

LC 07 – Évolution spontanée d'un système chimique

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : Lycée

Bibliographie

 ,

→

Prérequis

•

Expériences



Table des matières

1	Transformation et évolution d'un système chimique	2
1.1	Définition	2
1.2	Équilibre d'un système	2
2	Évolution spontanée et quotient réactionnel	3
2.1	Quotient réactionnel	3
2.2	Constante d'équilibre	4
2.3	Sens d'évolution	4
3	Application : La pile électrochimique	4
3.1	Pile Daniell	4
3.2	Définitions des constituants d'une pile	5
3.3	Capacité d'une pile	5
4	Questions et commentaires	6
4.1	Questions	6
4.2	Commentaires	6

Introduction

1 Transformation et évolution d'un système chimique

1.1 Définition

Système chimique : la mise en contact d'espèces chimiques dans un même milieu à une pression P et une température T forme un système chimique. On peut avoir deux cas possibles :

- Une des espèces disparaît (par exemple si on met un peu de sel dans l'eau, le sel solide disparaît). On dit alors que la réaction est **totale**.
- Il y a coexistence des espèces (si on rajoute beaucoup de sel dans l'eau, le sel solide reste en solution). La réaction est dite **équilibrée** ou **non totale**.

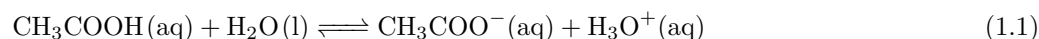
☞ pH d'une solution d'acide éthanóïque

On mesure le pH d'une solution d'acide acétique à 1 mol/L. Si la réaction est totale, on s'attend à $\text{pH} = 0$. On mesure, ce n'est pas le cas ! L'acide est faible, il est à l'équilibre avec sa forme basique. Le pH à l'équilibre est donné par la formule d'Henderson $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Dans le cadre du programme on se limitera dans cette leçon aux solutions aqueuses.

1.2 Équilibre d'un système

Quand la réaction est non totale, on met une double flèche entre les réactifs et les produits :

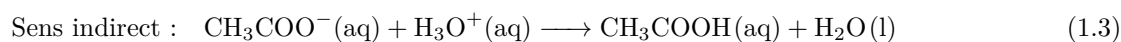
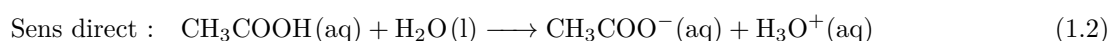


Cela signifie que la réaction peut se faire dans les deux sens.



On rajoute un peu d'acide fort, le pH augmente. Avec la formule d'Henderson, cela nous dit que la concentration en acide acétique a donc augmenté.

On parle de *sens direct* quand cela va dans le sens où l'on a écrit l'équation, et de *sens indirect* pour l'autre.



À l'échelle microscopique en réalité la réaction a lieu en permanence dans les deux sens. On a un *équilibre dynamique*.

Équilibre chimique : Les concentrations (macroscopiques) ne changent pas mais microscopiquement les deux réactions se compensent. Pour reprendre ce que l'on a vu en cinétique cela veut dire que les deux réactions ont la même vitesse.

Analogie possible : beaucoup de personnes entrent et sortent simultanément de Paris et le nombre de personnes dans l'enceinte de la ville peut malgré tout rester constant.

Comment caractériser un état d'équilibre résultant d'une réaction non totale ? On définit le taux d'avancement comme le rapport entre l'avancement final et l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad (1.4)$$

ou l'on a exprimé x_f et $x_{\max}$ en mol. Il y a deux possibilités :

- $\tau = 1$ la réaction est totale.
- $\tau \neq 1$ la réaction est non totale.

Par exemple si on écrit le tableau d'avancement suivant :

État	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
État initial	$n_0 = 1$		/		0		0
État final	0.5		/		0.5		0.5

Tab. 1 : Tableau d'avancement

Dans ce cas là on a $\tau = 0.5/1 = 0.5$.

On a vu qu'un système chimique pouvait être à l'équilibre. Mais comment les concentrations à l'équilibre sont-elles déterminées ? Comment évolue le système face à une perturbation ?

