

# LC 07 : Evolution spontanée d'un système chimique

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Avant toutes choses : rappels de vocabulaire :

- Une réaction quantitative est une réaction pour laquelle l'avancement est quasiment égal à l'avancement maximal et l'état final est un état d'équilibre. Il reste encore des réactifs et des produits.
- Une réaction totale est une réaction pour laquelle l'avancement final est égal à l'avancement maximal : il y a rupture d'équilibre. Plus du tout de produit.

## 1 Introduction

## 2 Equilibre et évolution d'un système chimique

### 2.1 Etat final d'un système chimique

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

*Référence pour la manip du dessous : CLICK*

## Mise en évidence d'une réaction incomplète

### Matériel

- Solution de KSCN à 0,1 M
- Solution de  $FeCl_3$  à 0,1 M

### Protocole

- Mélanger la même quantité des deux solutions dans un bécher, agiter, laisser réagir. Coloration rouge due à la formation du complexe.
- On sépare le contenu dans 3 petits béchers. Le premier est un bécher témoin on n'y touche pas. Dans le deuxième on ajoute du KSCN : la solution devient rouge plus intense donc ça veut dire qu'on a continué à former le complexe donc ça veut dire qu'il restait de l'autre réactif soit du  $FeCl_3$ . Dans le troisième bécher on ajoute du  $FeCl_3$ . Même constatation : il restait aussi du KSCN.
- Conclusion : dans le bécher qu'on avait agité, on n'avait plus d'évolution de la quantité des espèces, plus d'évolution, réaction "terminée". Pourtant on a pu voir qu'il restait encore des deux réactifs.

### Réaction mise en jeu



Le complexe de fer thiocyanatofer III donne une coloration rouge en solution. C'est comme ça qu'on repère l'avancement de la réaction.

Lorsqu'on va réaliser une réaction on a besoin de connaître l'état final. On va se demander si on peut le prévoir. On distingue deux types d'états finaux :

- Transformation totale

Définition : Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique est entièrement consommé la réaction est dite totale. L'avancement final est donc égal à l'avancement maximal possible.

*On symbolisera cela par une flèche simple dans l'équation.*

Exemple :

- Transformation non totale : état d'équilibre

Définition : Si tous les réactifs et tous les produits d'une réaction sont présents et que leur quantités de matières n'évoluent plus on dit que le système est dans un état d'équilibre.

*On symbolisera cela par une double flèche d'équilibre*

Exemple :  $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$  Remarque : Si  $x_f > 0,99x_{max}$  on dira que la réaction est quantitative. On l'assimile souvent à une

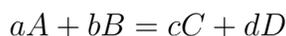
réaction totale.

Exemple : réaction d'un acide fort avec une base forte :  $HO^- + H_3O^+ = 2H_2O$

Mais comment prévoir cet état final ? On va voir que la notion d'équilibre peut nous donner des informations importantes.

## 2.2 Quotient réactionnel et constante d'équilibre

Considérons une réaction générique :



On définit le quotient réactionnel  $Q_r$  associé à la réaction par la formule :

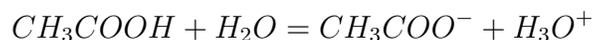
$$Q_r = \frac{\alpha(C)^c \alpha(D)^d}{\alpha(A)^a \alpha(B)^b}$$

Où  $\alpha$  est ce que l'on définit comme l'activité de l'espèce considérée, qui permet de caractériser les proportions dans lesquelles l'espèce se trouve, et dépend de l'état physique de l'espèce. On définit pour une espèce X :

- Si X est un soluté :  $\alpha(X) = \frac{[X]}{C^0}$  : on compare sa concentration à une concentration de référence qui est  $C^0 = 1 \text{ mol/L}$
- Si X est un solvant ou un solide :  $\alpha(X) = 1$

Exemple:

Réaction acido-basique de dissociation de l'acide acétique :



Dans ce cas on écrit le quotient réactionnel de la réaction :

$$Q_r = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]C^0}$$

Bon c'est bien joli d'avoir défini tout cela mais pourquoi on s'intéresse à ce quotient ? Pourquoi il est intéressant ? On va essayer de l'évaluer à l'état d'équilibre. Faisons un tableau d'avancement. On sait que les réactions d'oxydoréduction sont des solutions équilibrées. On exprime le quotient réactionnel à l'équilibre en fonction de l'avancement final. Comment remonter à cet état final ? On veut mesurer une grandeur qui nous permet d'y remonter. On utilise la conductivité. Loi de Kohlrausch.

