

LC7 Evolution spontanée d'un système chimique

Mathieu BERDOUS & Vincent FOREST

03/12/2021

Niveau : Terminale générale, enseignement de spécialité

Prérequis

- Transformation totale, non totale, avancement final/maximal, réactif limitant.
- Cinétique : vitesse de disparition, d'apparition.
- Spectroscopie UV-Visible, Loi de Beer-Lambert.
- Incertitudes.

Expériences

- ☞ Approche qualitative de l'équilibre chimique : équilibre entre le complexe $FeSCN^{2+}$ et les ions Fe^{3+}/SCN^{-} .
- ☞ Non-influence des conditions initiales sur Q_r : spectroscopie visible pour déterminer le coeff de la réaction précédente pour diverses conditions initiales.

Table des matières

1	Transformation non totale, équilibre chimique	3
1.1	Notion d'équilibre chimique	3
1.2	Quotient de réaction Q_r	4
2	Prévision du sens d'évolution spontané d'un système	5
2.1	(Non)-Influence de la composition initiale du système sur le quotient de réaction final	5
2.2	Constante d'équilibre	5
2.3	Détermination de l'état final pour une transformation non totale	5
3	Questions	6
3.1	Commentaires	8

Bulletin officiel

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.

© Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse > www.education.gouv.fr



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.	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.	<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 .	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.	<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.	Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.
Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes.	Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.
Usure d'une pile, capacité électrique 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.

Introduction

Intro pédagogique : Présentation et justification des pré requis. Positionnement de la leçon dans l'année : plutôt dans le premier tiers de l'année (après la cinétique), mais avant l'oxydoréduction (qui est la suite logique via les applications de l'évolution spontanée des systèmes aux piles) et les acides/bases (pour avoir la notion de constante d'équilibre avant de parler des K_a/K_e). Difficultés potentielles pour les élèves : la notion d'équilibre dynamique (rencontrée pour la première fois) la distinction entre quotient réactionnel et constante d'équilibre.

Bref rappel (sur slides) pour mise en contexte :

Réaction totale : réaction dont l'avancement final est égal à l'avancement maximal.

Réaction non totale : réaction dont l'avancement final est inférieur à l'avancement initial.

Jusqu'à présent, on ne s'est pas intéressé au fait de savoir pourquoi une réaction pouvait être le siège d'une transformation non totale. Comment caractériser de telles réactions ?

1 Transformation non totale, équilibre chimique

1.1 Notion d'équilibre chimique

On commence par mettre en évidence que des réactions peuvent être non totales.

Expérience

Référence : Ressource éducol : Modéliser l'équilibre chimique et prévoir l'évolution d'un système chimique.

Matériel, description :

Expérience mettant en avant le fait qu'il puisse y avoir coexistence réactifs/produits en fin d'une réaction. On étudie la réaction de complexation : $Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}$. On dispose 3 béchers : un contenant uniquement des Fe^{3+} (incolore), un contenant uniquement des SCN^- (incolore) et un dernier dans lequel on a fait réagir les deux ions précédents pour former le complexe (brun-orangé, sert de témoin). On ajoute du chlorure de fer dans le becher 2 /du thycyanate de potassium dans le becher 1 jusqu'à ce que la coloration devienne identique au témoins : on forme bien le complexe. On continue l'opération précédente : les deux béchers deviennent de plus en plus foncés : on continue de former le complexe alors qu'on ajoute qu'un seul réactif dans chaque bécher. Ceci montre que les réactifs coexistent avec le complexe et que la réaction du bécher témoin ne s'est pas arrêtée à cause d'un réactif limitant.

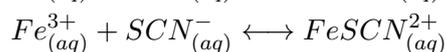
Nouvelle définition pour les transformations non totales :

Définition

Transformation non totale : transformation chimique qui se caractérise par la coexistence de tous les réactifs et de tous les produits à l'état final du système.

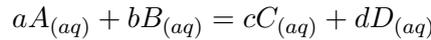
En fin de réaction, on dit qu'on est dans un état **d'équilibre chimique** entre les réactifs et les produits. Le système ne semble plus évoluer "à l'oeil nu".

En réalité, cet équilibre est dynamique : la réaction se fait en permanence dans les deux sens, mais les vitesses de disparition (ou d'apparition) de tous les constituants sont égales. Réécriture de la réaction de l'expérience avec un double flèche pour mettre en avant la notion d'équilibre :



1.2 Quotient de réaction Q_r

On considère une réaction qui se déroule en solution aqueuse :



Définition

On appelle quotient de réaction Q_r le nombre sans dimension défini par :

$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a [B_{(aq)}]^b}$$

Remarque

Le quotient de réaction est défini à chaque instant de la réaction tant qu'il y a coexistence des réactifs et des produits. Sa valeur évolue au fur et à mesure que les concentrations des réactifs/des produits sont modifiées.

