

LC7 - EVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : Tle STL SPCL

Bibliographie

- ✚ https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/4602/mod_resource/content/0/CH%2014%20Synth%C3%A8se%20.pdf, Monsieur de Mtp →
- ✚ <http://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/01.equilibre-1.pdf> →
- ✚ <https://vcorbex.pagesperso-orange.fr/terminale/chimie/TP/TP8.pdf> → Ques idées d'expériences
- ✚ <https://p8.storage.canalblog.com/84/07/1380439/109994361.pdf> → Cours sur la solubilité avec Ks et Qr
- ✚ http://blog.ac-versailles.fr/stl/public/Cours_CBSV_Terminal/Theme_2_-_Thermodynamique/Chapitre_1_-_Utilisation_des_voies_metaboliques/Chapitre_1-3_Eleve_-_Etat_d_equilibre.pdf → Cours plutôt bien structuré avec notamment l'estérification.
- ✚ *Physique Chimie Tle*, Belin → Nouveau programme

Prérequis

- Dérivées

Expériences

- ☞ Mesures de pH diverses
- ☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Évolution vers un état d'équilibre	2
1.1	État final d'une transformation	2
1.2	Quotient de réaction et constante d'équilibre	2
1.3	Évolution spontanée d'un système chimique hors équilibre	3
2	Évolution spontanée d'une réaction acido-basique	4
2.1	Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique	4
2.2	Dilution d'une solution d'acide faible : perturbation d'un équilibre	5
3	Évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction	6
3.1	Détermination de la constante d'équilibre	7
3.2	Détermination du sens d'évolution	7

Introduction



Dissolution du sel dans l'eau

On dissout différentes masses de sel dans l'eau et on mesure la conductivité de la solution. À partir d'une certaine masse dissoute la conductivité ne varie plus.

Le système semble avoir atteint un état final, indépendant de la masse ajoutée. Essayons de déterminer cet état final et sous quelles conditions le système peut-il l'atteindre ou non.

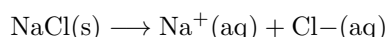
1 Évolution vers un état d'équilibre

1.1 État final d'une transformation

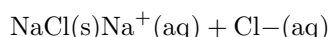
Belin p160

Une transformation chimique peut s'arrêter parce que le réactif limitant est entièrement consommé, mais certaines transformations s'arrêtent alors que le réactif limitant est encore dans le milieu réactionnel.

Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique est entièrement consommé, la réaction est dite totale et est symbolisée par une simple flèche $\longrightarrow$ dans l'équation de la réaction qui la modélise. L'avancement finale est égal à l'avancement maximal : $x_{\max} = x_f$ (en pratique on considère que la réaction est totale si $x_f > 0,99x_{\max}$). À l'état final, le système chimique contient le réactif en excès et les produits de la transformation. C'est le cas de la dissolution d'une petite quantité de sel dans l'eau : on voit que le solide est absent. La réaction de dissolution est alors totale et s'écrit :



Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique n'est pas entièrement consommé, la transformation est limitée ou non totale et $x_f < x_{\max}$. À l'état final, le système chimique contient tous les produits et tous les réactifs de la réaction. Pour symboliser qu'une réaction est non totale, on utilise le symbole de la double flèche entre les réactifs et les produits dans l'équation de la réaction modélisant la transformation. C'est le cas de la dissolution d'une grande quantité de sel dans l'eau : à l'état final le solide est présent et la mesure de conductivité nous montre que les ions sont présents aussi puisqu'elle a augmenté par rapport à la conductivité de l'eau distillée. La dissolution s'écrit alors :



Dans l'état final d'une transformation non totale (limitée), le système chimique n'évolue plus au niveau macroscopique. Tous les réactifs et les produits coexistent dans l'état final avec des quantités de matière qui n'évoluent plus, on dit que le système est dans un état d'équilibre ($x_f = x_{\text{eq}}$).

Au niveau microscopique, le système chimique est le siège de deux réactions opposées. Les réactifs réagissent dans le sens direct pour former les produits et les produits réagissent pour former les réactifs, on dit qu'il se crée un équilibre dynamique au niveau microscopique.

