

EVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYS. CHIM.

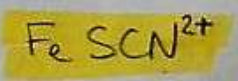
Intro

→ $Fe^{3+} + SCN^{-}$

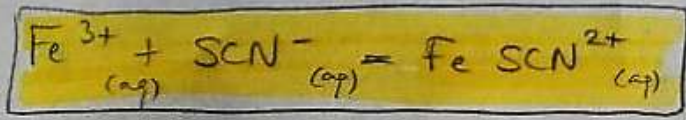
chlorure de fer III $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} M$
 C_1 idem KSCN
 10 mL 10 mL

+ 30 mL eau distillée + acide 1M

→ Les deux ions réagissent ensemble pour former l'espèce ionique



qui a une couleur rouge sang, selon la réaction



- On sépare le bécher en trois:
 - 10 mL dans bécher 1
 - 10 mL dans bécher 2
 - les 30 mL restants dans le bécher d'origine (pour comparer la couleur)
- [ajouts solides pour éviter dilution]

- Dans le bécher 1, j'ajoute du Fe^{3+} : le rouge foncé c'est qu'il restait des ions SCN^{-} non consommés dans cette solution.
- Dans le bécher 2, j'ajoute des ions SCN^{-} : le rouge foncé aussi! C'est qu'il restait aussi des ions Fe^{3+} dans la solution.
- S'il restait les deux ions en solution, pourquoi est-ce que le produit n'a pas continué à se former jusqu'à épuisement des réactifs? Et pourquoi il a fallu attendre que je rajoute de l'un ou de l'autre pour que la réaction continue? Pourquoi la réaction s'est-elle arrêtée?

Qu'est-ce qui gouverne l'évolution spontanée d'une réaction?

(pas clair pour le moment)

pas sûr ça peut brouiller l'aspect dynamique

Certaines réactions s'arrêtent alors qu'il reste des quantités appréciables de tous les réactifs dans le milieu réactionnel système

Un état d'équilibre est atteint, c'est ce qu'on va tâcher de définir dans cette première partie

Cette notion s'oppose à celle de réaction totale

I - Réaction équilibrée



1) Avancement maximal

Acide acétique avec l'eau (en concentration).

État	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Initial	$c_i = 1 \text{ mol/L}$	/	0
En cours	$c_i - x$	/	x
Final	$c_i - x_f$	/	x_f

en couleur

Si la réaction était totale, l'acide acétique serait le réactif limitant on aurait

$$x_f = x_{\text{max}} = c_i = 1 \text{ mol/L}$$

donc le pH de la solution serait

$$\text{pH}_{\text{(totale)}} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_i}\right) = 0$$

[avoir déjà les électrodes dans le bécher, et simplement montrer le pH obtenu à la Flexiam]

pourtant $\text{pH}_{\text{exp}} = 4 - 5 !!$ (noter la vraie valeur)

ici, l'avancement final est donc différent de l'avancement maximal.

On peut définir le

TAUX D'AVANCEMENT FINAL

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \quad [\text{sans unités}]$$

qui vaut 1 lorsque la transformation est totale

et compris entre 0 et 1 sinon.

Pour une réaction totale, on a donc $\tau = 1$, ce qui signifie qu'il y a transformation complète d'au moins un des réactifs, puisque l'avancement maximal est alors atteint.

2) Caractéristiques d'une réaction équilibrée.

Au contraire, pour une réaction équilibrée:

- Il y a coexistence de tous les produits et réactifs en quantités non-négligeables à l'état final.
- ce qui empêche la transformation totale, c'est que
- La réaction se déroule dans les deux sens des réactifs vers les produits et des produits vers les réactifs!

Qu'est ce qu'on appelle le Modèle de l'équilibre dynamique

DIAPÔ

pas de changement du point de vue macroscopique (les quantités globales des espèces dans le milieu ne changent pas).

du point de vue micro, les deux réactions se produisent simultanément, en permanence (et à la même vitesse) → (tempers?)

⚠ Ce n'est pas une question cinétique!!

l'Ea est la norme

[petite animation si possible, mais pour l'instant pas convaincant] → l'avoir déjà lancée.

Image de Sadeh on peut imaginer un équilibriste qui tient un manche à balai sur le bout de son nez. Pour maintenir l'équilibre, cela demande sans cesse de petits mouvements de gauche à droite. Même si, de l'extérieur, on a l'impression qu'il ne bouge pas. Ici, des réactions inverses qui se produisent sans arrêt permettent d'avoir un équilibre global.

