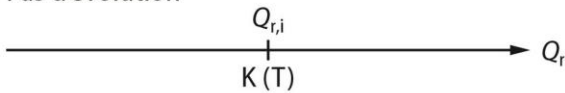
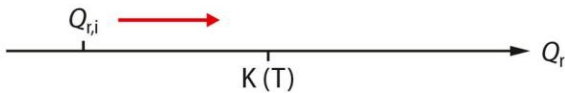


Evolution spontanée d'un système chimique

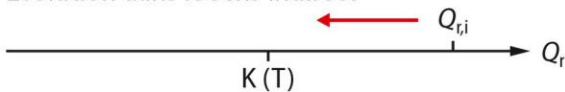
Pas d'évolution



Évolution dans le sens direct



Évolution dans le sens indirect



Notions à traiter

Équilibre chimique

Réaction totale ou non totale

Sens d'évolution direct et indirect d'une réaction

Évolution d'un système chimique

Activité d'une espèce chimique

Quotient de réaction

Constante d'équilibre

Évolution spontanée

Pile électrochimique

Fonctionnement d'une pile électrochimique

Capacité et usure d'une pile

Introduction

Jusqu'à présent, dans le programme de seconde et de première, on considère principalement des réactions chimiques dites **totales**, c'est-à-dire des réactions qui se poursuivent jusqu'à ce que l'un, au moins, des réactifs, ait complètement disparu du milieu réactionnel.

On se propose ici d'étudier les réactions chimiques non totales (ou équilibrées), leur sens d'évolution, en illustrant par l'étude du fonctionnement d'une pile électrochimique.

I- Equilibre chimique

1- Réaction totale ou non totale

Lors d'une transformation chimique, on dit que la réaction est **totale** si elle s'arrête uniquement lorsque l'un des **réactifs** (ou plusieurs) a (ont) été entièrement **consommé(s)**. On parle alors de réactif(s) limitant et les autres sont en excès.

Parfois, la réaction chimique s'arrête après avoir trouvé un **état d'équilibre** dans lequel tous les réactifs sont encore présents. Une partie a été consommée pour former des produits mais dans **l'état final, aucun réactif n'a entièrement disparu**. On dit alors que la réaction est **non totale ou équilibrée**.

I- Equilibre chimique

1- Réaction totale ou non totale

Taux d'avancement

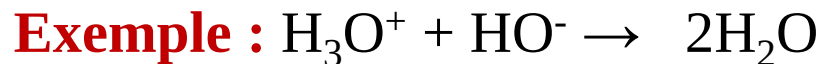
On définit le taux d'avancement τ comme étant le rapport entre l'avancement final x_f (pour le cas d'une réaction équilibrée) et l'avancement maximal théorique x_{max} (si la réaction était totale) :

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

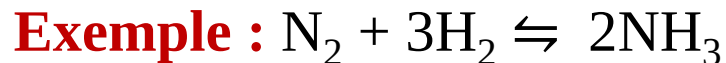
I- Equilibre chimique

2- sens d'évolution direct et indirect d'une réaction

Pour une réaction totale on utilise le symbole $\rightarrow$ dans une équation bilan entre les réactifs et les produits.



Pour une réaction équilibrée, on utilise le symbole $\rightleftharpoons$ dans une équation bilan entre les réactifs et les produits. Cette double flèche indique que la réaction peut se faire **dans les deux sens**, des réactifs vers les produits, mais aussi réciproquement des produits vers les réactifs.



I- Equilibre chimique

2- sens d'évolution direct et indirect d'une réaction

Sens direct et indirect

- On parle de **sens direct** lorsque la réaction chimique évolue dans le sens de disparition des réactifs et d'apparition des produits (de gauche à droite dans l'équation bilan). La vitesse de réaction est $v_1 = -\frac{d[A]}{dt}$ par rapport au réactif A.
- On parle de **sens indirect** lorsque la réaction chimique évolue dans le sens d'apparition des réactifs et de disparition des produits (de droite à gauche dans l'équation bilan). La vitesse de réaction est $v_{-1} = \frac{d[A]}{dt}$ par rapport au réactif A.

