\circ(T)$$

où $K^\circ(T)$ est la constante d'équilibre associée à la réaction, qui ne dépend que de la température, et ne dépend donc pas des conditions initiales.

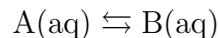
Pour cet exemple, on reconnaît l'expression de K_a déjà vue, mais à toute réaction on peut associer une constante d'équilibre, pas qu'aux réactions acido-basiques.

Remarque : Si $K^\circ \gg 1$ alors la réaction sera considérée comme quantitative.

Transition : Maintenant qu'on sait comment déterminer l'état d'équilibre d'un système, on doit pouvoir prévoir dans quel sens celui-ci va évoluer, puisqu'on connaît son état initial et son état final...

I.3 Critère d'évolution

Prenons une réaction



de constante de réaction $K^\circ(T) > 0$, à une température T fixée, et supposons qu'à $t = 0$ on n'ait que A. Dans quel sens le système évolue-t-il ?

Il faut regarder $Q_{r,i} = [B]_0/[A]_0$. Ici $Q_{r,i} = 0$ et $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$ donc il faut que Q augmente : on produit B et on consomme A. On évolue dans le sens direct.

Inversement si $Q_{r,i} > K^\circ(T)$ on évolue dans le sens indirect. Si $Q = K$ on est à l'équilibre. Finalement on retient deux choses (récapitulatif **sur diapo**):

- Pour prévoir **l'état final** (si c'est un état d'équilibre) on utilise le fait que $Q_{r,eq} = K^\circ$
- Pour prévoir **l'évolution spontanée** d'un système, on évalue le quotient réactionnel à l'état initial : si $Q_{r,i} < K^\circ$ sens direct ; si $Q_{r,i} > K^\circ$ sens indirect

Transition : Maintenant on va appliquer ce formalisme à la pile Daniell.

II Application : la pile Daniell

II.1 Présentation du dispositif

Sur diapo :

- Schéma de la pile
- demi-équations aux électrodes
- équation-bilan de la réaction

Transition : Dans quel sens se fait la réaction ?

II.2 Évolution spontanée du système

✂ On branche deux piles Daniell en série avec une LED (on en met deux pour dépasser la tension de seuil de la LED)

Expérimentalement, on peut prendre deux piles Daniell en série et allumer une LED. Mais cela ne fonctionne que dans un sens, cela veut dire que la réaction ne se fait que dans un sens. A l'aide du voltmètre, on détermine la polarité de la pile et donc le sens de circulation des électrons (vers le pôle +). Le montrer avec l'animation [3].

On applique la méthode vue précédemment : calculons $Q_{r,i}$ et comparons le à la constante d'équilibre
On a :

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_0}{[Cu^{2+}]_0} = 1$$

Car ici on a choisi $[Zn^{2+}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$.

Que vaut la constante d'équilibre ? On admet la formule suivante, valable pour une réaction d'oxydo-réduction :

$$K^\circ(T) = 10^{n(E_{ox} - E_{red})/0.06}$$

Avec n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, et 0,06 en V.

Cette formule n'est au programme qu'en terminale STL, sinon on peut juste admettre la valeur, ça change pas grand chose.

Ici, avec les E de chaque couple on obtient $K^\circ(25^\circ C) = 10^{37}$.

Ainsi $Q_{r,i} < K^\circ$. Il y a donc évolution dans le sens direct : on consomme donc bien du zinc pour produire du cuivre, ce qui corrobore l'expérience. On remarque que la réaction est quantitative.

Remarque : Si on avait écrit la réaction dans l'autre sens, on aurait eu le même résultat, Q_r devenant $1/Q_r$ et K° devenant $1/K^\circ$.

La partie suivante est une partie tampon : on peut soit en parler rapidement sur diapo si il reste du temps, ou l'utiliser en ouverture si on est à la bourre, on la zapper complètement si on est totalement en retard.

II.3 Etat final du système (sur diapo)

Maintenant qu'on a déterminé l'évolution spontanée du système, on peut se demander quel est l'état final du système. Faisons alors un tableau d'avancement.

Si on suppose que l'état final est un état d'équilibre alors on a $\xi_f \simeq n_{Cu^{2+}}$. Mais il se pose un problème si $n_{Zn} < n_{Cu^{2+}}$; on aurait alors une masse négative ? C'est en fait que notre hypothèse d'état d'équilibre était fautive et finalement la réaction s'arrête lorsqu'il n'y a plus de Zinc solide : il y a rupture d'équilibre.

