
LC07 : EVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Niveau

Lycée

Commentaires du jury

—

Bibliographie

— <https://www.lelivrescolaire.fr/page/15114905>

pré-requis

— réactions redox
— réactions acide-base
—

Expériences

—

Table des matières

1	Transformation et évolution d'un système chimique	3
1.1	Définition	3
1.2	Equilibre d'un système	3
2	Évolution spontanée et quotient réactionnel	4
2.1	Quotient réactionnel	4
2.2	Constante d'équilibre	5
2.3	Sens d'évolution	5
3	Application : Pile	6
3.1	Description et observations	6
3.2	Capacité d'une pile	7
4	Annexe	8

Introduction

Jusqu'à présent, en chimie, on a :

- D'abord constaté que des réactions n'étaient pas totales : il existe un équilibre chimique.
- On s'est ensuite intéressé.es à la cinétique des réactions, et on a décrit certaines réactions en plusieurs étapes.

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.

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.

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.

FIGURE 1 – Suite du programme : comparer la force des acides et des bases : possible de faire un lien. Ensuite c'est forçage d'une réaction redox comme dans les piles (avec un courant), ce qui sort un peu du thème, même si des liens sont faisables.

Aujourd'hui, on va apprendre à déterminer l'évolution d'un système chimique, c'est-à-dire : prévoir l'équilibre chimique, savoir quand il intervient et dans quel état le système se trouvera à ce moment là ; et donc, à partir de conditions initiales données, savoir comment le système va évoluer. Cela nous permettra notamment de connaître la faisabilité d'une réaction, et nous aidera dans le choix d'une voie de synthèse plutôt qu'une autre.

1 Transformation et évolution d'un système chimique

1.1 Définition

Un système chimique : La mise en contact d'espèces chimique dans un même milieu à température T et pression P, forme un système chimique.

On peut avoir deux cas possible :

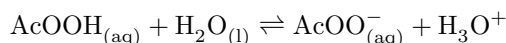
- Une des espèces disparaît (par exemple si je met du sel dans l'eau, le sel solide disparaît). On dit alors que la réaction est **totale**
- Il y a coexistence des espèces (si je rajout encore la dose de sel parce que j'aime les pâtes vraiment salées, il y a coexistence entre le solide et le liquide) On dit alors que la réaction est **non totale**

On a vu les réactions acide-base. Pour mettre en évidence qu'une réaction n'est pas totale, on prend une solution d'acide acétique à 1 mol/L. Si la réaction est totale, on a $\text{pH}=0$. On mesure : ce n'est pas le cas ! Une partie de l'acide a effectivement réagi, mais pas tout. On dit qu'on est à l'équilibre entre les 2 formes acide et basique de l'acide éthanóique. On mesure $\text{pH} = 2.25$. $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ donne : $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = 4.8 - 2.25 = 2.55$.

Dans le cadre du programme, on va se limiter aux solutions aqueuses. Parfois, des solides et des gaz peuvent intervenir, mais on considère qu'ils quittent la phase aqueuse.

1.2 Equilibre d'un système

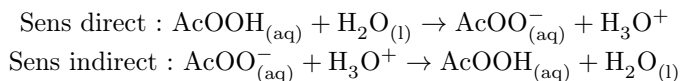
Quand la réaction est non totale, on met une double flèche entre les réactifs et les produits :



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

On rajoute de l'acide (pas éthanóique), le pH augmente. On peut remonter à la concentration en acide acétique via $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{AcOO}^-]}{[\text{AcOOH}]}$. Elle a augmenté.

On parle de sens direct quand cela va dans le sens où on a écrit notre équation et indirect dans l'autre sens :



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

Equilibre chimique : Les concentrations (macroscopique) sont constantes, mais microscopiquement les deux réactions se compensent. Pour reprendre ce qu'on a vu en cinétique, cela revient à dire que les deux réactions ont la même vitesse.

Analogie possible : plein de gens sortent et rentrent simultanément de la ville de Paris, et le nombre de personnes dans l'enceinte de la ville peut rester constant malgré ça.

Comment caractériser un état résultant d'une transformation non totale ?

On définit le taux d'avancement comme le rapport entre l'avancement final et l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

avec x_f et x_{max} en mol.