I- Equilibre chimique

2- sens d'évolution direct et indirect d'une réaction

État d'équilibre dynamique

On parle d'**état d'équilibre dynamique** lorsque les quantités de matières de toutes les espèces (réactifs et produits) ont cessé d'évoluer. On a alors $v_1 = v_{-1}$: les réactifs apparaissent aussi vite qu'ils disparaissent, donc l'équilibre est atteint.

I- Equilibre chimique

2- sens d'évolution direct et indirect d'une réaction

La synthèse de l'ammoniac est une transformation non totale modélisée par la réaction d'équation : $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$
On introduit $n_1 = 2,5 \text{ mol}$ de diazote et $n_2 = 6,0 \text{ mol}$ de dihydrogène dans un réacteur. Au bout d'une certaine durée, des capteurs indiquent que la situation n'évolue plus dans le réacteur : la transformation est terminée.
Après mesures, on relève qu'il s'est formé $0,090 \text{ m}^3$ d'ammoniac gazeux. Dans les conditions de l'expérience, on a $V_M = 30 \text{ L/mol}$.

1. À l'aide de la seule donnée du tableau d'avancement, compléter complètement ce dernier.

Etat du système	Avancement	$\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$		
initial	$x = 0$			
intermédiaire	x			
final	$x_f =$		$1,5 \text{ mol}$	

2- En supposant que la réaction ait été totale, quelle aurait été la valeur de l'avancement maximal x_{max} ?

3- déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction.

4- quelle aurait été la valeur de t si la réaction avait été totale?

II- Evolution d'un système chimique

1- Activité d'une espèce chimique

Activité d'une espèce chimique

L'**activité a** d'une espèce chimique A est une grandeur sans dimension définie selon l'état physique de l'espèce dans le mélange :

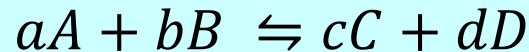
- Pour une espèce solide, $\alpha(A) = 1$
 - Pour un solvant, $\alpha(A) = 1$
- Pour un soluté, $\alpha(A) = \frac{[A]}{C_0}$ avec $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration de référence.
- Pour un gaz, *Hors Programme*

II- Evolution d'un système chimique

2- Quotient de réaction

Quotient de réaction

Soit une réaction du type :



On appelle quotient de réaction le rapport entre le produit des activités des produits, à la puissance de leur nombre stœchiométrique, et celui des activités des réactifs à la puissance de leur nombre

$$\text{stœchiométrique : } Q_r = \frac{\prod_{\text{produits}}(\alpha_i)}{\prod_{\text{réactifs}}(\alpha_i)} = \frac{\alpha(C)^c \alpha(D)^d}{\alpha(A)^a \alpha(B)^b}$$

II- Evolution d'un système chimique

2- Quotient de réaction

Exemple : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Le quotient réactionnel de cette réaction chimique à un instant t vaut :

$$Q_r = \frac{\alpha (\text{Mn}^{2+}) \alpha (\text{Fe}^{3+})^5 \alpha (\text{H}_2\text{O})^4}{\alpha (\text{MnO}_4^-) \alpha (\text{Fe}^{2+})^5 \alpha (\text{H}^+)^8} = \frac{\left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{C_0} \right) \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C_0} \right)^5 \times 1^4}{\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{C_0} \right) \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C_0} \right)^5 \left(\frac{[\text{H}^+]}{C_0} \right)^8}$$

$$Q_r = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$$

II- Evolution d'un système chimique

2- Constante d'équilibre

Constante d'équilibre

La valeur du quotient de réaction à l'équilibre dynamique $Q_{r,eq}$ (pour une réaction non totale), est appelée constante d'équilibre, notée $K(T)$ ou $K^\circ(T)$.

$$Q_{r,eq} = K(T)$$

Remarque : La constante d'équilibre est un paramètre propre à chaque réaction chimique. Elle ne **dépend que de la température T** du système. Elle est **indépendante des quantités de matière initiales des réactifs et produits**.