En particulier on peut définir le quotient de réaction initial, en début de réaction, $Q_{r,i}$ et le quotient de réaction final, en fin de réaction, $Q_{r,f}$.

Exemple 1 :

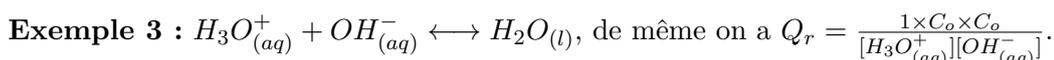
$$\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + \text{SCN}_{(aq)}^{-} \rightleftharpoons \text{FeSCN}_{(aq)}^{2+}$$

t = 0 s	C₁	C₂	/
t	C₁ - x	C₂ - x	x
t = t_f	C₁ - x_f	C₂ - x_f	x_f

- $Q_{r,i}$ non défini car pas de produit.
- $Q_{r,t} = \frac{x}{(C_1-x) \times (C_2-x)}$
Remarque : Q_r doit être sans dimension on multiplie le numérateur ou le dénominateur par une concentration unitaire $C_o = 1,00 \text{ mol/L}$ pour adimensionner le quotient précédent.
 $\implies Q_{r,t} = \frac{x \times C_o}{(C_1-x) \times (C_2-x)}$
- $Q_{r,f} = \frac{x_f \times C_o}{(C_1-x_f) \times (C_2-x_f)}$



Remarque : lorsqu'un solide ou le solvant apparaît dans la réaction étudiée, parler de concentration n'a pas de sens, on remplace la contribution du solvant/du solide par 1. On a donc $Q_r = \frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{2+}]^2 \times 1 \times C_o}{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}] [\text{Fe}_{(aq)}^{3+}]^2}$.



Transition

Maintenant qu'on a vu un nouvel outil, le quotient de réaction, pour caractériser les réactions non totales, nous allons voir en quoi il nous est utile pour étudier ces réactions.

2 Prédiction du sens d'évolution spontané d'un système

2.1 (Non)-Influence de la composition initiale du système sur le quotient de réaction final

Manip imposée : 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.

Expérience

Référence : Ressource éduscol : Modéliser l'équilibre chimique et prévoir l'évolution d'un système chimique.

Matériel, description :

Détermination par spectroscopie de la concentration finale en $FeSCN^{2+}$ de plusieurs solutions qui ont été préparées avec des concentrations en Fe^{3+} et SCN^- différentes. Le but est de montrer que le quotient de réaction final ne dépend pas de l'état initial de la solution.

Manipulation en direct : préparation d'une solution dont on va déterminer la concentration en $FeSCN^{2+}$ par spectroscopie. On s'en sert pour calculer le quotient de réaction final et le comparer aux valeurs obtenues pour des solutions avec d'autres conditions initiales. On montre ainsi que le quotient de réaction ne dépend pas de la composition initiale du système. Attention, prévoir une bonne dizaine de minutes (voir 15) pour manipuler correctement et effectuer les différents calculs (dont incertitudes).

2.2 Constante d'équilibre

Nous venons de voir que le quotient de réaction final ne dépend pas des conditions initiales à une température donnée.

Définition

On appelle donc **constante d'équilibre** d'une réaction et on note $K(T)$ la valeur du quotient de réaction final. $K(T)$ dépend uniquement de la température T , mais pas des conditions initiales du système, il caractérise donc l'équilibre de la réaction.

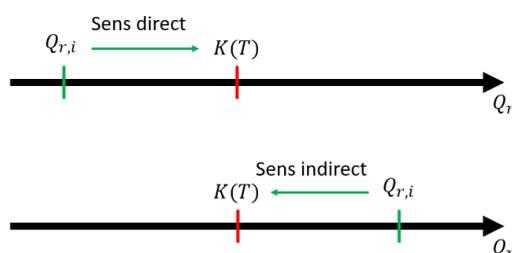
Remarque

$K(T)$ est donc sans dimension.

Exemple : si on reprend notre réaction précédente, on a déterminé expérimentalement sa constante d'équilibre à $T \simeq 20^\circ\text{C}$. On a $K(T) = Q_{r,f} \simeq 3 \times 10^2$.

2.3 Détermination de l'état final pour une transformation non totale

Un système chimique siège d'une transformation non totale va évoluer de sorte à ce qu'en fin de réaction on ait : $Q_r = K(T)$.



La connaissance de $K(T)$ et du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ permet de prévoir le sens d'évolution du système. Si $Q_{r,i} < K(T)$ alors sens direct sinon sens indirect. La connaissance de $K(T)$ permet également de connaître les concentrations des différents réactifs et produits en fin de solution.