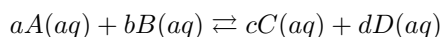
Exemple La synthèse de l'ammoniac est une transformation non totale modélisée par la réaction dont l'équation est : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Dans l'état d'équilibre, il se produit les deux réactions opposées : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ (sens direct) $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ (sens indirect ou inverse)

1.2 Quotient de réaction et constante d'équilibre

Belin p161

pk pas la démarche d'isabelle pour amener K.

Définition On considère le cas d'un système chimique susceptible de subir une transformation chimique en solution aqueuse modélisée par la réaction dont l'équation chimique est :

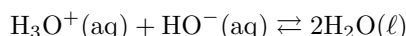


a, b, c et d sont les nombres stœchiométriques des réactifs A et B et des produits C et D. Dans un état donné du système chimique, le quotient de réaction Q_r est un nombre sans unité défini par :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Dans cette expression, les concentrations en quantité de matière notées $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ des espèces sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cas particuliers : Si le solvant ou un solide intervient dans l'équation de la réaction, sa contribution est remplacée par le chiffre 1 dans l'expression du quotient de réaction. Exemple : pour la transformation chimique entre les ions oxonium et hydroxyde modélisée par la réaction d'équation :

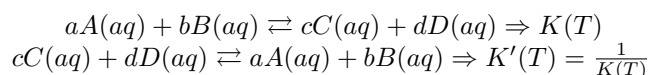


Le quotient de réaction est :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}$$

Quotient de réaction et état d'équilibre Lorsqu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre, le quotient de réaction atteint une valeur constante qui ne dépend que de la température T mais qui est indépendante de la composition initiale du système chimique.

La valeur du quotient de réaction à l'équilibre est appelée constante d'équilibre et est notée $K(T)$ car elle dépend uniquement de la température : $Q_{r, \text{eq}} = K(T)$. Les constantes d'équilibre $K(T)$ et $K'(T)$ associées à deux réactions inverses, sont inverses l'une de l'autre :



Exemple : La constante d'équilibre associée à la dissolution du sel dans l'eau vaut 37 à 25°C. Si le système atteint un état final d'équilibre, c'est à dire si le solide est présent à l'état final, alors on peut calculer les concentrations des ions en solution :

$$K^\circ = Q_{r, \text{eq}} = [\text{Na}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = C^2$$

D'où $C = \sqrt{37} = 6 \text{ mol/L}$

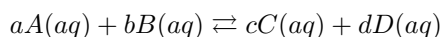
Vérifions expérimentalement cette valeur par conductimétrie

Expérimentalement on constate que cet état d'équilibre n'existe pas toujours. Comment prévoir quel sera l'état final du système ?

1.3 Évolution spontanée d'un système chimique hors équilibre

Critère d'évolution spontanée L'évolution d'un système chimique est spontanée si le système évolue de l'état initial vers l'état final sans intervention extérieure.

Soit une transformation chimique modélisée par la réaction de constante d'équilibre $K(T)$ et d'équation :



On peut prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique en comparant le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre $K(T)$ (doc. 4). Si $Q_{r,i} < K(T)$, le système évolue dans le sens direct de l'équation. Les espèces A et B sont consommées et les espèces C et D se forment. Le quotient de réaction augmentera jusqu'à atteindre la valeur de $K(T)$. Si $Q_{r,i} = K(T)$, le système chimique est à l'équilibre chimique et n'évolue pas. Si $Q_{r,i} > K(T)$, le système évolue dans le sens indirect de l'équation. Les espèces C et D sont consommées et les espèces A et B se forment. Le quotient de réaction diminuera jusqu'à atteindre la valeur de $K(T)$.

Exemple : Nous avons calculé quelle doit être la concentration des ions en solution pour que le système soit à l'équilibre. Pourtant on n'introduit pas exactement la quantité de solide correspondant dans notre expérience : que se passe-t-il si la quantité de solide est insuffisante pour que la concentration des ions en solution permette d'atteindre l'équilibre ou, au contraire, si la dissolution totale entraînerait des concentrations supérieures ?



Mesure de la conductivité des différentes solutions



Loi de Kohlrausch pour remonter aux différentes concentrations. À un moment la conductivité devient constante, la comparer à la concentration calculée précédemment.

À l'état initial, les ions sont absents de la solution : $Q_r < K$ donc le système évolue dans le sens direct de la réaction c'est à dire la dissolution.