II- Evolution d'un système chimique

2- Constante d'équilibre

Evolution spontanée

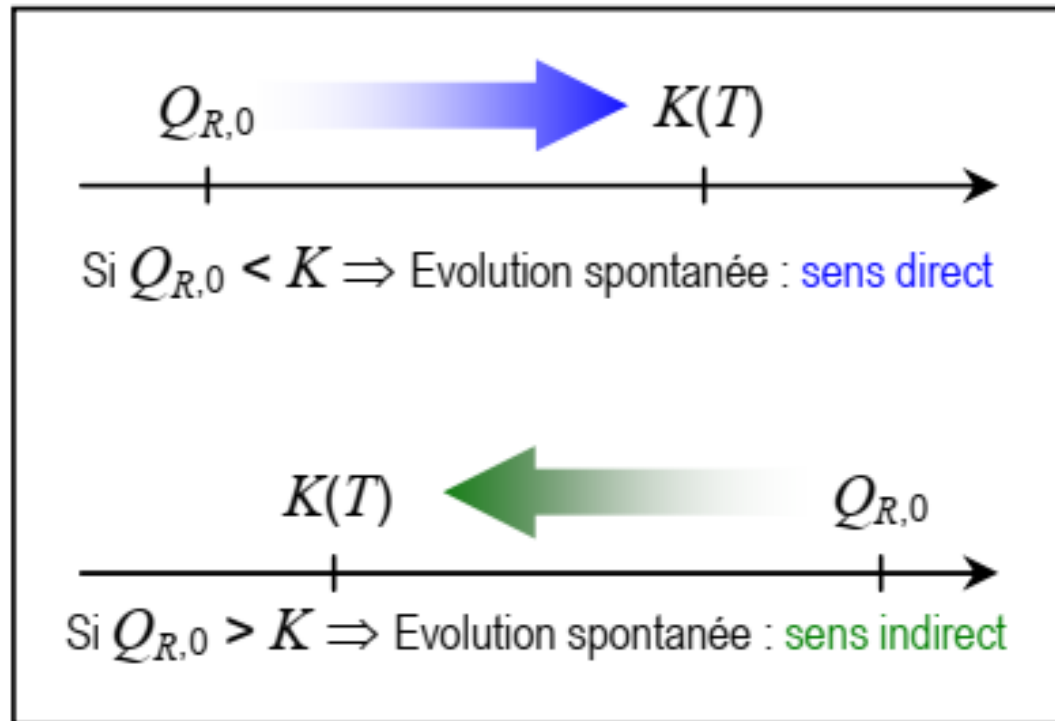
Lorsqu'un système chimique est dans un état hors équilibre, la réaction chimique s'effectue

spontanément dans le sens qui l'amène vers son état d'équilibre :

- Si $Q_r = K(T)$, l'équilibre dynamique est atteint, la réaction n'évolue plus.
- Si $Q_r < K(T)$, la réaction évolue dans le sens direct jusqu'à atteindre l'équilibre.
- Si $Q_r > K(T)$, la réaction évolue dans le sens indirect jusqu'à atteindre l'équilibre.

II- Evolution d'un système chimique

2- Constante d'équilibre



II- Evolution d'un système chimique

2- Constante d'équilibre

Exercice

On considère l'équilibre suivant :



1. Déterminer l'expression du quotient de réaction lié à cette équation.
2. On introduit dans un bécher une solution aqueuse de nitrate d'argent et une solution aqueuse de sulfate de plomb de même que quelques grammes de plomb et d'argent métallique.
En supposant que les concentrations apportées dans le bécher sont $[\text{Ag}^+]_0 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ prévoir le sens d'évolution du système sachant que la constante d'équilibre liée à la réaction proposée vaut $K = 1,3 \cdot 10^2$.
3. En déduire si la concentration des ions argent va spontanément diminuer ou augmenter.
4. Sachant qu'à l'état d'équilibre, la concentration finale des ions plomb vaut $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, montrer que la concentration finale des ions argent vaut alors $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur est-elle en accord avec la question précédente ?

