

Evolution spontanée d'un système chimique

3 juin 2021

Document en construction

Leçon de niveau lycée, certaines notions sont abordées dès la première mais d'autres (influence de la température) ne le seront qu'en terminale (terminale spécialité physique-chimie). Il faudra pouvoir décrire qualitativement l'évolution des quantités de matière des espèces en solution, dresser des tableaux d'avancement, des moyens de définir un état d'équilibre.

Manips support. Dissolution du nitrate de potassium et du chlorure de calcium dans l'eau : mise en évidence de l'effet de la température sur la solubilité.

Synthèse de l'ester de banane : un exemple de déplacement d'équilibre.
Pile Daniell.

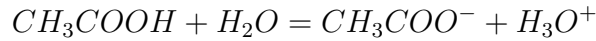
Notions à aborder. Modèle de l'équilibre dynamique, critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique, constante d'équilibre $K(T)$, usure d'une pile, transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction

1 Définir un état d'équilibre.

1.1 Qu'est-ce qu'un état d'équilibre ?

Lorsqu'on met ensemble des produits chimiques, il arrive qu'il se produise une réaction chimique. Il existe des transformations chimiques pouvant se produire dans un sens ou dans l'autre. C'est le cas, par exemple, de la réaction

de l'acide éthanoïque avec l'eau :



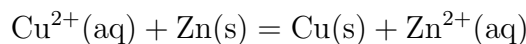
Cette réaction se produit facilement dans les deux sens. Comment vont évoluer les quantités d'acide éthanoïque et d'ion éthanoate une fois mis dans l'eau ?

Les deux réactions se produisent ; il arrive cependant un moment où elles vont se faire à vitesse égale. Par exemple, au moment où je déprotonne l'acide, une base se reprotonne aussitôt. Dans ce cas-là les concentrations des espèces n'évoluent plus à l'échelle macroscopique : on dit que le système se trouve à l'état d'équilibre dynamique. Aujourd'hui nous allons voir comment caractériser les états d'équilibre et comment un système peut évoluer en fonction de ces états d'équilibre.

1.2 Activité, quotient réactionnel, constante d'équilibre

Activité d'une espèce chimique. L'activité chimique est une grandeur sans dimension qui exprime la « concentration effective » d'une espèce dans un milieu réactionnel. Pour une espèce en solution, on la considèrera comme égale à sa concentration divisée par la concentration standard de 1 mol/L (on néglige l'influence du coefficient d'activité). Pour un gaz, ce sera sa pression partielle divisée par la pression standard. Pour un solide, ou un solvant, on la prend en général égale à 1. Ceci permet d'introduire le *quotient réactionnel*.

Quotient réactionnel. Pour une réaction chimique donnée, par exemple une réaction d'oxydo-réduction (plus simple à traiter qu'une réaction acide-base) :



On définit le quotient réactionnel, comme le produit des activités des produits de la réaction divisé par le produit des activités des réactifs :

$$Q_r = \frac{\frac{[Zn^{2+}]}{c_0} \times 1}{\frac{[Cu^{2+}]}{c_0} \times 1} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

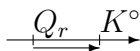
Ce quotient réactionnel est donc une grandeur caractérisant le milieu réactionnel à un instant donné de la réaction. Son utilité sera révélée au grand jour lors de l'introduction des constantes d'équilibre ci-après.

Constante d'équilibre La constante d'équilibre est un nombre sans dimension qui caractérise un état d'équilibre chimique, elle ne dépend que de la température. Lorsque quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre, on se trouve à l'état d'équilibre dynamique : les concentrations des différentes espèces n'évoluent plus. Si le quotient réactionnel est différent de la constante d'équilibre, les activités des espèces chimiques vont évoluer dans le temps, en allant dans le sens pour égaliser la constante d'équilibre.

Le sens d'évolution spontané d'un système est donc :

- Le sens direct si $Q_r < K^\circ$
- Le sens indirect si $Q_r > K^\circ$

On reprendra l'exemple de la pile Daniell pour montrer les sens direct et indirect.



Il existe cependant des situations dans lesquelles le quotient réactionnel ne peut jamais atteindre la constante d'équilibre. Dans ce cas-là, la réaction s'arrête : pas parce qu'un état d'équilibre est atteint, mais parce qu'il manque des réactifs pour la continuer. On n'atteint pas un état d'équilibre chimique.

Afin de prédire les concentrations à l'état final du système, il est utile d'utiliser le tableau d'avancement (déjà introduit en classe de première).

Tableau d'avancement.

