

LC07 : Evolution spontanée d'un système chimique

Prérequis :

—
—
—
—

Niveau : Lycée

Bibliographie :

-  Bordas Terminale Générale [1]
-  *Tout-en-un, PCSI, Dunod*, B. Fosset, J-B. Baudin, F. Lahitète ; pages 33 à 44 [2]
-  Animation pile Daniell

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1	Équilibre et évolution d'un système chimique	2
1.1	Etat final d'un système chimique	2
1.2	Quotient réactionnel et constante d'équilibre	2
1.3	Critère d'évolution	4
2	Application : la pile Daniell	4
2.1	Présentation de la pile	4
2.2	Evolution spontanée du système	5
2.3	Etat final du système	6
3	Idées de manipulations :	7
3.1	Quotient réaction de l'acide éthanoïque	7
3.2	Pile Daniell	7
4	Remarques et questions	8
5	Compléments et programme	9

Introduction

Pas ouf cette intro quand même...

- On sait déjà avec les réactions acido-basiques, déterminer si une réaction va être quantitative ou non.
- Comment faire pour des réactions quelconques ?

Prérequis : Réactions acido-basiques *Problématique*

Proposition de plan :

1  quilibre et évolution d'un système chimique

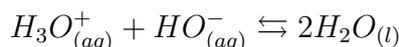
1.1 Etat final d'un système chimique

On a déjà vu qu'une réaction peut être quantitative. On rappelle que :

☆ Une réaction est **quantitative** si l'**avancement final est égal à l'avancement maximal**.

Prérequis : Avancement d'une réaction

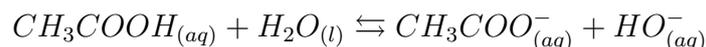
☆ *Exemple* : La réaction suivante est quantitative dans le sens direct :



.

Mais il existe aussi des réactions qui ne sont pas quantitatives, c'est-à-dire que l'avancement final n'est pas égal à l'avancement maximal.

☆ *Exemple* : La réaction suivante n'est pas quantitative :



.

On peut dans ces deux cas introduire la notion suivante :

☆ 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'** tat d'équilibre**. (*Définition page 142 du [1]*)

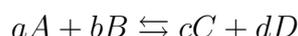
Les **DEUX**  tats finaux précédents sont des  tats d'équilibre.

Transition : Quel est l'intérêt d'avoir introduit la notion d'état d'équilibre. On le voit tout de suite, cela va nous permettre de déterminer l'état final d'un système. En effet, lorsqu'on sera dans un état d'équilibre, on aura une certaine égalité entre deux grandeurs. Il nous faut introduire ces grandeurs que sont le quotient réactionnel et la constante d'équilibre.

1.2 Quotient réactionnel et constante d'équilibre

On considère pendant un court instant la réaction très générale suivante :

☆



Dans ce cas, on définit le **quotient réactionnel**, Q_r :

☆

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

avec α , l'**activité** de l'espèce considérée qui dépend de l'état physique de l'espèce. On a en particulier :

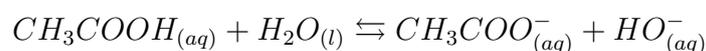
→ $\alpha(X) = \frac{[X]}{C^\circ}$, si X est un soluté et avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

→ $\alpha(X) = 1$, si X est un solvant ou un solide

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

On prend un exemple simple pour appliquer tout cela :

☆ *Exemple* : On considère à nouveau la réaction suivante :



☆ Dans ce cas, on a :

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

On a étudié avant la notion d'état d'équilibre. Peut-on déterminer ce que vaut le quotient réactionnel à l'équilibre.

Pour ce faire, on va faire une mesure au conductimètre, et on va donc relier la conductivité au quotient réactionnel.