III- Pile électrochimique

1- fonctionnement d'une pile électrochimique

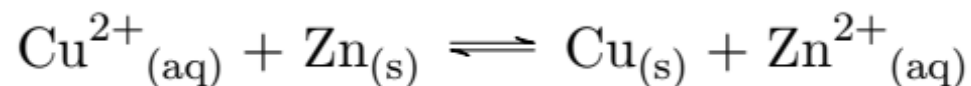
Une pile électrochimique fonctionne sur la base d'une réaction d'oxydoréduction.

Une pile est constituée de deux **demi-piles**, chacune contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple oxydant-réducteur.

La première demi-pile contient une solution de sulfate de zinc (Zn^{2+} , SO_4^{2-}), dans laquelle est plongée une électrode de zinc solide Zn(s) . Le couple oxydant-réducteur mis en jeu est le couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}$.

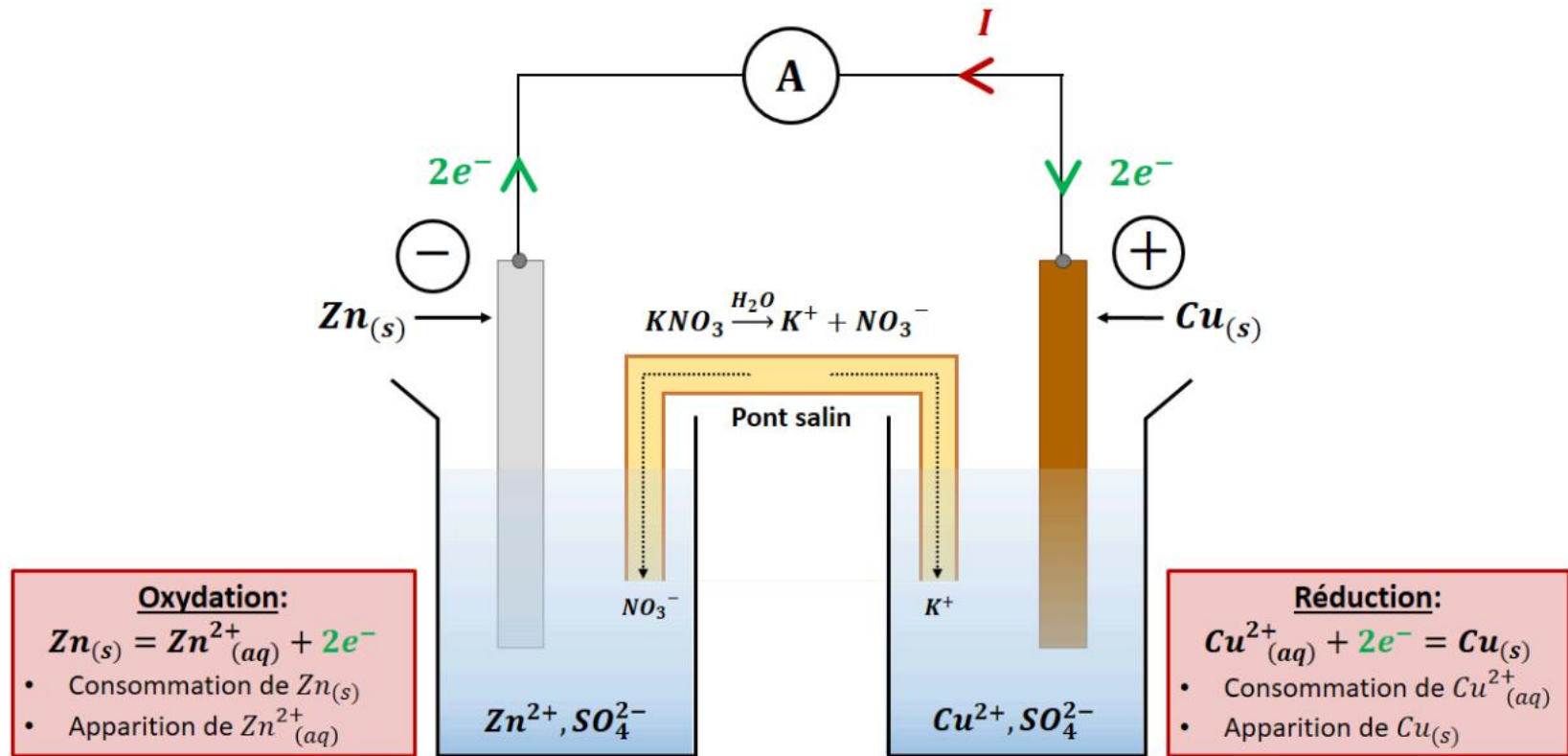
La deuxième demi-pile contient une solution de sulfate de cuivre II (Cu^{2+} , SO_4^{2-}), dans laquelle est plongée une électrode de cuivre solide Cu(s) . Le couple oxydant-réducteur mis en jeu est le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$.