## Evaluation du quotient d'équilibre de la réaction de dissociation de l'acide acétique

### Matériel

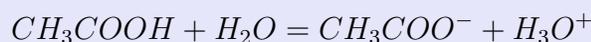
- Acide acétique glacial (=pur)
- Fioles et pipettes jaugées
- Conductimètre + sonde
- Agitateur magnétique

Protocole : On cherche à mesurer  $Q_r$  pour l'acide acétique

- Préparer des solutions d'acide acétique de concentrations comprises entre 0,05 mol/L et 1 mol/L (il ne faut pas que ce soit trop concentré sinon l'activité n'est plus égale à la concentration, ni pas assez sinon la conductivité est trop faible)
- Verser environ 50 mL de chacune de ces solutions dans des béchers de 100 mL. Essayer de thermostatier (comment ?) Lorsque l'équilibre thermique est atteint mesurer la conductance de chaque solution. Si on a pas réussi à thermostatier, simplement mesurer la température avec pour la prendre en compte dans les calculs plus loin.
- Procéder de même avec une solution de chlorure de potassium de concentration 0,1 mol/L afin de déterminer la constante de cellule. (Ou bien simplement faire l'étalonnage classique si l'appareil le permet...)

### Exploitation

- Déjà rappels de conductimétrie : on définit la constante de cellule comme  $k = \frac{G}{\sigma}$  où  $G$  est la conductance mesurée, une valeur qui dépend de la géométrie du conductimètre, donc extensive, et  $\sigma$  la conductivité de l'électrolyte qui elle est une grandeur intensive.
- Pour la déterminer on utilise le fait que théoriquement la conductivité d'une solution de chlorure de potassium de concentration 0,1 mol/L à 25 degrés est  $\sigma = 1,288 \Omega^{-1} m^{-1}$ .
- La conductance de la solution est due aux ions  $CH_3CO_2^-$  et  $H_3O^+$  provenant de la dissociation de l'acide :



On fait le tableau d'avancement et on utilise la loi de Kohlrausch pour écrire :

$$\sigma = \lambda_{CH_3COO^-}^0 [CH_3COO^-] + \lambda_{H_3O^+}^0 [H_3O^+]$$

Soit :

$$\sigma = (\lambda_{CH_3COO^-}^0 + \lambda_{H_3O^+}^0) x_f$$

On a ici fait plusieurs petites hypothèses, notamment que la force ionique des solutions reste suffisamment faible pour confondre la conductivité molaire de chaque ion avec sa conductivité molaire à dilution infinie (d'où  $\lambda = \lambda^0$ ) d'où :  $\lambda_{CH_3COO^-}^0 + \lambda_{H_3O^+}^0 = 3,91.10^{-3} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$  à 25 degrés.

On en déduit l'expression de l'avancement final  $x_f$  et ensuite la valeur de  $Q_{eq} = \frac{x_f^2}{(C_0 - x_f)C^0}$

Enfinement : quelle que soit la composition initiale du système pour une réaction donnée si l'équilibre est atteint (tous les produits et réactifs sont toujours présents) alors le quotient réactionnel est constant, à conditions expérimentales identiques :

$$Q_{r,q} = K^0(T)$$

$K^0(T)$  est la constante d'équilibre associée à la réaction, qui ne dépend QUE de la température, et non pas des conditions initiales.

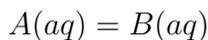
Remarque : Pour l'exemple étudié on reconnaît la constante d'acidité qu'on a déjà vue, associée à une réaction acido-basique, mais on peut généraliser en associant à toute réaction une constante d'équilibre.

Remarque : Critère : si  $K^0(T) \gg 1$  alors la réaction sera considérée comme quantitative, c'est ce qui différencie une réaction quantitative d'une réaction limitée.

*Maintenant qu'on sait comment déterminer l'état d'équilibre d'un système, on va pouvoir prévoir dans quel sens celui ci va évoluer*

## 2.3 Critère d'évolution

Prenons une réaction équilibrée quelconque :



La question qu'on va se poser c'est : dans quelle sens ça va évoluer ?

$$Q_{r,i} = \frac{[B]_0}{[A]_0}$$

$$Q_{r,q} = \frac{[B]_q}{[A]_q} = K(T) = 1$$

On distingue deux cas en fonction de la composition initiale du système :

- Si à l'état initial on a que du A :  $[A]_0 = 1\text{mol/L}$  et  $[B]_0 = 0\text{mol/L}$  alors  $Q_{r,i} = 0 < Q_{r,q}$  donc pour atteindre l'état final/état d'équilibre il va falloir que Q augmente donc que la concentration en B augmente et que celle en A diminue donc on va former B et consommer A : on évolue dans le sens direct.
- Inversement si on avait eu  $Q_{r,i} > K(T)$  il aurait fallu évoluer dans le sens indirect pour diminuer Q.
- Enfin si on avait eu  $Q=K$  : équilibre, pas d'évolution.

