

Ch. 6 : Evolution spontanée d'un système chimique

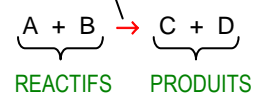
1. Etat final d'une transformation
2. Etat d'équilibre d'une transformation
3. Un système hors équilibre : la pile

1. Etat final d'une transformation

1.1. Transformation totale

Les **réactions totales** sont des réactions qui se poursuivent jusqu'à l'élimination complète du réactif introduit **en défaut**. Ces réactions sont caractérisées par une flèche simple (\rightarrow) entre les réactifs et les produits.

Réaction totale



Exercice 1 :

On fait réagir 0,50 mol de gaz carbonique avec 0,60 mol d'ammoniac.

1. Equilibrer l'équation bilan de cette réaction totale dans le tableau d'avancement.
2. À l'aide de ce tableau, déterminer la quantité de toutes les espèces présentes à la fin de réaction ainsi que la valeur de x_f .

Etat du système	Avancement CO ₂	+	NH ₃	\rightarrow	CO(NH ₂) ₂	+	H ₂ O
initial	$x = 0$							
intermédiaire	x							
final	$x_f = x_{\max} =$							

3. Préciser le nom du réactif limitant.
4. Calculer la masse d'urée CO(NH₂)₂ formée.

A retenir :

- Une **réaction chimique est dite totale** si elle ne s'achève qu'après la **disparition complète du réactif limitant** (ou **en défaut**).
- Si **tous les réactifs disparaissent en même temps** à la fin de la réaction, on dit que les réactifs ont été introduits dans les **proportions stoechiométriques**. Il n'y a alors pas de réactif en excès car, d'une certaine manière, tous les réactifs sont en défaut.
- Pour une réaction totale, l'état d'avancement final correspond à l'état d'avancement maximal : $x_f = x_{\max}$

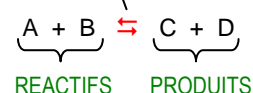
1.2. Notion d'équilibre chimique

De nombreuses réactions aboutissent à un équilibre chimique entre les réactifs et les produits **car les produits formés par la réaction peuvent réagir entre eux pour redonner les réactifs de départ**.

On parle alors de **réaction non-totale, partielle** ou encore **limitée**.

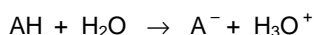
Ces réactions se caractérisent par une double flèche (\rightleftharpoons) entre les réactifs et les produits.

Réaction partielle

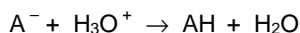


Exemple :

On verse un acide AH dans de l'eau. On observe la réaction suivante :



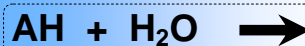
Mais, sitôt les espèces A^- et H_3O^+ formées, elles réagissent entre elles pour redonner les espèces de départ selon l'équation :



On observe donc ces deux transformations simultanément, ce qui conduit à un état d'équilibre défini par la force des acides et des bases mis en présence. Cet état d'équilibre est représenté par l'équation bilan :



MELANGE INITIAL

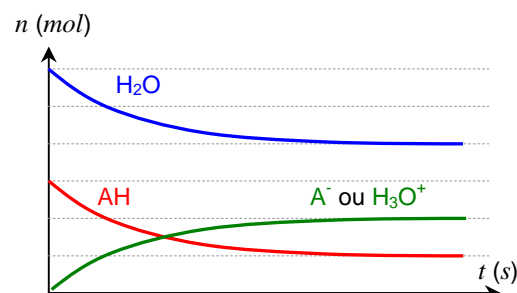


MELANGE FINAL



A noter :

- Lorsque **le système chimique n'évolue plus** au niveau macroscopique, la réaction a atteint l'état final caractérisé par l'**avancement x_f** . Les deux réactions antagonistes se produisent alors à la même vitesse.
- À l'état final d'une réaction partielle, **on retrouve tous les produits et tous les réactifs de l'équation bilan**. Aucun réactif n'a complètement disparu, pourtant le système n'évolue plus.



Exercice 6 :

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 mol		

- Quel réactif a été entièrement consommé ?
- En supposant que la réaction ait été totale, quelle aurait été la valeur de l'avancement maximal x_{max} ?
- Quelle est la raison probable qui fait que cette réaction n'est pas totale ?
- Déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction sachant qu'il a pour expression : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$
- Quelle aurait été la valeur de τ si la réaction avait été totale ?

A retenir :

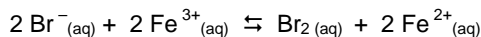
- Par définition, le **taux d'avancement final** τ est égal à :
- Pour une **réaction totale** : $\tau = 1,0$
- Pour une **réaction partielle** : $\tau < 1,0$

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

2. Etat d'équilibre d'une transformation

2.1. Quotient de réaction

Considérons la réaction en solution aqueuse de l'ion ferrique Fe^{3+} avec l'ion bromure Br^- d'équation bilan :



A chaque instant entre le moment où l'on fait le mélange réactionnel et le moment où l'on arrive à l'équilibre (état final), on peut calculer une grandeur $Q_R(t)$, appelée **quotient de réaction**, qui renseigne sur l'état d'avancement de la réaction.