Exemple : utilisation du script de Martin Vérot, permet la visualisation de l'évolution du quotient réactionnel autour de la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction et des conditions initiales.

Remarque

$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^{-}$ que vaut sa constante d'équilibre $K_{indirect}(T)$? Petit calcul pour montrer que $K_{indirect}(T) = \frac{1}{K_{direct}(T)}$

Conclusion

Nous avons mis en évidence dans cette leçon qu'il est possible de caractériser une réaction non totale par une grandeur appelée constante de réaction $K(T)$ qui dépend uniquement de la température. La connaissance de $K(T)$ permet de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système et de déterminer l'avancement final de la réaction à partir des conditions initiales. La constante d'équilibre permet donc de caractériser l'équilibre dynamique du système.

Ouverture sur les applications à l'oxydoréduction (pile), qui sont les cours qui suivent dans le programme de chimie de terminale générale.

3 Questions

- **Est-ce que la loi de Beer-Lambert a déjà été vue ?** Elle est vue au fur et à mesure des TP, en terminale comme en première.
- **A quelle longueur d'onde on travaille ?** 460nm, dans le bleu, couleur complémentaire de la couleur de la solution (vers le orange).
- **Pourquoi le schéma de la constante d'équilibre arrive si tard à l'échelle de la leçon ?** La manipulation imposée force un peu le fait d'introduire la constante d'équilibre dans le dernier tiers de la leçon, c'est arrivé un peu tard car mauvaise gestion du temps de la première partie.
- **Dans l'exemple 1, on voit pourtant un quotient réactionnel à l'équilibre, donc on a la constante d'équilibre.** Le but était d'éviter la confusion entre constante d'équilibre (propre aux espèces) et quotient réactionnel (dépend des conditions expérimentales).
- **On parle d'abord du quotient réactionnel sans dimension avant de parler de concentration standard.** But : amener le C^o avec des exemples. **Et la concentration standard n'a pas déjà été vue avec la définition du pH ?** Pour adimensionner les grandeurs dans les logarithmes des formules du ph.
- **La notion d'activité est-elle au programme ?** Non
- **Proposer un terme plus approprié pour "il n'y a plus d'évolution à l'oeil nu" ?** Plus d'évolution macroscopique. On a un équilibre dynamique.
- **Ca peut être un problème conceptuel pour les élèves de terminale ?** Oui, c'est la première fois qu'ils rencontrent cette notion, surtout que jusqu'ici ils ont surtout travaillé avec des réactions totales.
- **Si un élève demande "spontané ça veut dire naturel ?", on lui répond quoi ?** Naturel c'est vague. Spontané c'est quand la réaction se fait sans qu'on ait à intervenir. **Et est-ce qu'on pourrait**

définir une réaction spontanée par son contraire? On oppose ça à une réaction forcée. L'une se fait de soi-même. Pour l'autre, on doit appliquer une contrainte.

- **Une pile Daniel ça se recharge?** Non.
- **Dans l'élément imposé, notion de 'température donnée', expliquer** La constante d'équilibre dépend de la température. **Augmenter la température revient à augmenter K ?** Non, réaction endothermique / exothermique. c.f. loi de Van't Hoff.
- **Vous avez des exemples d'espèces plus solubles à froid qu'à chaud?** Le calcaire. Les gaz.
- **On trouve dans la littérature un K° . Quid?** La constante standard est celle qui a été présentée et est notée sans le rond dans le programme officiel. Les notions de conditions standards ne sont pas au programme.
- **Vous connaissez une réaction dont la constante n'est pas influencée par la température?** Réaction d'estérification est athermique, on utilise un Dean-Stark.
- **Quel aurait été le message à faire passer en conclusion, si plus de temps?** La constante d'équilibre permet de savoir dans quel sens le système va évoluer mais aussi quelle sera sa composition. Conclure en revenant sur l'équilibre dynamique.
- **Comment changer le titre de la seconde partie pour qu'il soit plus relié à la notion d'évolution qu'à celle d'équilibre?** Préviation de l'évolution spontanée d'un système (contre constante d'équilibre auparavant).
- **La couleur des ions est-elle intrinsèque aux ions?** Non, dépendance du solvant. Elle dépend des transitions énergétiques possibles entre les différentes orbitales, et ces orbitales dépendent des interactions avec le solvant. Il faut parler de la couleur d'une solution.
- **Pourquoi on introduit HNO_3 ?** Pour avoir la stabilité des ions fer. A pH basique, le fer précipite sous forme d'oxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (qu'on appelle magnétite sous forme non hydratée Fe_2O_3).
- **On a aussi un critère de réaction totale qui est d'avoir une constante d'équilibre $> 10^4$. Est-ce que ça a un sens de parler de quotient d'équilibre pour une réaction totale?** Le critère 10^4 correspond à un avancement de 99% qui est choisi comme critère arbitraire pour dire que la réaction est "totale". Mais il reste des réactifs et un équilibre (très déplacé).
- **C'était quel type de réaction entre le fer et le cuivre?** Une réaction d'oxydoréduction.
- **Positionnement de cette leçon dans le programme de l'année et temps nécessaire pour la réaliser?**
- **Qu'auriez vous fait faire en TP lors de la séquence sur ce sujet?** L'expérience imposée de cette leçon me semble très intéressante à faire faire aux élèves, cela donne en plus l'occasion de faire des incertitudes de type A (aspect collaboratif).
- **Différence entre séquence et séance?** Séance : un créneau devant élèves. Séquence : ensemble des séances sur un même thème.
- **Comment ajouter une partie évaluation sur ce sujet, notamment avec le besoin de notes pour le contrôle continu? On mettrait l'évaluation où par rapport à l'avancée du cours? Est-ce qu'on pourrait mettre une évaluation avant le cours? Est-ce qu'une évaluation est nécessairement notée? Est-ce qu'il y a forcément le nom de l'élève sur la copie?** Bien différencier 2 cas : l'évaluation pour l'enseignant et celle pour l'élève. L'évaluation diagnostic permet à l'élève de voir sa progression.
- **Autre type d'évaluation?** Connaître le vocabulaire sur les différents types d'évaluation.