Finalement il faut retenir 2 choses :

- Pour prévoir l'état final si c'est un état d'équilibre on utilise le fait que  $Q_{r,q} = K^0$
- Pour prévoir l'évolution spontanée d'un système on évalue le quotient réactionnel à l'état initial :
  - Si  $Q_{r,i} < K^0$  on évolue dans le sens direct
  - Si  $Q_{r,i} > K^0$  on évolue dans le sens indirect

*Transition : on va tout de suite appliquer ce nouveau formalisme à un dispositif particulier.*

### 3 Application : la pile Daniell

Présentation sur slide/animation/en le faisant :

On a un bécher rempli de  $Zn^{2+}$  et une plaque de zinc, un autre avec  $Cu^{2+}$  et une plaque de cuivre. On place un pont salin entre les deux (on verra pourquoi plus tard). On admet qu'à chaque électrode il se déroule les demi-équations électrochimiques suivantes :

#### Matériel

- Deux plaques de cuivre et deux plaques de zinc
- Deux ponts salins
- Fils électriques
- Solutions de sulfate de cuivre et sulfate de zinc à 0,1 mol/L
- LED qui marche (à tester au préalable)

Protocole : On va réaliser deux piles Daniell en série pour que la LED s'allume

### 3.1 Présentation du dispositif

Faire simplement le rappel sur slide : on a deux demi-pile chacune associées à un couple redox, donc à une demi-équation redox, et à un potentiel d'équilibre = potentiel de Nernst... Si on ferme le circuit on a différence de potentiel donc apparition d'une tension et circulation d'un courant. Mais dans quel sens les électrons vont circuler ?

En combinant les deux demi-équations RedOx qui ont lieu à chaque électrode et en les combinant sans savoir à priori dans quel sens la réaction se déroule on obtient :

On a donc formation soit de Zinc solide soit de cuivre solide. Autrement dit les électrons vont soit du cuivre au Zinc soit du Zinc au cuivre.

### 3.2 Evolution spontanée du système

Appliquons la méthode précédente pour prévoir l'évolution spontanée du système.

Calcul du quotient de réaction initial :

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_0}{[Cu^{2+}]_0} = 1$$

Car on a choisi des solutions de concentration 0,1 mol/L.

Calcul de la constante d'équilibre :

On admet que pour une réaction d'oxydoréduction on peut écrire la constante d'équilibre en fonction des potentiels de Nernst des couples intervenant en tant que oxydant et réducteurs et du nombre n d'électrons échangés lors de la réaction :

$$K^0(T) = 10^{n(E_{Ox} - E_{Red})/0,06}$$

Dans l'équation bilan telle qu'on l'a écrit on a supposé que le cuivre intervenait en tant que oxydant et le zinc en tant que réducteur.

- $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0,342$
- $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$

Donc  $K^0(25^{\circ}C) = 10^{37} > Q_{r,i}$  : il y a évolution dans le sens direct : on consomme du zinc pour produire du cuivre.

Montrer l'animation cette fois ci.

### 3.3 Détermination de l'état final

A voir si il reste du temps.

## 4 Conclusion

Ouverture : recharge de la pile ?

### Matériel

- On commence par déterminer la constante de cellule avec le conductimètre. Pour cela on mesure la température de la solution étalon de KCl à 0,1 M et on regarde dans la table la valeur de conductivité qu'on est censés obtenir. On la fournit au conductimètre qui en déduit la valeur de la constante de cellule.
- On remplit une burette d'acide éthanoïque à 1 mol/L
- On remplit un bécher thermostaté à l'aide d'un bain thermostaté d'eau de 20 mL distillée.
- On verse un volume d'acide éthanoïque à l'aide de la burette, on agite un moment, on arrête l'agitation et on mesure la conductivité. (Il faut arrêter d'agiter pendant la mesure de conductivité car ça pourrait influencer la mobilité des ions)
- Pour différents volumes versés on relève la valeur de la conductivité. On en déduit la constante de réaction.