A retenir : $Q_R = \frac{\prod [\text{produits}]^{\text{Coef. Stoe}}}{\prod [\text{réactifs}]^{\text{Coef. Stoe}}}$ avec Π l'opérateur « produit »

- Le **quotient de réaction** est une grandeur sans unité (adimensionnelle)
- Quand le réactif ou le produit est un **solide ou le solvant** lui-même, on considère que sa **concentration** pour le calcul du Q_R est égale à la concentration de référence C^0 valant par définition à **1,0 mol/L**.

Dans l'exemple de la réaction entre le fer et le brome, on aura alors :

$$Q_R = \frac{[\text{Br}_2]^1 \times [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Br}^-]^2 \times [\text{Fe}^{3+}]^2}$$

Pour aller plus loin...

En réalité, la véritable formule qui fait du Q_R une grandeur adimensionnelle est :

$$Q_R = \frac{\prod a(\text{produits})^{\text{Coef. Stoe}}}{\prod a(\text{réactifs})^{\text{Coef. Stoe}}}$$
 avec a l'activité d'une entité.

L'activité a d'une entité (par exemple Br_2) est égale à :

$$a(\text{Br}_2) = \gamma_{\text{Br}_2} \frac{[\text{Br}_2]}{C^0}$$
 avec C^0 la concentration de référence égale à 1 mol/L par convention.

En effet, au sein d'une solution les interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces amoindrissent leur potentiel de réactivité. Il faut par conséquent corriger le terme de concentration par un coefficient $\gamma \leq 1$, nommé coefficient d'activité. Quand les solutions sont relativement diluées, $\gamma \approx 1$ et donc :

$$a(\text{Br}_2) \approx \frac{[\text{Br}_2]}{C^0}$$
 En d'autres termes, les valeurs de la concentration et de l'activité sont identiques.

Dans l'exemple du cours, on aura alors un Q_R adimensionnel :

$$Q_R = \frac{\left(\frac{[\text{Br}_2]}{C^0}\right)^1 \times \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^0}\right)^2}{\left(\frac{[\text{Br}^-]}{C^0}\right)^2 \times \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C^0}\right)^2}$$

Exercice 3 :

Dans les exemples ci-dessous, déterminer l'expression la plus simple du quotient de réaction et calculer sa valeur :

- Solution aqueuse contenant $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ d'ions hydroxyde HO^- et $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ d'ions ferreux Fe^{2+} dans laquelle on observe la réaction d'équation bilan : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$
- Solution aqueuse contenant $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ d'acide méthanoïque, $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ d'ions méthanoate et $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ d'ions oxonium H_3O^+ dans laquelle on observe la réaction d'équation bilan : $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Exercice 4 :

On mélange $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 15 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de fer III à $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'ion iodure I^- du couple I_2 / I^- et l'ion fer III du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.
2. Etablir un tableau d'avancement.
3. Déterminer la valeur du quotient de réaction Q_R pour un avancement $x = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

2.2. Constante d'équilibre $K(T)$

On considère une solution aqueuse ne contenant que de l'acide méthanoïque HCOOH et de l'ammoniac NH_3 et dans laquelle on a : $[\text{HCOOH}]_0 = [\text{NH}_3]_0 = 1,0 \text{ mol/L}$. La réaction suivante va avoir lieu uniquement dans le sens direct vu qu'il n'y a encore guère d'espèces HCOO^- et NH_4^+ présentes pouvant réagir ensemble :



Au tout début de la réaction (avancement $x = 0$), on peut calculer le quotient de réaction initiale $Q_{R,0}$ en supposant que $[\text{HCOO}^-]_0$ et $[\text{NH}_4^+]_0$ sont nulles.

$$Q_{R,0} = \frac{[\text{HCOO}^-]_0 \times [\text{NH}_4^+]_0}{[\text{HCOOH}]_0 \times [\text{NH}_3]_0} = \frac{0 \times 0}{1,0 \times 1,0} = 0$$

Rapidement les produits HCOO^- et NH_4^+ se forment (leur concentration augmente) et la vitesse de la réaction du sens indirect augmente donc aussi (car la concentration est un facteur cinétique).

A l'inverse, les réactifs de départ voient leur concentration diminuer, et donc la vitesse dans le sens direct faiblit.

La conséquence de ces variations est que le quotient de réaction augmente.

$$Q_R = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{HCOOH}] \times [\text{NH}_3]}$$

Terme qui augmente
Terme qui diminue

Donc Q_R augmente.

