

Evolution spontanée d'un système chimique

Niveau : lycée (Terminale générale)

Prérequis : avancement, réactions d'oxydoréduction, loi de Beer-Lambert, dosages

Biblio : Hachette Physique-Chimie Terminale, Chimie Tout-en-un PCSI, Mesplède analytique, Le Maréchal

Expériences : réaction entre Cu²⁺ et Fe, complexes du fer avec thiocyanate et absorbance, Pile Fer-Cuivre (Daniell où on remplace zinc par fer)

Intro : le fer est un élément engagé dans un grand nombre de réactions chimiques **slide**, c'est un des plus abondants sur Terre et il est essentiel dans un cadre biologique et dans un cadre industriel, engagé dans des alliages. On va décrire des réactions chimiques mettant en jeu le fer puis on discutera quelques applications. Un système suit une évolution **spontanée** s'il évolue de l'état initial vers l'état final sans intervention extérieure. 2 exemples de réactions spontanées, expérience, **slide** et description (la deuxième n'est pas totale), analysons ce qu'il s'est passé.

I – Equilibre chimique

1) Transformation totale

Dans le premier cas la totalité du réactif limitant a disparu, si on ajoute du fer ça ne réagit plus et on observe un précipité vert si on ajoute de la soude (Fe²⁺), l'avancement dans l'état final est égal à l'avancement maximal : réaction **totale**, simple flèche. Dans le deuxième cas si on ajoute des ions Fe⁺ la solution devient encore plus rouge donc il reste SCN⁻, pareil si on ajoute des ions SCN⁻ donc il reste du fer, les réactifs et les produits coexistent, le réactif limitant n'est pas totalement consommé, l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal : réaction **non-totale**, double flèche. Interprétation microscopique : les réactifs des réactions opposées se rencontrent à la même fréquence, équilibre dynamique, on va chercher à le quantifier.

2) Quotient de réaction et constante d'équilibre

Pour la deuxième réaction on définit le quotient de réaction : $Q=[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]\text{c}^\circ/([\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-])$ avec $\text{c}^\circ=1\text{mol.L}^{-1}$, donc Q sans unité. Il faut prendre en compte la stoechiométrie et ne pas oublier qu'il est défini à un instant (Q=0 avant introduction réactif). Le quotient de réaction à l'équilibre est la **constante d'équilibre K**, ici $K=[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]\text{eq}\text{c}^\circ/([\text{Fe}^{3+}]\text{eq}[\text{SCN}^-]\text{eq})$, K ne dépend pas de la constitution initiale, il ne dépend que de la température. On va déterminer expérimentalement la constante d'équilibre de la réaction 2 **slide**. Solution colorée rouge (le Fe³⁺ absorbe aussi mais pas à la même longueur d'onde) donc mesure d'absorbance puis concentration en complexe via Beer-Lambert donc obtention de K. On va utiliser ces nouvelles notions pour décrire l'évolution d'un système chimique.

II – Evolution vers l'équilibre

1) Critère d'évolution spontanée

Tout système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre. Sens de réaction à partir de la composition initiale, axe de Q et différents cas, sens direct et indirect. On va appliquer ça à une grande famille de réactions, qui mettent notamment en jeu le fer, les réactions redox.

2) Transfert spontané d'électrons

Reprendons la réaction 1 totale (demi-réactions et $K=10^{26}$), on a un transfert direct d'électrons car l'oxydant et le réducteur sont au même endroit. On peut se demander ce qu'il se passe si on les sépare et qu'on a un transfert d'électrons hors du système, c'était l'idée de Volta.

III – Applications

1) Piles

On a une réaction spontanée, le quotient réactionnel se rapproche de la constante d'équilibre et on va utiliser cette caractéristique pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique.

Pile : dispositif permettant canaliser le flux d'électrons d'une réaction d'oxydo-réduction spontanée à travers un circuit électrique, animation. Pour séparer les réactifs on utilise des demi-piles : compartiments contenant un oxydant et un réducteur d'un même couple, constitués d'une électrode et d'un électrolyte. Cathode : demi-pile où a lieu la réduction $Ox1+e^- = Red1$. Anode : demi-pile où a lieu l'oxydation $Red2 = Ox2+e^-$. Réaction globale (grâce au fil) : $Red2+Ox1 = Red1+Ox2$. Le pont salin permet de fermer le circuit et de conserver la neutralité des solutions. La pile est usée lorsqu'un réactif ($Red2$ ou $Ox1$) est consommé, on est alors à l'équilibre. Couples mis en jeu ici : Fe^{2+}/Fe et Cu^{2+}/Cu . Anode : fer. Cathode : cuivre.

Slide, équation globale $Fe(s)+Cu^{2+}(aq)=Fe^{2+}(aq)+Cu(s)$. Polarité et fem, importance anode.

2) Protection contre la corrosion

Le fer s'oxyde, par exemple les coques des bateaux en acier (corrosion), on peut alors créer des piles en plaçant un métal qui constitue une anode sacrificielle comme le zinc **slide** et qui va s'oxyder à la place du fer, l'eau de mer est conductrice et permet le transfert spontané d'électrons.

Conclusion : les notions d'évolution spontanée et d'équilibre chimique sont centrales et permettent de prédire l'état d'un système. Elles ont de nombreuses applications au quotidien.

Questions : transport dioxygène sang, acier, réaction non spontanée, cuivre, comment montrer qu'une réaction est totale, dosage, influence du pH, complexe, Guldberg et Waage, incertitudes, lien entre équilibre et valeur de la constante, Ellingham, lois de modération, intensité et capacité, Nernst, autre protection contre la corrosion.