- Si la quantité de solide apportée est insuffisante, Q_r ne peut pas atteindre K . Comme $Q_r < K$, la réaction a lieu dans le sens direct jusqu'à la disparition du solide. La réaction est totale. Plus on rajoute de solide, plus la concentration des ions augmente et donc plus la conductivité augmente
- Si la quantité de solide apportée est suffisante, il peut atteindre l'état d'équilibre $Q_r = K$. La réaction est non-totale. Si on continue à rajouter du solide, il ne se dissout plus, la conductivité est constante.

Pour un solide on définit la **solubilité** : Quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution (mol/L ou g/L). On peut donc prévoir l'évolution du système selon la quantité de solide apportée à la solution : si elle est inférieure à sa solubilité, la dissolution est totale. Si elle est supérieure à sa solubilité, le solide n'est pas totalement dissous et les concentrations des ions sont fixées par la constante d'équilibre.

↓ *Ça ne se limite pas à la solubilité*

2 Évolution spontanée d'une réaction acido-basique

Comme nous l'avons déjà évoqué l'année dernière, les réactions acido-basiques ne sont pas nécessairement totales. Dans la plupart des cas, comme dans le cas des solutions saturées on atteint un état d'équilibre que l'on peut décrire avec les mêmes outils que précédemment.

2.1 Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

Le caractère d'un acide se définit par sa réaction de dissociation avec l'eau. Par exemple dans le cas de l'acide éthanoïque (ou acétique) on a :



Dans le cas d'un acide fort cette réaction est totale mais dans le cas d'un acide faible non, on atteint un état d'équilibre en solution : la base et l'acide conjugués du couple sont tous les deux présents. Cet équilibre est à nouveau décrit par un quotient réactionnel et une constante de réaction appelée ici **constante d'acidité** et notée K_A . Dans le cas de la dissociation de l'acide éthanoïque on a :

$$K_{A, \text{AcOH}/\text{AcO}^-} = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}]} \quad (2)$$

Ces constantes d'acidité sont tabulées pour la plupart des couples acido-basiques et permettent ainsi de calculer les constantes de réaction associées à une réaction acido-basique quelconque et donc d'en déduire son sens d'évolution spontané.

Prenons un exemple concret. Considérons la réaction entre l'ammoniac (base) et l'acide éthanoïque (acide) :



Par définition, la constante d'équilibre associée est :

$$K^\circ = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{AcO}^-]}{[\text{NH}_3][\text{AcOH}]} \quad (4)$$

si l'on multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]$ on a :

$$K^\circ = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{NH}_3][\text{AcOH}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A,\text{AcOH}/\text{AcO}^-}}{K_{A,\text{NH}_4^+/\text{NH}_3}} \quad (5)$$

Dans les tables, les constantes d'acidité sont souvent données sous forme de leur cologarithme : $pK_A = -\log K_A$. Pour l'acide éthanoïque on trouve 4,76 et pour l'ammoniac on a 9,23. On a donc :

$$K^\circ = 10^{-4,76+9,23} = 10^{4,47} \quad (6)$$

Cette constante est relativement grande mais cela ne suffit pas à déterminer le sens spontané de réaction, il faut comparer cette valeur à un quotient réactionnel ! Supposons que j'introduise dans un bécher 1 mol d'acide éthanoate, 0,2 mol d'ions éthanoïque, 1 mol d'ammoniac et 0,5 mol d'ions ammonium. Comment prévoir le sens spontané de la réaction ? Calculons le quotient réactionnel associé à l'état initial :

$$Q = \frac{0,5 \times 0,2}{1 \times 1} = 10 \quad (7)$$

On a donc $Q < K$, le quotient réactionnel va évoluer vers la constante d'équilibre en augmentant : le sens spontané de la réaction est le sens direct, on forme des ions ammonium et des ions éthanoate.