- **Pourquoi le Q_r est adimensionné ?** Possibilité de comparer différentes réactions ? **Exemples de réactions que les élèves pourraient comparer facilement pour se donner une idée ?** Penser à la dissolution. C'est visuel.
- **Valeurs de la République (officiel). Un élève est en train de dormir sur sa table pour la deuxième fois. Que fait-on ?** Discuter avec l'élève pour essayer de comprendre le soucis, lui dire que ce n'est pas acceptable mais que s'il à besoin d'aide on peut en parler, faire remonter l'information au professeur principal.

3.1 Commentaires

- La concentration standard se prononce "C rond" et non "C zéro". Le rond est en exposant. Sa valeur est 1 mol/L : on ne met pas plus de chiffres significatifs car c'est une constante théorique. Elle est imposée à exactement cette valeur (comme si elle avait une infinité de chiffres significatifs).
- Attention aux 'euuuuh' pendant les transitions.
- Le script Python de Martin Verot.
- Il y a de quoi réarranger un peu, la notion de constante de réaction arrive un peu tard, idem pour le diagramme comparant le quotient réactionnel et la constante de réaction.
- Diapo : on a eu toutes les infos avant de voir l'expérience. Il faudrait se placer dans une démarche d'investigation et faire la manip avant.
- Savoir ce qu'il y a dans chaque récipient. Sinon il y a des risques de sécurité et c'est sûrement éliminatoire à l'oral du concours.
- Préparer les solides dans une coupelle avant de les mettre dans le milieu réactionnel (couvrir avec du parafilm).
- Verser d'un bécher à un tube à essai avec un entonnoir à solides.
- Attention à ne pas utiliser des pronoms possessifs type "notre", "nos" pour parler de la verrerie/du matériel d'expérimentation.
- Prérequis de 2nde à mettre aussi. Et être au fait sur ce qui se fait dans toutes les classes précédentes.
- Intro pédagogique : situer la séquence.
- Pas la peine de remplir autant les tubes à essai.
- Attention au type de flèche, la flèche double toute seule c'est pour les formes mésomères.
- Mettre les équations dans le sens réactifs vers produits. Si on considère la réaction des produits vers les réactifs, on réécrit la réaction dans l'autre sens pour avoir nouveaux réactifs vers nouveaux produits.
- Insister sur l'aspect prévisionnel comme transition de la partie 1 à la partie 2.
- Mettre les incertitudes dans les prérequis.
- Avoir une bonne idée du fonctionnement d'un spectro. Prendre plus le temps d'expliquer ce que l'on fait/ce que l'on a déjà fait en préparation lorsqu'on manipule le spectro (faire le blanc, longueur d'onde de travail...)
- Pas besoin de dire qu'on passe un second calcul d'incertitudes. On en a déjà fait un premier, c'est suffisant.
- Ne pas négliger la conclusion, se garder du temps pour la faire.
- Bonne présence et prestance, bonne intonation de voix.

- Ca pourrait être bien de marquer le plan complet avec parties et sous-parties au fur et à mesure sur le tableau de gauche.
- Passer la partie de calculs de concentration au tableau (dire qu'on les a déjà calculer avant) pour gagner du temps et se focaliser d'avantage sur la partie prévision de l'évolution du système (cela permet que cette partie, qui est le coeur de la leçon arrive plus tôt).