

LC07 : Evolution spontanée d'un système chimique

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Jeudi 28 janvier 2021

<u>P-VALUE</u>	<u>INTERPRETATION</u>
0.001	HIGHLY SIGNIFICANT
0.01	
0.02	
0.03	
0.04	SIGNIFICANT
0.049	
0.050	OH CRAP. REDO CALCULATIONS.
0.051	ON THE EDGE OF SIGNIFICANCE
0.06	
0.07	HIGHLY SUGGESTIVE, SIGNIFICANT AT THE $P < 0.10$ LEVEL
0.08	
0.09	
0.099	HEY, LOOK AT
≥ 0.1	THIS humidité de l'air

Sommaire

Rapport du jury	3
Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	3
Introduction	4
I Equilibre et évolution d'un système chimique	4
I.1 Etat final d'un système chimique	4
I.2 Quotient réactionnel et constante d'équilibre	4
I.3 Critère d'évolution	6
II Application : la pile Daniell	6
II.1 Présentation du dispositif	6
II.2 Évolution spontanée du système	7
II.3 Etat final du système	7
Conclusion	8
A Correction	8
B Commentaires	8
C Manipulation	9
D Matériel	9

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- Pour des remarques diverses des auteurs
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Rapports du jury

Extrait du bulletin officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
	Activités expérimentales support de la formation
A) Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique	
État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.	Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
Modèle de l'équilibre dynamique.	Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.
Quotient de réaction Q_r .	Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.
Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$.	Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.	Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.
Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.	Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.

Extrait programme terminale générale

Bibliographie

- [1] Exemple correction conductivité molaire
- [2] Livre Belin terminale S nouveau programme

Introduction

On a déjà vu qu'il existe des réactions chimiques qui ne sont pas quantitatives. On sait aussi qu'avec des réactions acido-basiques on peut déterminer l'état final 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

On a déjà vu qu'une réaction pouvait être quantitative. Dans ce cas, l'avancement final est égal à l'avancement maximal.

Exemple : $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$ est une réaction quantitative dans le sens direct

Mais il arrive que la réaction ne soit pas quantitative et que l'avancement ne soit pas égal à l'avancement final.

Exemple : $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

Cette réaction n'est pas quantitative.

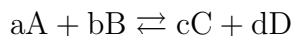
Mes les états finaux ont quelque chose en commun, que l'on va détailler. Lorsque tous les réactifs et tous les produits d'une réaction sont présents et que leur quantité de matière n'évolue plus, on parle **d'état d'équilibre**.

Les états finaux de ces deux réactions sont des états 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 :

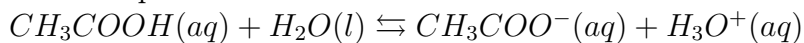
$$Q_r = \frac{\alpha(C)^c \alpha(D)^d}{\alpha(A)^a \alpha(B)^b}$$

où α est **l'activité** de l'espèce considérée, qui dépend de l'état physique de l'espèce. En effet :

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

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

Par exemple :



On a

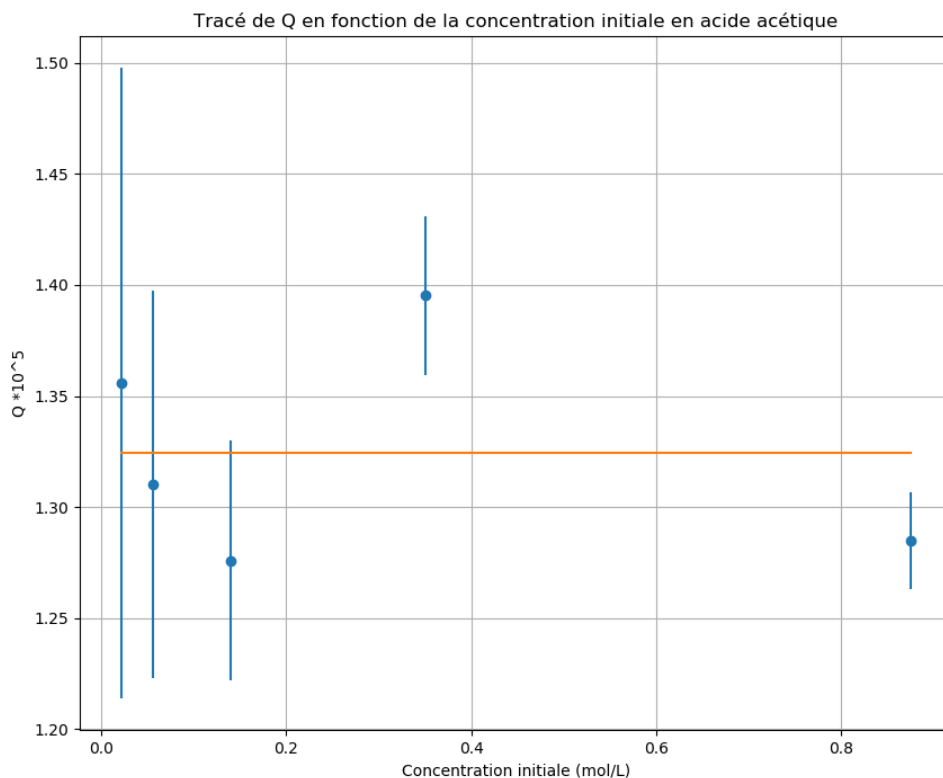
$$Q_r = \frac{\alpha(\text{H}_3\text{O}^+)^1 \alpha(\text{CH}_3\text{COO}^-)^1}{\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})^1 \alpha(\text{H}_2\text{O})^1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^\circ}$$