Si maintenant on considère les mêmes quantités de matière mais l'on remplace le couple acide acétique/ion éthanoate avec $pK_A = 4,76$ par le couple phénol/ion phénolate avec $pK_A = 9,95$, la constante d'équilibre associée à la réaction devient :

$$K^\circ = 10^{-9,95+9,23} = 10^{-0,72} \quad (8)$$

Le quotient réactionnel est alors cette fois supérieur à Q . La réaction a donc lieu spontanément dans le sens indirect : de l'ammoniac et du phénol sont formés. Suivant le pK_A de l'acide considéré, le sens spontané de réaction change pour des mêmes conditions initiales. La réaction d'un acide avec une base est d'autant plus favorisée que cet acide possède un grand K_A et donc un faible pK_A . En ça, on comprend que la constante d'acidité d'un acide reflète sa force.

2.2 Dilution d'une solution d'acide faible : perturbation d'un équilibre

Nous avons vu précédemment comment prévoir le sens spontané d'une réaction en comparant un quotient réactionnel initial à la constante d'équilibre, mais comment prévoir l'évolution d'un système initialement à l'équilibre lorsqu'on le perturbe ? En fait le raisonnement est exactement le même, on prend simplement comme nouvel état initial le système juste après la perturbation.

Prenons l'exemple d'une solution d'acide éthanoïque (acide faible). La constante d'équilibre associée est K_A et son quotient réactionnel est :

$$Q = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}]C_0} = \frac{1}{V} \frac{n(\text{AcO}^-)n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{AcOH})C_0} \quad (9)$$

à l'équilibre on a $Q = K$ **axe au tableau**. Perturbons maintenant cet équilibre en diluant la solution. Comment on le voit dans l'expression du quotient réactionnel, celui-ci est inversement proportionnel au volume total de la solution et donc en diluant la solution on diminue le quotient réactionnel. On se retrouve alors avec un nouveau quotient réactionnel $Q' < K$ après dilution **axe**. D'après ce que nous avons vu précédemment, le système va donc évoluer dans le sens direct de la réaction de telle sorte à ce que l'on retrouve $Q' = K$ **axe** : on va donc dissocier d'autant plus d'acide éthanoïque. Cet effet est généralisable : en solution, un acide faible est d'autant plus dissocié qu'il est dilué. On appelle ça la loi de dilution d'Ostwald.

Pour quantifier cet effet de la dilution, on introduit le coefficient de dissociation qui correspond à la proportion d'acide faible dissocié en solution. Si j'introduis initialement dans mon bécher d'eau n_0 moles d'acide éthanoïque et que l'on note x l'avancement de la réaction à l'équilibre alors on a par définition :

$$\alpha = \frac{x}{n_0} \quad (10)$$

On peut alors établir le tableau de l'avancement de la réaction en fonction de ce coefficient de dissociation et on a alors à l'équilibre :

$$Q = \frac{n_0}{VC^0} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K_A \quad (11)$$

si l'on pose $R = \frac{1-\alpha}{\alpha^2}$ on a alors :

$$pR = pC_0 - pK_A \quad (12)$$

avec $pX = -\log X$. R étant une fonction décroissante de α , pR est une fonction croissante de α . pC_0 étant une fonction décroissante de C_0 , et pR étant, d'après cette expression une fonction croissante de pC_0 , on retrouve bien le fait que α est une fonction décroissante de c_0 : l'acide est d'autant plus dissocié qu'il est dilué.

On se propose de vérifier cette loi expérimentalement par conductimétrie. Dans l'approximation de solutions faiblement concentrées on peut utiliser la loi de Kohlrausch pour relier la conductivité de la solution au coefficient de dissociation à l'équilibre :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_i c_i \lambda_i^\circ \\ &= [\text{AcO}^-] \lambda^\circ (\text{AcO}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda^\circ (\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= \alpha [\text{AcOH}]_0 (\lambda^\circ (\text{AcO}^-) + \lambda^\circ (\text{H}_3\text{O}^+)) \end{aligned} \quad (13)$$



Modification de la constante de réaction par dilution équilibre acido-basique de l'acide éthanoïque.