2 Évolution spontanée et quotient réactionnel

Dans cette partie on va réinvestir les notions vues en acide/base. On va notamment se concentrer sur l'acide acétique, présent notamment dans le vinaigre. On veut se donner un critère d'évolution spontanée d'un système chimique.

2.1 Quotient réactionnel

Considérons l'équation formelle suivante :



Pour un système donné on peut définir à tout instant (si les concentrations sont bien définies) le quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{([\text{C}]/C^\circ)^3 [\text{D}]/C^\circ}{([\text{A}]/C^\circ)^2 [\text{B}]/C^\circ} \quad (2.2)$$

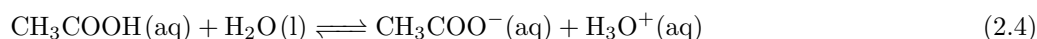
Pour se rappeler de la formule, c'est :

$$Q_r = \frac{\text{produits}^{\text{coef. stoechio.}}}{\text{réactifs}^{\text{coef. stoechio.}}} \quad (2.3)$$

Remarques :

- Q_r est défini tout temps.
- On adimensionne les concentrations à l'aide de C° : ainsi Q_r est sans dimension.
- Le solvant et le solide n'apparaissent pas dans le quotient réactionnel.

Cela reste abstrait pour l'instant alors prenons l'exemple de l'acide éthanóïque :



Ainsi à tout instant t le quotient réactionnel est :

$$Q_r(t) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-](t)[\text{H}_3\text{O}^+](t)}{[\text{CH}_3\text{COOH}](t)C^\circ} \quad (2.5)$$

Cela nous rappelle beaucoup la formule de la constante d'acidité K_a . Mais attention, ce n'est pas la même chose. On va voir cela plus en détail.



2.2 Constante d'équilibre

Il y a une différence fondamentale entre quotient de réaction et constante d'acidité. La constante d'acidité est définie à l'équilibre. C'est une constante ne dépendant que de la température. Elle s'exprime en fonctions des concentrations des réactifs et produits à l'équilibre. Le quotient réactionnel est un nombre que l'on peut calculer à tout instant et notamment hors de l'équilibre.

Dans le chapitre acide base nous avons défini la constante d'acidité comme :

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}C^\circ} \quad (2.6)$$

Dans le cas de l'acide acétique on a donc :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}C^\circ} \quad (2.7)$$

Ainsi à l'équilibre constante d'acidité et quotient réactionnel se confondent. Plus généralement que dans le cas d'une réaction acide base, on définit la *constante d'équilibre* K° comme le quotient réactionnel à l'équilibre. Ainsi pour la réaction formelle discutée plus tôt on a :

$$K^\circ = \frac{([C]_{\text{éq}}/C^\circ)^3[D]_{\text{éq}}/C^\circ}{([A]_{\text{éq}}/C^\circ)^2[B]_{\text{éq}}/C^\circ} \quad (2.8)$$

On dit arbitrairement que la réaction est totale si $K^\circ \gg 1 \times 10^3$. Interprétons ce critère dans le cas de l'équilibre d'un acide dans l'eau. Supposons que l'on ajoute de l'acide dans de l'eau distillée. Les concentrations à l'équilibre sont données par la constante d'acidité.

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}C^\circ} \quad (2.9)$$

La réaction étant $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ on sait que $[A^-] = [H_3O^+]$ en négligeant aisément les $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ présents au départ.

Si $K_a > 10^3$ alors $[A^-]^2 \gg [AH]C^\circ$. Attention, cela dépend des coefficients stoechiométriques. Il faut donc déterminer K° .

Détermination du K_a de l'acide éthanöïque



Manip de la dilution d'Oswald, leçon optimisation de synthèse

2.3 Sens d'évolution

On peut toujours calculer le quotient réactionnel d'un système. S'il est inférieur à la constante d'équilibre alors on sait que le système que le système va augmenter son quotient réactionnel. Cela correspond à aller dans le sens direct de la réaction. Si $Q_r > K$ alors le système évolue dans le sens indirect

Attention : spontané ne veut pas dire rapide ! Un clou rouille dans l'eau mais lentement par exemple.