Il y a 2 possibilités :

- $\tau = 1$ La réaction est totale
- $\tau < 1$ la réaction est non totale

Par exemple en faisant un tableau d'avancement j'ai :

SI mol	AcOOH _(aq)	+	H ₂ O _(liq)	$\rightleftharpoons$	AcOO _(aq) ⁻	+	H ₃ O _(aq) ⁺
Etat initial	$n_0 = 1$		/		0		0
Etat final	0.5		/		0.5		0.5

On remarque que l'avancement maximal est $x_{max} = 1 \text{ mol}$, mais que l'avancement final est $x_f = 0.5 \text{ mol}$. On a donc $\tau = 0.5$.

On a vu qu'un système chimique pouvait être à l'équilibre. Mais comment les concentrations à l'équilibre sont-elles déterminées et comment évolue le système si on modifie une concentration ?

2 Évolution spontanée et quotient réactionnel

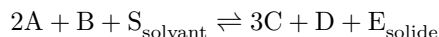
Dans cette partie on va réinvestir les notions d'acides bases.

On va tout au long de cette partie s'intéresser à l'acide éthanóïque, présent dans le vinaigre par exemple.

On veut se donner un critère d'évolution spontanée d'un système

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 :

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

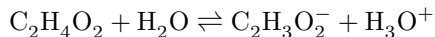
Pour s'en rappeler, c'est

$$Q_r = \frac{\text{produits}^{\text{coef. stoechio.}}}{\text{réactifs}^{\text{coef. stoechio.}}}$$

Remarque

- Q_r est défini à tout temps.
- On adimensionne les concentrations à l'aide de C° : comme on multiplie et divise des quantités sans dimensions, Q_r n'a donc pas de dimension.
- Le solvant ou les solides n'apparaissent pas dans le quotient réactionnel. La raison ? c'est parce qu'en réalité le quotient réactionnel est défini comme le rapport des activités et que pour des solutions assez diluées on peut assimiler la concentration à l'activité et que pour un solide ou un solvant l'activité vaut 1 (car on les considère comme seuls dans leurs phases). De plus on ne parle pas de pression partielle au lycée.

Très bien mais c'est un peu abstrait alors prenons le cas de l'acide éthanóïque :



on peut définir le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]C^\circ}$$

Transition

Mais vous vous dites certainement que cela ressemble beaucoup à la constante d'acidité que l'on a définie dans le cours acide base. Mais attention !!! ce n'est pas la même chose.

2.2 Constante d'équilibre

Il y a une différence fondamentale entre constante d'acidité et quotient réactionnel. La constante d'acidité est une constante : sa valeur ne dépend que de la température. Elle s'exprime en fonction des concentrations des constituants à l'équilibre. Le quotient réactionnel est un nombre que l'on peut calculer à tout instant, et notamment hors équilibre ; sa valeur est uniquement donnée par les concentrations des constituants à un instant donné.

Nous avons dans la partie acide base que l'on définissait la constante d'acidité comme

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H^+]_{eq}}{[AH]_{eq}C^\circ}$$

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

$$Q_r = \frac{[C_2H_3O_2^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[C_2H_4O_2]_{eq}C^\circ}$$

Le lien entre K et Q_r existe à l'équilibre : leurs expressions sont les mêmes à l'équilibre chimique du système. donc dans l'exemple formel on a :

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

On va dire que la réaction est totale si $K \gg 10^3$. C'est un critère arbitraire. Interprétons-le dans le cas d'un acide : on prend un bécher d'eau distillée et on y ajoute un acide AH. Les concentrations à l'équilibre sont données par :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]C^\circ}$$

La réaction étant $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$, on sait que les concentrations en A^- et H_3O^+ sont les mêmes, si on néglige les 1×10^{-7} mol/L présents au départ.

Si $K_a \geq 10^3$, alors $[A^-][H_3O^+] \geq 10^3[AH]C^\circ$ donc $[A^-]^2 \gg [AH]C^\circ$.

Attention, cela dépend des coefficients stoechiométriques...

Il nous faut donc pouvoir déterminer K . Prenons l'exemple de l'acide éthanoïque

Détermination de K_a de l'acide éthanoïque :

Soit mesure pH métrique (leçon acide bases), soit mesure conductimétrique (mais il faut étalonner le conductimètre) ou manipe de la dilution d'Oswald de la leçon optimisation de synthèses

2.3 Sens d'évolution

On peut toujours calculer le quotient réactionnel d'un système. Si on se rend compte que ce quotient réactionnel est plus petit que la constante d'équilibre (qui est elle une constante définit qu'à l'équilibre) alors on sait que le système pour arriver à l'équilibre va augmenter son Q_r . Pour se faire il doit augmenter la concentration des espèces au numérateur et diminuer celle au dénominateur. Ceci correspond à aller dans le sens directe de la réaction.