Pile Daniell Tracer le tableau d'avancement pour la réaction de la pile Daniell. Indiquer les quantités de matière à l'état initial (concentrations fois volume pour les électrolytes, masse divisée par masse molaire pour les solides). La notion d'avancement a été introduite en première.

Présenter le calcul du coefficient réactionnel à l'état initial.

La constante d'équilibre est environ égale à 10^{37} ce qui est gigantesque. La réaction est quantitative, la transformation peut être considérée comme étant totale au moins en première approximation. Présenter la conséquence sur le coefficient réactionnel (il augmente, donc on consomme Cu^{2+} pour former Zn^{2+}).

Calcul final des quantités de matière (sans approximation de la réaction totale).

On peut alors discuter de la durée de vie d'une pile : en effet elle cesse de débiter lorsqu'on se trouve à l'état d'équilibre ou que la réaction s'arrête par manque de réactifs. $Q = I \times \Delta t = n(e^-)F$; mesurer le courant aux bornes

de la pile Daniell. En déduire sa durée de vie : une réaction échange deux électrons, donc $\Delta T = \frac{2\xi F}{I}$.

1.3 Dissolution d'un sel.

Par exemple, nitrate de potassium dans l'eau : solubilité de 316g/L à 20°C. Si je verse de ce sel dans l'eau pure (prendre une masse connue pour calculer les concentrations finales!), on observe que tout le sel se dissout. Le quotient réactionnel n'atteint pas la constante d'équilibre. La dissolution est une transformation totale, on n'est pas à l'équilibre. Je prends maintenant une solution saturée, dans laquelle on a déjà versé beaucoup de ce sel. Lorsque j'en ajoute, on observe qu'il ne se dissout pas dans l'eau. En effet, le quotient réactionnel est déjà égal à la constante d'équilibre, donc le sel ne se dissout pas. On se trouve bien à un état d'équilibre.

2 Déplacements d'équilibre

2.1 retrait d'un produit

L'appareil de Dean-Stark pour l'estérification. On retire l'eau du mélange, ceci a tendance à déplacer l'équilibre vers la formation des produits. Calcul de rendement avec et sans appareil de Dean-Stark. Note : la réaction se produit dans le cyclohexane. On définit donc une activité différente de 1 pour l'eau.

Attention, subtilités assez vicieuses sur la présence d'un azéotrope.

2.2 Augmentation de la température

Illustre la dépendance en température de la constante d'équilibre.

Réactions exothermiques et endothermiques : variation de la constante d'équilibre avec la température. Une application pratique est la recristallisation. Solubilité en fonction de la température : acide benzoïque dans l'eau chaude se dissout plus que dans l'eau froide. Solubilité à 20°C : 2,9g/L. On écrira l'équation de la réaction de solubilisation.

Sinon : solution saturée de chlorure de calcium, prendre 5mL, mettre dans un tube à essais, plonger dans un bain-marie à 60°C : précipitation du chlorure de calcium.

Solution saturée de nitrate de potassium : prendre 5mL, mettre dans un tube à essais et plonger dans un mélange eau-glace à 0°C : précipitation du nitrate de potassium.

Dans les faits, nitrate de potassium c'est suffisant. On illustre bien le fait que la constante d'équilibre varie avec la température : en l'occurrence, pour le cas du nitrate de potassium, elle baisse. La conséquence est que du nitrate de potassium va précipiter pour faire baisser les concentrations en ions, afin de l'égaliser à nouveau.

Conclusion

Connaître le sens d'évolution spontanée d'un système chimique est primordial pour concevoir des protocoles expérimentaux pouvant se dérouler dans de bonnes conditions : on peut optimiser certaines transformations. C'est également déterminant pour prédire les propriétés finales d'un système chimique telles que son pH pour les réactions acido-basiques.

On met à profit l'évolution spontanée du système chimique en synthèse pour faire des économies d'énergie : on place le système de sorte à ce qu'il évolue dans un sens qui nous intéresse (formation d'un produit d'intérêt).

Les constantes d'équilibre se rencontrent, parfois sous d'autres noms, dans de nombreux domaines de la chimie (constante d'acidité, produit de solubilité, etc.) mais le raisonnement derrière est toujours le même. On pourra ensuite introduire la notion de réaction endothermique et exothermique et des détails plus subtils sur la thermodynamique chimique, en post-bac.

Autres pistes

Couples acide-base dans l'eau : mise en présence de plusieurs couples et détermination de l'équilibre à partir des différents pKa.

Davantage de réactions d'oxydoréduction.

Bibliographie

https://physique-et-maths.fr/enseignement/terminale_generale/physique_chimie/evolution_spontanee/evolution_spontanee_fiche_cours.pdf