La réaction d'oxydoréduction se fait spontanément dans le sens de l'oxydation de Zn(s) et de la réduction des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. Son équation bilan est la suivante:



III- Pile électrochimique

1- fonctionnement d'une pile électrochimique



III- Pile électrochimique

1- fonctionnement d'une pile électrochimique

La demi-pile du zinc est le siège de l'oxydation : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$. Pour toutes les piles, l'électrode où a lieu l'oxydation est appelée **anode**. Ici c'est donc l'électrode de zinc qui est l'anode, correspondant à la **borne négative** de la pile.

La demi-pile du cuivre est le siège de la réduction : $\text{Cu}_{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(s)}$. Pour toutes les piles, l'électrode où a lieu la réduction est appelée **cathode**. Ici c'est donc l'électrode de cuivre qui est la cathode, correspondant à la **borne positive** de la pile.

Les électrons libérés par l'oxydation de l'électrode de zinc circulent dans le fil électrique jusqu'à la demi-pile de cuivre où ils sont captés par les ions cuivre II pour former du cuivre. Au sein des solutions, les porteurs de charges sont les ions.

Les deux demi-piles sont reliées électriquement par le biais d'un **pont salin**. Ce dernier a pour rôle d'assurer la circulation du courant électrique, ainsi que l'électroneutralité des solutions. Des ions spectateurs diffusent dans chacune des demi-piles :

- Des ions NO_3^- migrent dans la solution de sulfate de zinc pour compenser l'apparition de charges positives avec les ions Zn_{2+} formés.
- Des ions K^+ migrent dans la solution de sulfate de cuivre pour compenser la disparition de charges positives avec les ions cuivre II Cu_{2+} consommés.

III- Pile électrochimique

2- Capacité et usure d'une pile

Capacité et usure d'une pile

La capacité d'une pile est la charge Q (en C) des électrons circulant dans la pile entre l'état initial et l'état final de la réaction.

Lorsque l'état final est atteint au bout d'une durée Δt (en s), il n'y a plus d'échange d'électrons et le courant I (en A) circulant dans la pile devient nul. La pile est dite **usée**.

$$Q = I.\Delta t$$

III- Pile électrochimique

2- Capacité et usure d'une pile

Capacité d'une pile en fonction du nombre d'électrons

Soit x_f l'avancement final de la réaction d'oxydoréduction à l'origine du fonctionnement de la pile, et $n(e^-)$ le nombre d'électrons échangés. Alors la capacité Q de la pile s'obtient par la relation suivante :

$$Q = n(e^-).x_f.\mathcal{F}$$

Q la capacité (en C)

$n(e^-)$ le nombre d'électrons échangés (sans unité)

x_f l'avancement final (en mol)

$\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday

III- Pile électrochimique

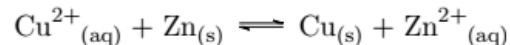
2- Capacité et usure d'une pile

Exemple

On introduit dans un bécher un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. De même, on introduit dans un second bécher un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc à la concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

On réalise le montage de la pile comme présenté sur la figure 2.1. La lame de cuivre a une masse $m_1 = 2,0 \text{ g}$ et celle de zinc une masse $m_2 = 2,0 \text{ g}$ également.