Inversement si on se rends compte que $Q_r > K$ alors le système va évoluer dans le sens indirecte

Attention : Spontané ne veut pas dire rapide. Par exemple si je prends l'exemple d'un clou que je met dans l'eau, il va y avoir corrosion spontanée, c'est à dire, dans ce cas, que de la rouille va apparaître, pourtant, cela va mettre du temps à se mettre en place.

Transion :

On a vu qu'une réaction que pour savoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction il fallait comparer les quotient réactionnel à la constante de réaction. Peut on l'appliquer dans le cas d'une pile ?

3 Application : Pile

3.1 Description et observations

Commençons par s'intéresser à la pile.

Une description générale d'une pile fait ressortir les aspects principaux :

- Asymétrique : Il y a un pôle "plus" et un pôle "moins".
- Il ne faut pas jeter les piles à la poubelle une fois déchargées.

On va essayer de comprendre cela avec ce que l'on a compris de l'évolution spontanée. Pour cela on va utiliser un exemple de pile : la pile Daniell. *Pourquoi la pile Daniell ? Car c'est un exemple historique (1836), et puis c'est pas trop compliqué pour commencer :*

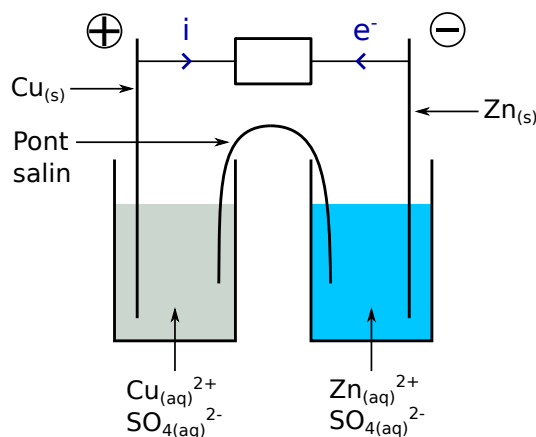
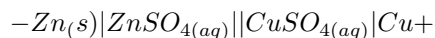


FIGURE 2 – Schéma de principe de la pile Daniel (source De la salle)

On représente schématiquement les piles de la manière suivante :



Commençons par du vocabulaire :

La pile dans son ensemble est appelée **Cellule électrolytique**. Elle est constituée de deux demi-piles ou **électrodes** (conducteur électrique + bain électrolytique(solution)) reliées par un pont salin.

Quand je ferme le circuit avec le pont salin, on observe que du courant passe dans la pile!!

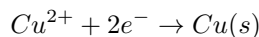
Montage de la pile Daniell Cachau Expérience de la famille Red-Ox page 243 (540.76/CACH).

On met un ampère mètre et un voltmètre pour placer le sens du courant et de la tension. (surtout le courant ici) Les deux solutions sont à 0.1 mol/L

On a donc une réaction d'oxydoréduction spontanée ! La pile met à profit une réaction chimique spontanée pour convertir de l'énergie chimique en électrique. La pile ne nous intéresse uniquement lorsqu'elle n'est pas à l'équilibre. En effet c'est son évolution spontanée vers l'équilibre que l'on utilise pour faire de l'électricité

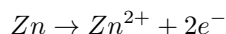
C'est bien une réaction d'oxydoréduction, car il y a un échange d'électrons. Mais quelle est la réaction mise en jeu ?

- On observe qu'au pôle + il y a : Cu^{2+} SO_4^{2-} , et Cu , du plus le courant sort de cette électrode, donc les électrons y arrivent : on a donc la réaction



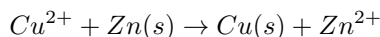
C'est donc une réduction. Cette électrode est appelée la cathode.

- Avec le même raisonnement on trouve que



Cette électrode est appelée l'anode. *Pour s'en rappeler : Anode et Oxydation commencent par des voyelles, Cathode et Réduction par des consonnes.*

On peut alors déduire l'équation bilan :



On a dit que la réaction était spontanée, mais peut-on quantifier un peu plus tout cela ?