— Faire un tableau d'avancement

— On relie l'avancement final à la conductivité

Prérequis : Principe d'une mesure conductimétrique, Loi de Kohlrausch

Diapo : Principe de la manipulation

✓ Manip : Quotient réactionnel de l'acide éthanoïque

On constate donc que quelque soit la concentration initiale, pour une réaction donnée, lorsque **l'état d'équilibre est atteint**, alors le quotient réactionnel est toujours le même à l'équilibre.

☆

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

avec $K^\circ(T)$ est la **constante d'équilibre** de la réaction, qui ne dépend que de la température. Elle ne dépend pas des conditions initiales.

On reconnaît alors une grandeur analogue à la constante d'acidité définie pour les réactions acido-basiques. On est maintenant capables de définir une constante d'équilibre pour toute les réactions.

Remarque : Si $K^\circ(T) \gg 1$, alors la réaction est quantitative. Cela permet de différencier les réactions quantitatives et les réactions limitées.

Cela va nous permettre, comme c'était le cas en acides-bases, de déterminer l'état final du système.

Transition : Maintenant que l'on sait déterminer l'état d'équilibre d'un système, on peut maintenant chercher à prévoir l'évolution du système (puisque l'on connait l'état initial et l'état final)

1.3 Critère d'évolution

☆ On considère la réaction imaginaire suivante : $aA \rightleftharpoons bB$.

☆ De plus, on suppose que $K^\circ(T) = 1$, et qu'à $t=0$, on n'a que le composé A.

Comment savoir dans quel sens (direct ou indirect) le système évolue ?

☆ Cela signifie que l'on part de $Q_{r,initial} = 0$ et on souhaite atteindre $Q_{r,eq} = 1$. Pour cela, il faut que le quotient réactionnel augmente et pour se faire il faut que la concentration en B augmente et celle en A diminue. Donc il faut consommer A et produire B.

☆ La réaction va avoir lieu dans le **sens direct**.

☆ On généralise cette constatation :

→ Si $Q_{r,i} < K^\circ(T)$, alors la réaction évolue dans le **sens direct**.

→ Si $Q_{r,i} > K^\circ(T)$, alors la réaction évolue dans le **sens indirect**.

→ Si $Q_{r,i} = K^\circ(T)$, alors on est à l'** quilibre**.

Diapo : Schéma sur un axe avec Q et K (Schéma page 39 du [2])

☆ Finalem nt, on retient deux choses que l'on vient de mettre en évidence :

— Pour connaître/prévoir, l'** tat final** d'un système (si c'est un état d'** quilibre**!), on utilise le fait que $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$. (On fait un tableau d'avancement et on relie l'avancement à la constante d'équilibre. **Il faudrait faire un exemple ?**) Prérequis : Tableau d'avancement

— Pour prévoir l'** volution spontanée** d'un système chimique, on compare le quotient réactionnel à l'état initial et la constante d'équilibre de la réaction étudiée.

Transition : On vient de voir que l'on est maintenant capable de déterminer l'évolution et l'état final de systèmes chimiques et non pas seulement pour les réactions acido-basiques. On va donc appliquer cela afin de comprendre le fonctionnement, d'une pile et notamment d'une pile très simple : la pile Daniell.

2 Application : la pile Daniell

2.1 Présentation de la pile

Prérequis : Oxydoréduction, Demi- quations, Potentiel standard

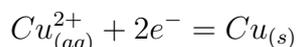
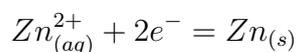
On présente la pile Daniell (**pas besoin encore de définir ce qu'est une pile ?**). Pour ce faire on s'appuie sur l'animation suivante :

Animation : Pile Daniell à 2min06

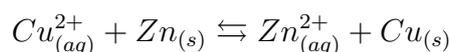
On voit qu'on possède deux b chers. Dans le premier, il y a une lame de cuivre qui trempe dans une solution contenant des ions cuivre(II). Dans le deuxième b cher, il y a une lame de zinc qui trempe dans une solution contenant des ions zinc(II). Ces deux b chers sont reliés par, ce qu'on appelle un **pont salin** (dont on verra l'utilité plus tard).