Conclusion

Ouverture vers les notions de déplacement d'équilibre de la LC13 (pas eu le temps, j'ai conclu avec le II.3).

A Correction/Remarques

→ Quelle différence entre réaction quantitative et totale ? Une réaction quantitative est une réaction pour laquelle l'avancement est quasiment égal à l'avancement maximal et l'état final est un état d'équilibre. Une réaction totale est une réaction pour laquelle l'avancement final est égal à l'avancement maximal et il a rupture d'équilibre.

→ D'où vient le 0.06 dans la formule avec les potentiels standards ? Ça vient de $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$ en remplaçant à 298K $RT/\mathcal{F} \ln(\dots)$ par $0.06 \log(\dots)$

→ Comment fonctionne un conductimètre ? Ce sont deux conducteurs de surface S en regard à une distance ℓ . On applique une tension, en mesurant le courant on en déduit la résistance entre les deux plaques, et donc la conductance : $R = \sigma\ell/S$. On applique une tension alternative pour éviter une accumulation de charge au niveau des électrodes. **⚠ Il ne faut pas frotter les plaques avec du papier, ça abîme le revêtement des plaques qui sont faites de platine pulvérulent.** Pour les nettoyer, il faut simplement les rincer à l'eau.

→ Est-ce qu'il faut agiter ou non lors d'une mesure d'une conductivité ? Il vaut mieux ne pas agiter pour éviter des courants de convection et non de migration entre les deux plaques. On agite donc avant de faire la mesure pour homogénéiser la solution puis on arrête d'agiter pendant la mesure.

→ Quelle est la condition d'évolution plus générale pour une réaction chimique ? $\Delta_r G d\xi < 0$ à T, P fixés par l'extérieur.

→ Variation de K° avec T ? Loi de Van't Hoff.

→ Et si on ne fixe pas T et P , ça arrive en chimie ? On peut décomposer la réaction en plusieurs étapes : d'abord T, P constants puis on change T ou P .

B Manipulations

✂ Manips :

- **Mesure de Q_r pour l'acide acétique, cf LC20** (cf LC : On fait la mesure au conductimètre (étalonné !) et non au pH-mètre car c'est beaucoup plus précis. Pour les concentrations, il faut pas que ce soit trop dilué (conductivité trop faible) ni trop concentré (sinon l'activité n'est pas égale à la concentration). On prend donc typiquement de 1 à 0.05 mol l^{-1} (en préparation, solution mère = 10mL d'acide éthanoïque glacial dans 200 mL puis dilutions). Il faut également tenir compte de la température pour les conductivités (cf notice, un exemple ici ; **[1]**) et pour le K_a (loi de Van't Hoff). Le *nec plus ultra* serait de réaliser la manip dans un bécher thermostaté ; ici on l'a fait à l'air libre et on trouve des valeurs inférieures à celle attendue (autour de $1,4 \cdot 10^{-5}$ au lieu de $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
- **Piles Daniell et LED** : On a pris des concentrations de 0.1 mol l^{-1} pour chacune des solutions. Bien tester les LED avant de passer, toutes ne fonctionnent pas (en tout cas le courant délivré par la pile est trop faible). Il faut bien en **deux en série** pour que la LED s'allume (il faut dépasser la tension de seuil). Se munir d'un voltmètre pour déterminer la polarité de la pile.

C Matériel

- Mesure de Q_r pour l'acide acétique
 - Acide acétique glacial (=pur)
 - fioles et pipettes jaugées
 - Conductimètre + sonde
 - agitateur magnétique
 - Bêcher thermostaté
- Piles Daniell et LED :
 - Deux plaques de cuivre et deux plaques de Zinc
 - Deux ponts salins
 - fils électriques
 - solution de sulfate de cuivre et de sulfate de Zinc à 0.1mol l^{-1}
 - LED qui marche

Bibliographie

- [1] [Exemple correction conductivité molaire](#)
- [2] Livre Belin terminale S nouveau programme
- [3] [Animation pile Daniell à télécharger \(.exe\)](#)
- [4] [Valeurs de potentiels standard](#)