(Le pont salin sert à fermer électriquement le circuit. Cependant il est à noter que ce sont des ions qui y circulent, pas des électrons. *(Le plus souvent, on imbibe du papier d'une solution concentrée (1 mol/L) de KNO_3)*)

3.2 Capacité d'une pile

Tout d'abord, il nous faut calculer le quotient de réaction à l'état initial (les deux concentrations des solutions sont égales au début) :

$$Q_r = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1$$

Il nous faut le comparer à la constante de réaction K

Remarque : calcul de la constante de réaction : $\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E = 2F\Delta E^\circ = -RT \ln(K^\circ)$. Avec ΔE° déterminé grâce aux potentiels standards des couples : $\delta E^\circ = 1.1 V$. Donc

$$K = \exp\left(\frac{2F\Delta E^\circ}{RT}\right) = 1.7 \times 10^{37}$$

Car $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 V$ et $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 V$

Je vous donne la valeur de la constante de réaction :

$$K = 1.7 \times 10^{37} \gg 10^3$$

Ce que cela veut dire c'est que notre réaction va être totale. En effet, pour être à l'équilibre, il faut que la concentration dans le becher Cu^{2+} soit 10^{37} plus grande que celle de Zn^{2+} . C'est astronomique... Globalement on dit qu'à la fin il ne restera plus de Cu^{2+} .

On peut alors déduire la capacité de la pile :

La capacité Q d'une pile correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique ($\Delta E = 0$).

Attention aux collisions de notation.... il faut bien mettre un indice r pour le quotient réactionnel, pour ne pas confondre à la fin avec la capacité de la pile.

Ici on a $Q = 2Fx_{max}$. On fait un tableau d'avancement, on observe que Cu^{2+} est le réactif limitant.

Donc en prenant $c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ et $V = 200 \text{ mL}$ on obtient : $Q = 2FcV = 3860 C = 1.07 Ah$. Capacité pile AAA : $Q = 1250 mAh$ (source Wiki). $1 Ah = 3600 C$.

Une pile AAA est une pile alcaline : l'électrolyte est un élément alcalin. Les modèles les plus courants sont $Zn - MnO_2$ ou $Li - MnO_2$. La pile $Zn - MnO_2$ est appelée "pile alcaline" tout court. Ces 2 modèles ont remplacé la pile Leclanché dans l'usage domestique. Tout ça c'est juste pour répondre aux questions.

Conclusion

Nous avons revu que les réactions peuvent être totales ou non totales. Nous avons précisé cela en considérant que l'équilibre était dynamique à l'échelle microscopique. Cela nous a alors amené à nous questionner sur la détermination du sens d'évolution spontanée d'un système et de son état final. Nous avons alors mis place des outils, le quotient réactionnel et la constante de réaction qui nous permettent de déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système. Nous avons alors pu mettre cela à profit dans les piles. En effet, l'étude de la constante de réaction nous annonce une évolution spontanée totale de la réaction. Ceci nous permet de convertir efficacement de l'énergie chimique en électrique. Nous avons alors pu caractériser la capacité d'une pile.

Pour revenir sur la première définition de la leçon, nous avons vu qu'un système chimique consistait à la mise en contact d'espèces. Dans le cas d'une pile, elle nous intéresse uniquement lorsqu'elle n'est pas à l'équilibre. En

effet c'est sont évolution spontané vers l'équilibre que l'on utilise pour faire de d'électricité. Quand la pile est à l'équilibre, alors, on ne peut plus en sortir de l'électricité. Attention cependant, cela signifie simplement que le système à trouver un équilibre et non pas qu'il n'y a plus rien dans la pile... Au contraire une pile usagé contient des métaux lourd. C'est pour cela qu'il ne faut pas jeter les piles à la poubelle.

4 Annexe

Idée brouillon de la leçon : intro : but : comprendre l'énergie qui est contenue dans une pile. Dans une pile il y a une réaction acide base. C'est la réaction chimique qui nous permet de ressortir de l'énergie. Pour comprendre ce qu'il se passe il faut commencer par bien définir ce qu'est un équilibre chimique. Pour cela on prend un exemple simple coloré (le faux sang). : partie 1 (définition, réaction totale et non totale) transition : On a vu qu'il existait des réaction totale et non totale, comment connaitre alors l'état final de notre système (car on en a besoin pour savoir quelle énergie contient notre pile) partie 2 (on se base sur les connaissance d'acide base pour amener la notion de quotient réactionnel et on calcul un pK_a , on compare ensuite Q et K_a) transition : on a vu dans quel sens évolué spontanément les systèmes : on peut l'appliquer à la pile : Partie 3 (la pile, on présente, on donne le K (c'est donc total), on calcul le Q initial (pour bien comparer), on peut alors calculer la capacité de la pile) Conclusion : on a vu comment déterminer l'évolution spontané d'un système, on la appliquer à la pile qui met en jeu une réaction spontané qui nous permet de récupérer de l'électricité