Au niveau de chaque b cher, on peut écrire une demi-équation d'oxydoréduction :

☆



☆ En combinant les deux demi-équations, on obtient la réaction d'oxydoréduction qui décrit le fonctionnement de la pile :



Cette réaction implique un transfert d'électrons. Puisque l'on a séparé les réactifs dans deux b chers, les électrons vont devoir se déplacer à travers des fils électriques pour que la réaction ait lieu. Cela va par exemple permettre d'allumer une LED.

✓ **Manip : Pile Daniell** : On met deux piles Daniell en série pour montrer que cela allume une LED

On constate que la réaction a lieu spontanément.

On peut remarquer aussi une chose : la LED ne laisse passer les électrons que dans un sens. Dans la manip précédente, on a pu allumer la LED, mais si je retourne maintenant la LED, elle ne s'allume plus. Cela signifie que le transfert d'électrons n'a lieu spontanément que dans un sens. On va chercher à déterminer quel est ce sens.

On ne sait pas encore si il s'agit de la réaction que l'on a écrit précédemment qui se fait dans le sens direct ou indirect.

Transition : On va donc utiliser les outils que l'on a introduit dans la première partie pour déterminer l'évolution spontanée du système.

2.2 Evolution spontanée du système

On va appliquer la méthode qu'on a vu précédemment, c'est-à-dire que l'on va calculer $Q_{r,i}$ puis on va le comparer à la constante d'équilibre.

☆ Tout d'abord le **quotient réactionnel à l'état initial** vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]_{0.1}}{[Cu_{(aq)}^{2+}]_{0.1}} = 1$$

Car on a choisit : $[Zn_{(aq)}^{2+}]_0 = [Cu_{(aq)}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

☆ De plus, la **constante d'équilibre** vaut (on admet cette formule) :

$$K^{\circ}(T) = 10^{n \frac{E^{\circ}_{Ox} - E^{\circ}_{Red}}{0,06}}$$

avec n le nombre d'électrons échangés.

Cette formule n'est au programme qu'en Terminale STL. On peut se contenter de donner la valeur de la constante d'équilibre.

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

☆ Donc finalement, on a : $Q_{r,i} < K^\circ(T)$. Donc d'après ce qu'on a dit précédemment, la réaction se fait dans le **sens direct**.

☆ Donc le **zinc est consommé** et le **cuivre se forme**.

Animation : Pile Daniell à 2min13

Sur cette animation, on voit deux choses :

- Le cuivre est formé et le zinc est consommé.
- Le sens dans lequel circule les électrons c'est-à-dire du zinc vers le cuivre.

Transition : On appris dans la partie précédente également à déterminer l'état final d'une réaction. C'est ce que l'on va faire maintenant que l'on connaît l'évolution du système chimique.

2.3 Etat final du système

Cette partie n'est pas nécessaire pour cette leçon, cela dépend du temps dont on dispose.

Maintenant qu'on a déterminé le sens d'évolution spontané du système, on peut se demander quel est son état final. On va pour cela, faire un tableau d'avancement.

Faire le tableau d'avancement à la main sur feuille.

Si l'on suppose que l'état final est un état d'équilibre, on obtient que l'avancement final $\xi_f \simeq n_{\text{Cu}^{2+}_{(aq)}}$. Mais il y a un problème car si $n_{\text{Zn}_{(s)}} < n_{\text{Cu}^{2+}_{(aq)}}$, alors on obtiendra une masse négative ?!

En fait le problème ici est notre hypothèse d'état d'équilibre. En réalité, la réaction s'arrête dès qu'il n'y a plus de Zinc solide. On parle de **rupture d'équilibre**.