☞ Cachau p141

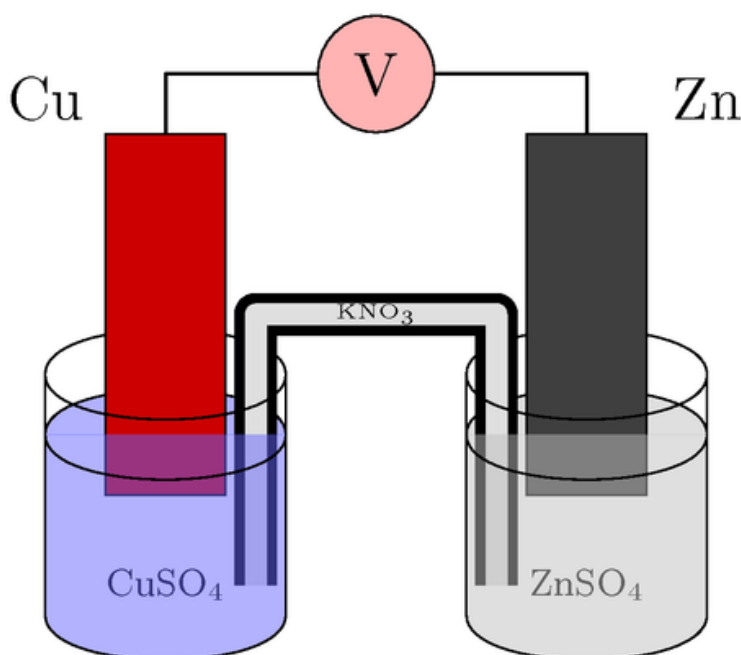
⊖

Rien de très spécial, on trace et on compare le pKA avec l'ordonnée à l'origine.

↓ *Un autre domaine de la chimie où l'on peut appliquer ces notions est l'électrochimie, avec notamment les piles !*

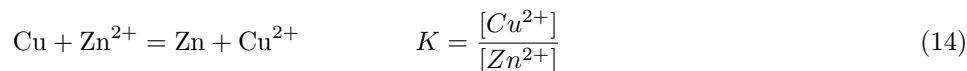
3 Évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

Reprenons l'exemple de la pile Daniell que vous connaissez déjà :



Cette pile est formée de deux demi-piles : une demi-pile contenant une électrode de cuivre trempant dans une solution d'ions cuivre II et une autre demi-pile contenant une électrode de zinc trempant dans une solution d'ions zinc II. Ces deux demi-piles sont reliées par un pont salin d'une part et par un fil métallique d'autre part pour pouvoir assurer la conduction du courant dans le circuit.

On sait que la réaction globale qui a lieu peut s'écrire sous la forme :



Mais dans quel sens se fait-elle ? A-t-on oxydation du cuivre ou oxydation du zinc lorsque la pile débite ?

3.1 Détermination de la constante d'équilibre

Pour répondre à cette question, nous allons réutiliser encore une fois les outils introduits. Pour déterminer le sens spontané d'évolution d'un système, on doit comparer le quotient réactionnel à la constante d'équilibre. Mais si la constante de réaction d'une réaction acido-basique se calcule à l'aide des constantes d'acidité des différents couples, comment calcule-t-on la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction ? Voyons cela.

Lors de la réaction, les deux électrodes sont à des potentiels déduits de l'équations de Nernst. Pour l'électrode de cuivre on a :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{Fn} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \quad (15)$$

et pour l'électrode de zinc on a :

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{Fn} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} \quad (16)$$

Sous l'effet de cette différence de potentiel, du courant circule dans la pile et les réactifs sont consommés jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Les électrodes de cuivre et de zinc sont alors au même potentiel et plus aucun courant ne circule. La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \quad (17)$$

Réarranger l'expression pour faire apparaître K. On en déduit donc une expression de la constante de réaction en fonction des potentiels standards associés aux deux couples rédox. Dans le cas de la pile Daniell, si on prend le sens d'écriture précédemment choisi on a **Faire AN**.

↓ *Maintenant que l'on a la constante d'équilibre, il ne reste plus qu'à déterminer notre quotient réactionnel*

3.2 Détermination du sens d'évolution

Le quotient réactionnel associé à la réaction de la pile est :

$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{[\text{Zn}^{2+}]_0} \quad (18)$$

Faire l'application numérique dans notre cas expérimental. On a donc ici $Q > K$, le sens spontané d'évolution est le sens indirect. Quand la pile débite on a donc oxydation du zinc en ions zinc II et réduction des ions cuivre II en cuivre solide. Ainsi, les électrons vont de l'électrode de zinc à l'électrode de cuivre : le courant est positif dans le sens Cu-Zn. Vérifions cette prédiction expérimentalement.



Vérification du sens du courant