(ou transactions financières dans les deux sens sans arrêt)

so peut être bien en orga ou pour déplacement d'équilibre: échange 100 € tous les jours, mais si j'achète une tôle alors je pour pas lui rendre 0,6 : π ~ 10^-11

Mais alors, comment on connaît l'état final d'une réaction équilibrée?

II - Évolution spontanée.

- On va définir une grandeur qui va nous permettre de savoir où on en est dans la réaction, qui s'appelle le 1) Q_r et K

QUOTIENT RÉACTIONNEL

Pour une réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ en solution

$$Q_r = \prod_{i \neq \text{solvant}} \frac{[A_i]}{C^\circ} \nu_i$$

[adimensionné]

où $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

⚠ on ne prend pas en compte le solvant

• Décortiquons un peu cette expression.

$[A_i]$: concentration de l'espèce A_i .

C° : c'est ce qu'on appelle une concentration standard, elle est là pour que quotient réactionnel soit une grandeur effectivement adimensionnée.

- Appliquons-le à l'exemple de la réaction de l'acac pour le rendre moins austère: en cours de réaction, [remettre le diapo]

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C^\circ} = \frac{x^2}{(1-x)}$$

EVOL Pour savoir où on en est dans la réaction, il faut pouvoir comparer ce quotient à une **CONSTANTE de la réaction**, qui **NE DÉPEND PAS DES CONDITIONS INITIALES**

C'est une autre grandeur, qui est propre à la réaction. Elle est tabulée.

Elle donne la valeur que prend Q_r lorsque l'équilibre est atteint.

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE d'une réaction

$$K(T) = Q_r, \text{ équilibre}$$

↑
(à rajouter après.)

C'est une donnée expérimentale à chaque fois qu'on a fait cette réaction, l'équilibre a été atteint pour cette même valeur de Q_r , quelles que soient les proportions des réactifs introduits. C'est pour cela qu'on parle de constante de réaction.

Insister: Il ne faut pas confondre ces deux grandeurs! Le quotient réactionnel décrit l'état du système à un instant donné, c'est une grandeur qu'on calcule à partir des concentrations de chaque espèce à cet instant-là.

La constante de réaction, en revanche, est une valeur: par exemple, pour la réaction de l'acac, elle vaut, à 25°C:

$$K(25^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

→ sur **DIAPO**

Avec ces deux grandeurs, on a un critère d'évolution

2) Critère d'évolution

pour la réaction.

→ cad vers l'équilibre.

DIAPO

Un système chimique évolue spontanément de sorte à rapprocher la valeur de Q_r de $K(T)$.

sens direct sens indirect

NB Par "spontanément", ici, il faut entendre sans intervention extérieure, sans modification du milieu réactionnel = on laisse le bécher réagir tout seul à partir de conditions initiales, sans lui ajouter ou lui retirer quoi que ce soit; sinon, ça définit de nouvelles conditions initiales.

Le calcul de Q_r dans l'état initial nous permet alors de déterminer le sens d'évolution spontané de la réaction.

Exemple $Q_r^{(\text{initial})} = \frac{0}{c_i} = 0 < K(25^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

La réaction se produit majoritairement dans le sens direct jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

La constante d'équilibre nous permet de calculer l'avancement final de la réaction, et donc de trouver le pH à l'équilibre.

$$Q_r(\text{équilibre}) = \frac{x_f^2}{c_i - x_f} = K(25^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\left(\begin{aligned} x_f^2 + (1,8 \cdot 10^{-5}) x_f - 1,8 \cdot 10^{-5} c_i &= 0 \\ \Delta &= (1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times (1,8 \cdot 10^{-5}) \\ \Delta &= 7,2 \cdot 10^{-5} \\ x_f &= \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{\Delta}}{2} \end{aligned} \right)$$

$$\rightarrow \boxed{x_f = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$\text{soit } \boxed{\text{pH} = 2,37}$$

Conclusion

• Les grandeurs introduites au cours de cette leçon nous ont permis de déterminer l'état final d'une réaction équilibrée, ainsi que le sens d'évolution d'une réaction.

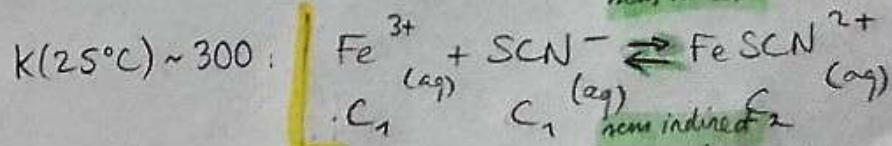
• On a introduit des notions thermodynamiques centrales en chimie, sur l'exemple d'une réaction acide-base, mais ça concerne tout type de réaction.