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

✂ Acide acétique dilué plusieurs fois, montre qu'à chaque fois $Q_{r,eq} = \text{Cte}$

On fait un tableau d'avancement, on relie l'avancement final à la conductivité, puis on calcule $Q_{r,eq}$.

On obtient alors le graphe suivant :



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 $K(T)$ est la constante d'équilibre associée à la réaction, qui ne dépend que de la température. 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.

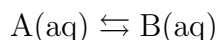
Remarque : Si $K^\circ \gg 1$ alors la réaction sera considérée comme quantitative, c'est ce qui différencie une réaction quantitative d'une réaction limitée.

Cette remarque a été ajoutée après discussion avec LLC, ça permet de fixer les idées sur les valeurs de K°

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



Et supposons que $K(T) = 1$, et qu'à $t = 0$ on n'ait que A. Dans quel sens cela évolue ?

Il faut regarder $Q_{r,i} = [B]_0/[A]_0$. Ici $Q_{r,i} = 0$ et $Q_{r,eq} = 1$ donc il faut que Q augmente : on produit B et on consomme A. On évolue dans le sens direct

Inversement si $Q_{r,i} > K(T)$ on évolue dans le sens indirect. Si $Q = K$ on est à l'équilibre

Finalement on retient deux choses :

- 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 un dispositif appelé pile Daniell.

II Application : la pile Daniell

II.1 Présentation du dispositif

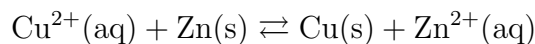
animation : [site animation](#)

On prend un bécher avec Zn^{2+} et une plaque de zinc, un autre avec Cu^{2+} et une plaque de cuivre. on relie les deux avec un fil, on place un pont salin entre les deux (on verra pourquoi plus tard).

On admet qu'à chaque électrode, il se déroule des demi-équations électrochimiques :



En les combinant, sans savoir a priori dans quel sens la réaction se déroule, on obtient alors :



On voit alors qu'on a soit formation de Zinc solide ou de Cuivre solide. Autrement dit, les électrons vont soit du cuivre au Zinc ou du Zinc au cuivre.

✂ 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. Essayons de le prévoir.

II.2 Évolution spontanée du système

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

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

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

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

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

Avec n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

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 $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^{37}$.

Ainsi $Q_{r,i} < K^\circ$. Il y a donc évolution dans le sens direct : on consomme du zinc pour produire du cuivre.

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 $1/K^\circ$.

On utilise alors l'animation pour indiquer le sens de déplacement des électrons, pour montrer le zinc consommé et le cuivre produit. (dispo ici : [site animation](#))

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

II.3 Etat final du système

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 une masse négative ? Que nenni, en fait c'est que notre hypothèse d'état d'équilibre était fausse et finalement la réaction s'arrête lorsqu'il n'y a plus de Zinc solide : il y a rupture d'équilibre.

Conclusion

Le quotient réactionnel et la constante d'équilibre permettent de prédire l'état final d'un système chimique et de pouvoir prédire son évolution spontanée. On peut se demander la chose suivante : on sait qu'une pile, ça peut se recharger, mais ici on a indiqué que ça n'évolue que dans un sens... Comment faire ?

A Correction

→ 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 $RT/\mathcal{F} \ln$ par 0.06 log

→ 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 du platine pulvérulent. Pour la nettoyer, il faut simplement la nettoyer 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.

→ 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 Commentaires

Mon idée est de s'appuyer sur les réactions acide/base pour introduire la notion de quotient réactionnel et constante d'équilibre à partir des constantes d'acidité, voir ça comme une généralisation à toutes les réactions. Ça c'est pour la première partie, la seconde partie permet de voir dans un autre contexte que acide/base. Il est possible de traiter la solubilité également et donc parler plus longuement de rupture

d'équilibre. Parler de la pile permet d'ouvrir sur les réactions forcées en conclusion, en évoquant le rechargement d'une batterie.

C Manipulation

✂ Manips :

- **Mesure de Q_r pour l'acide acétique** : On fait la mesure au conductimètre 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} . 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)
- **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)

D Matériel

- Mesure de Q_r pour l'acide acétique
 - Acide acétique glacial (=pur)
 - fioles et pipettes jaugées
 - Conductimètre + sonde
 - agitateur magnétique
- 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 0.1 mol l^{-1}
 - LED qui marche