La constante d'équilibre K associée à la réaction d'oxydoréduction de la pile est $K = 10^{37}$. On peut donc considérer que cette réaction est totale.



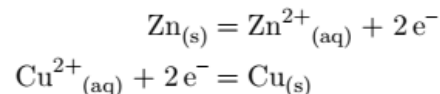
Les quantités de matières initiales des réactifs sont :

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = c_1 \times V_1 = 0,10 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_i(\text{Zn}) = \frac{m_2}{M(\text{Zn})} = \frac{2,0}{65,4} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Ainsi, d'après la stoechiométrie de la réaction, les ions cuivre (II) sont limitant et le zinc solide en excès. $x_f = n_i(\text{Cu}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

Pour déterminer le nombre d'électrons échangés, observons les demi-équations électroniques des couples $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$:



Il y a donc deux électrons échangés pour un équivalent de zinc ou d'ion cuivre (II). Ainsi $n(\text{e}^-) = 2$. D'après la formule de la capacité, on obtient :

$$Q = n(\text{e}^-)x_f\mathcal{F} = 2 \times 2,0 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 386 \text{ C.}$$

III- Pile électrochimique

2- Capacité et usure d'une pile

Exercice

La pile *Daniell* inventée par le britannique *John Daniell* en 1836 a pour notation symbolique : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$. On dispose d'une telle pile constituée de deux solutions aqueuses, l'une de sulfate de zinc et l'autre de sulfate de cuivre, de concentrations initiales identiques $C_0 = 0,10 \text{ mol/L}$ et de même volume constant $V_0 = 200 \text{ mL}$. Les électrodes de Cu et de Zn ont une masse telle que la pile cesse de fonctionner bien avant qu'elles ne soient consommées.

1. Déterminer les deux demi-équations électroniques ainsi que l'équation bilan de fonctionnement de la pile *Daniell*.
2. Déterminer la valeur du quotient de réaction initial $Q_{R,0}$.
3. Sachant qu'une telle pile possède une constante de réaction égale à $2,8 \cdot 10^{36}$, débite-t-elle un courant lorsqu'on branche un récepteur à ses bornes ? Justifier.
4. Montrer que la pile arrête de débiter lorsque la concentration des ions Cu^{2+} est voisine de zéro.
5. Peut-on alors qualifier cette réaction de totale ? Justifier.
6. Déterminer la quantité initiale n_0 d'ions cuivreux initialement présents dans la solution de sulfate de cuivre.
7. En déduire la quantité d'électrons n_e ayant circulé dans le récepteur électrique durant toute la durée de vie de la pile.
8. Le faraday ($\mathcal{F}$) correspond à la charge électrique d'une mole d'électrons. Calculer la valeur de 1 $\mathcal{F}$ en coulombs par mole.
9. Exprimer, en fonction de $\mathcal{F}$ et n_e , la charge électrique totale Q qui a été débitée par la pile jusqu'à ce qu'elle soit vide.
10. Calculer la valeur de l'intensité débitée par la pile (en supposant qu'elle soit restée constante) en sachant qu'elle a fonctionné pendant une durée $\Delta t = 420 \text{ min}$. En déduire la puissance de cette pile *Daniell*.
11. Quelle est, des deux électrodes de la pile, celle qui a vu sa masse diminuer ? Déterminer la variation de sa masse.

Données :

• charge élémentaire	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	• $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$
• nombre d'Avogadro	$\mathcal{N} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	• $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g/mol}$