• En particulier, appliquées aux réactions redox, elles nous permettront de comprendre le fonctionnement d'une pile électrochimique et de prévoir le sens du courant à ses bornes; autrement dit, de savoir comment recupérer de l'énergie d'un système chimique.

Exemple ultime d'évolution

Reprenons la réaction du fer (III) avec le thiocyanate.

dans un coin
NE PAS EFFACER



Prenons deux conditions initiales différentes:

a) $\underline{Q_r^{(ia)} < K}$

Par exemple

$$\left\{ \begin{aligned} c_{1a} &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ c_{2a} &= 0 \end{aligned} \right.$$

$$Q_r^{(ia)} = 0 < K \sim 300$$

Le système va évoluer dans le sens direct jusqu'à ce qu'on ait

$$\left\{ \begin{aligned} c'_{1a} &= c_{1a} - x_{\text{ég}}^{(a)} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ c'_{2a} &= x_{\text{ég}}^{(a)} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned} \right.$$

b) $\underline{Q_r^{(ib)} > K}$

$$\left\{ \begin{aligned} c_{1b} &= c_{1a} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ c_{2b} &= 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned} \right.$$

$$Q_r^{(ib)} = \frac{c_{2b}}{c_{1b}^2} = 512 > K$$

Le système va cette fois-ci évoluer dans le sens indirect, et on aura dans l'état final:

$$\left\{ \begin{aligned} c_{1b}' &= 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ c_{2b}' &= 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned} \right.$$

(avancement négatif)

ÉVOL 6
NB

La valeur qu'atteint le quotient de réaction à l'état final (l'état d'équilibre) est K dans les deux situations!

Le système chimique réagit de sorte à ce que $Q_n \rightarrow K$

⇒ Une même réaction, selon les conditions initiales, peut se produire dans le sens direct ou dans le sens indirect

On peut vérifier les concentrations finales par absorbance (mais mieux vaut utiliser des concentrations de l'ordre de 10^{-5} pour ne pas saturer le spectro... + éventuelle difficulté à se procurer une solution de $(\text{FeSCN})^{2+}$)

Pistes pour variantes pég j'a la flemme de tryhard

Intro alternative

- Présenter un indicateur coloré qui vire en milieu acide :

BBT

$\text{p}K_a$
6,8

⇒ **hélianthine** 3,39

Forme acide : IndH

Forme basique : Ind^-

→ avoir fait les deux spectres en préparation.

- Pour une solution dans la zone de virage de l'indicateur, on a coexistence des deux formes

→ faire l'acquisition en live.

Pourtant (on regarde au pH-mètre ou au papier pH), on est encore en milieu acide! Il y a encore des ions H^+ dans le milieu.

→ Pourquoi est-ce que la totalité des Ind^- ne réagit pas avec les ions H^+ restants?

La réaction $\text{Ind}^- + \text{H}^+ = \text{IndH}$ est dite équilibrée.

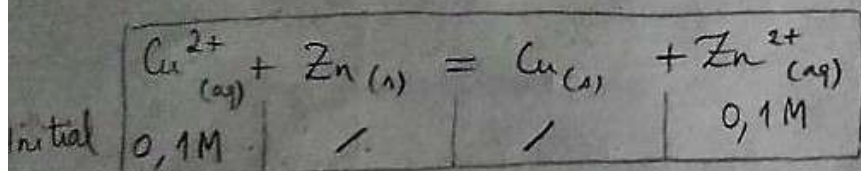
[Pour l'hélianthine: $K = K_a^{-1} = 10^{3,39} = 2,45 \cdot 10^3$]

III - Application à l'oxydo-réduction.

→ ressource eduscol + schéma pile Daniell.

Principe de fonctionnement d'une pile.

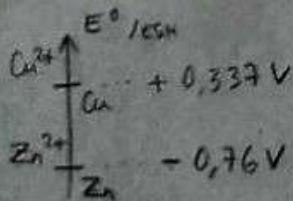
- Tant que le système n'est pas fermé, il s'agit d'un système chimique hors-équilibre.
- Refermer la pile, c'est permettre à la réaction de se faire.
- Le travail électrique récupéré vient de la separation des deux béchers.



$$Q_{n,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1 \ll K(25^\circ\text{C}) = 8 \cdot 10^{36}$$

→ La réaction se produit dans le sens direct.

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -RT \ln K^0 \\ &= -nF \Delta E^0 \end{aligned}$$



Nernst: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{a(\text{Zn}_{(s)})} \right)$

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{a(\text{Cu}_{(s)})} \right)$

⇒ $\Delta E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right) = \Delta E^0$