Conclusion :

Dans cette leçon, on a vu que le quotient réactionnel et la constante d'équilibre permettaient de prédire l'état final et le sens d'évolution spontanée d'un système.

On a appliqué cela aux piles, mais on sait tous qu'il existe des piles que l'on appelle par abus de langage rechargeables. Or on a vu ici que le passage des électrons ne se faisait que dans un sens. Pour recharger la pile (ou plutôt l'accumulateur comme on l'appelle), il faudrait alors forcer les électrons à aller dans l'autre sens. C'est l'objet de ce qu'on appelle une électrolyse.

3 Idées de manipulations :

3.1 Quotient réaction de l'acide éthanoïque

Objectif : Montrer que le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre à l'équilibre.

Produits	Matériel
acide acétique 1 mol/L	bécher thermostaté

En préparation :

- ✓ On met 20mL d'eau distillée dans le bécher thermostaté à 25°C.
- ✓ On remplit une burette d'acide acétique.
- ✓ On verse le contenu de la burette mL par mL et on mesure la conductivité.

En direct :

- ✓ On mesure la conductivité d'une des solutions.
- ✓ On prépare une solution dans une fiole jaugée ?

3.2 Pile Daniell

Objectif : Montrer le fonctionnement de la pile Daniell et mesure de sa fem.

produits	matériel
Solution de sulfate de cuivre à 0,1mol/L	2 lames de zinc
Solution de sulfate de zinc à 0,1mol/L	2 lames de cuivre
	2 ponts salins
	une LED
	2 multimètres

En préparation :

- ✓ Verser 50mL de sulfate de cuivre dans deux béchers.
- ✓ Verser 50mL de sulfate de zinc dans deux béchers.
- ✓ Plonger une lame de zinc dans chaque bécher contenant du sulfate de zinc et une lame de cuivre dans chaque bécher contenant du sulfate de cuivre
- ✓ Penser à tout fixer avec des potences, des petites pinces et des noix
- ✓ Brancher les piles en série + sur - de chaque pile et laisser deux fils libres aux extrémités pour brancher la LED
- ✓ Souvent la LED ne permet de laisser passer le courant que dans un sens donc si l'un ne marche pas essayer l'autre
- ✓ Mettre un fil aussi entre les deux piles pour faire la mesure de la fem, en y mettant un voltmètre.
- ✓ En préparation on a trouvé 1,07V ce qui n'est pas si loin de 1,1V attendu

En direct :

- ✓ Brancher la LED et montrer que ca fait de la lumière
- ✓ Débrancher la LED et mesurer avec un voltmètre la fem d'une pile

4 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

:



5 Compléments et programme

3. Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

Le caractère non total des transformations, introduit en classe de première, a été attribué aux transformations pour lesquelles l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal ; en classe terminale, il est modélisé par deux réactions opposées qui conduisent à des vitesses de disparition et d'apparition égales dans l'état final, ce qui correspond à un état d'équilibre dynamique du système. Pour ces transformations, le quotient de réaction Q_r évolue de manière spontanée jusqu'à atteindre, dans l'état final, la valeur de la constante d'équilibre $K(T)$. Dans le cas des transformations totales, la disparition d'un réactif intervient alors que la valeur du quotient de réaction Q_r n'a pas atteint $K(T)$.

La notion de pression partielle n'étant pas abordée, on limite l'étude aux espèces liquides, solides ou dissoutes. Le quotient de réaction est adimensionné.

Le critère d'évolution est appliqué, d'une part, à des systèmes oxydant-réducteur conduisant à étudier le fonctionnement des piles et, d'autre part, à des systèmes acide-base dans l'eau.