3 Application : La pile électrochimique

3.1 Pile Daniell



Pile Daniell

 Cauchau redox

On a préparé la pile *sans relier les lames et sans pont salin*. On décrit les éléments et on les schématise au tableau. On précise le couple du Zinc et on dit qu'il a le même rôle que le fer lors de l'expérience introductive.

On veut mettre les réactifs en contact, on relie les deux béchers par un fil conducteur reliés au multimètre en mode ampèremètre : il n'y a pas de courant.

En fait il faut fermer le circuit ! On ajoute un point salin contenant des ions mobiles qui permet la circulation des charges. Cette fois on mesure un courant !

↓ Précisons les constituants fondamentaux d'une pile électrochimique.

3.2 Définitions des constituants d'une pile

Présentation de Pauline

Les définitions ont été projetées sauf celle de la cathode et de l'anode.

Une *pile* est un dispositif chimique permettant de fournir de l'énergie électrique à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux *demi-piles* (les entourer) contenant chacune un couple oxydant-réducteur (les rappeler). Ces demi-piles sont reliées par un *pont salin* permettant de fermer le circuit et d'assurer l'électroneutralité des solutions.

On appelle *électrode* un système de deux phases conductrices en contact où peut se dérouler un transfert de charge. On distingue deux types d'électrodes : la cathode et l'anode.

La *cathode* est l'électrode où a lieu une réduction. C'est donc la demi-pile faisant intervenir le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$. L'*anode* est l'électrode où a lieu l'oxydation. C'est donc la demi-pile faisant intervenir le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$.

On peut alors dessiner le sens de parcours des électrons et du courant, puis donner la polarité des électrodes (cathode +, électrode -). On termine par le sens de circulation des ions du pont salin.

Qui dit passage de courant, dit différence de potentiel : on peut la mesurer au voltmètre.

On définit la *force électromotrice* e de la pile comme sa tension à vide ($i = 0$). Alors $e = E_c - E_a$ les potentiels de la cathode et de l'anode. Il va falloir définir ces potentiels.

Lorsque la pile est déchargée, $i = 0$ et $e = 0$

Les équations de la pile Daniell sont



La réaction est spontanée, comment le quantifier ?

3.3 Capacité d'une pile

On calcule le quotient réactionnel à l'état initial sachant que les deux concentrations sont initialement égales :

$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1 \quad (3.4)$$

On doit comparer ça à la constante de réaction $K^\circ(T)$, à $T = 298 \text{ K}$, on donne la constante de réaction

$$K^\circ(T) = 1.7 \times 10^{37} \gg 10^3 \quad (3.5)$$

La réaction est totale, à la fin il ne restera plus d'ions cuivre(II). On peut alors calculer la capacité de la pile q , c'est la quantité d'électricité (charge) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement et son équilibre chimique.

Ici on a $q = 2Fx_{\text{max}}$. On fait un tableau d'avancement, on observe que Cu^{2+} est le réactif limitant. En prenant $c = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $V = 200 \text{ mL}$ on obtient

$$q = 2FcV = 3860 \text{ C} = 1.07 \text{ A h} \quad (3.6)$$

La capacité d'une pile AAA est $q = 1250 \text{ mA h}$

Pour les questions

Une pile AAA est une pile alcaline, l'électrolyte est un élément alcalin. Les modèles les plus courants, sont $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ ou $\text{Li} - \text{MnO}_2$. La pile $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ est appelée « pile alcaline » tout court. Ces deux modèles ont remplacé la pile Leclanché dans l'usage domestique.

Conclusion

On a vu dans cette leçon que l'on peut classer les réactions en deux grandes familles, les totales et les non-totales. L'équilibre final est un équilibre dynamique à l'échelle microscopique. Pour pouvoir prédire le sens d'évolution spontané d'une réaction chimique on doit utiliser le quotient réactionnel que l'on compare à la constante d'équilibre de la réaction. Une pile repose sur une réaction totale, on peut en déduire la capacité.

Une pile usagée n'est pas vide, elle contient des métaux lourds c'est pour cela qu'il ne faut pas jeter les piles à la poubelle.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-