FIGURE 1 – Programme de Terminale Générale, enseignement spécifique

<p>Le passage d'un courant au sein d'un système oxydant-réducteur permet de forcer le sens de son évolution ; ceci est illustré par l'étude du fonctionnement des électrolyseurs.</p> <p>Cette partie permet de sensibiliser aux enjeux de société et d'environnement liés au stockage d'énergie sous forme chimique et à la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Elle fait écho à la thématique abordée dans le programme de l'enseignement scientifique de la classe terminale sur la gestion de l'énergie.</p> <p>Notions abordées en classe de première (enseignement de spécialité) :</p> <p>Tableau d'avancement, avancement final, avancement maximal, caractère total ou non total d'une transformation, oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur, demi-équations électroniques, réactions d'oxydo-réduction.</p>	
Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
<p>A) Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique</p>	
<p>État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.</p> <p>Modèle de l'équilibre dynamique.</p> <p>Quotient de réaction Q_r.</p> <p>Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$.</p> <p>Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.</p> <p>Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.</p> <p>Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide.</p> <p>Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes.</p> <p>Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.</p> <p>Oxydants et réducteurs usuels.</p>	<p>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.</p> <p><i>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.</i></p> <p>Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.</p> <p>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.</p> <p><i>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.</i></p> <p><i>Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.</i></p> <p>Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.</p> <p>Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.</p> <p>Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale.</p> <p><i>Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.</i></p> <p>Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux.</p> <p>Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.</p>

FIGURE 2 – Programme de Terminale Générale, enseignement spécifique

Le passage d'un courant au sein d'un système oxydant-réducteur permet de forcer le sens de son **évolution** ; ceci est illustré par l'étude du fonctionnement des électrolyseurs.

Cette partie permet de sensibiliser aux enjeux de société et d'environnement liés au stockage d'énergie sous forme chimique et à la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Elle fait écho à la thématique abordée dans le programme de l'enseignement scientifique de la classe terminale sur la gestion de l'énergie.

Notions abordées en classe de première (enseignement de spécialité) :

Tableau d'avancement, avancement final, avancement maximal, caractère total ou non total d'une transformation, oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur, demi-équations électroniques, réactions d'oxydo-réduction.

Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
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. Modèle de l'équilibre dynamique.	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. <i>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.</i>
Quotient de réaction Q_r . Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$. Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.	Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système. 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. <i>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.</i>
Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.	<i>Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.</i>
Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.	Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile. Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale. <i>Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.</i>
Oxydants et réducteurs usuels.	Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux. Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.

FIGURE 3 – Programme de Terminale Générale, enseignement spécifique

Oxydo-réduction	
<p>Réaction d'oxydo-réduction. Tests d'identification. Électrode de référence : électrode standard à hydrogène (ESH). Potentiel, potentiel standard. Relation de Nernst. Quotient de réaction, constante d'équilibre. Blocage cinétique. Titrages redox directs et indirects.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide ou basique. - Connaître les tests d'identification des aldéhydes (liqueur de Fehling et miroir d'argent). - Définir l'électrode standard à hydrogène comme une demi-pile de référence permettant de déterminer le potentiel d'un couple redox correspondant à une autre demi-pile. - Déterminer le potentiel d'un couple donné en utilisant la relation de Nernst, la composition du système étant donnée. - Prévoir l'influence des concentrations sur la valeur du potentiel d'un couple. - Calculer une constante d'équilibre à partir des potentiels standard. - Prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction à l'aide des potentiels des couples mis en jeu ou de la valeur du quotient de réaction. - Confronter des résultats expérimentaux aux prévisions pour repérer d'éventuels blocages cinétiques. - Interpréter l'allure d'une courbe de titrage potentiométrique. - Déterminer la valeur d'un potentiel standard à partir d'une courbe de titrage potentiométrique, la valeur du potentiel de référence étant donnée. - Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage direct. - Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Déterminer la concentration d'une solution inconnue en mettant en œuvre un protocole de titrage direct ou indirect : <ul style="list-style-type: none"> - avec changement de couleur ; - potentiométrique. <p>Capacités numériques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tracer une courbe de titrage potentiométrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableur.

FIGURE 4 – Programme de Terminale STL