Au final, on arrive à un état d'équilibre où les deux réactions (sens direct et sens indirect) se compensent parfaitement : le système n'évolue plus et la réaction est donc terminée.

À l'état final, comme les concentrations de toutes les espèces présentes deviennent constantes, le Q_R a alors atteint une valeur finale qui ne varie plus appelée **constante d'équilibre** et notée **K** .

$$Q_{R,\text{eq}} = Q_{R,f} = K = 3,2 \cdot 10^4$$

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-]_f \times [\text{NH}_4^+]_f}{[\text{HCOOH}]_f \times [\text{NH}_3]_f}$$

A noter :

Si au départ le mélange réactionnel est tel que :

$$[\text{HCOOH}]_0 = [\text{NH}_3]_0 \approx 0 \text{ mol/L}$$

et $[\text{HCOO}^-]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = 1,0 \text{ mol/L}$, on aura donc :

$$Q_{R,0} = \frac{[\text{HCOO}^-]_0 \times [\text{NH}_4^+]_0}{[\text{HCOOH}]_0 \times [\text{NH}_3]_0} = \frac{1,0 \times 1,0}{0 \times 0} \rightarrow +\infty$$

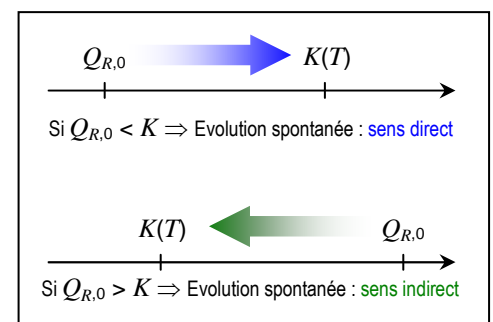
Dans cette situation, comme dans toutes les autres, le système va alors spontanément évoluer pour amener la valeur de Q_R vers celle de la constante de cet équilibre chimique K .

Il faut donc que la valeur de Q_R diminue pour arriver à $3,2 \cdot 10^4$ dans cet exemple.

La réaction va ainsi se faire principalement dans le sens indirect jusqu'à ce que $Q_R = K$.

A retenir :

- Tout système chimique cherche **spontanément** à évoluer de manière à amener la valeur de son quotient de réaction Q_R vers la valeur de la constante d'équilibre K .
- Pour un mélange chimique donné, la constante d'équilibre K ne dépend que de la température. On peut donc la noter $K(T)$.



Exercice 4 :

On considère l'équilibre suivant : $2 \text{ Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{ Ag}_{(\text{s})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$

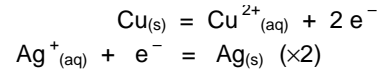
1. Déterminer l'expression du quotient de réaction lié à cette équation.
2. On introduit dans un bécher une solution aqueuse de nitrate d'argent et une solution aqueuse de sulfate de plomb de même que quelques grammes de plomb et d'argent métallique.
En supposant que les concentrations apportées dans 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 ?

3. Un système hors équilibre : la pile

On plonge un fil de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ dans une solution aqueuse de nitrate d'argent $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$. On observe au bout de quelques minutes la formation de cristaux d'argent métallique $\text{Ag}_{(s)}$ sur le fil de cuivre (appelée arbre de Diane) et un bleuissement de la solution.

L'équation bilan de cette transformation spontanée est : $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

Le système initial est donc hors équilibre ($Q_R \neq K$) et il y a alors spontanément transfert d'électrons entre le cuivre et l'argent au cours d'une réaction d'oxydoréduction dont les deux demi-équations sont :



Dans une pile, l'idée est de mettre à profit ce déplacement spontané d'électrons en les obligeant à circuler dans un fil au cours de cet échange entre les réactifs. L'équation bilan de la transformation dans une pile reste donc la même que celle lors d'un échange direct entre réactifs.

Montage d'une pile :

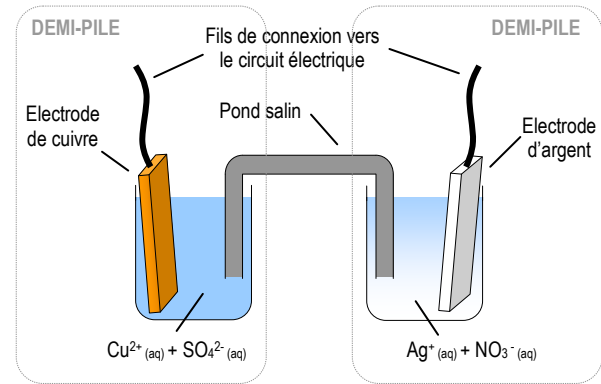
- Une pile est constituée de **deux demi-piles**.
- Le **pont salin** permet d'assurer la continuité du système électrique. Il contient un gel à base d'ions indispensables au fonctionnement de la pile.
- Les **électrodes** sont de simples fils ou plaques métalliques entre lesquelles apparaît une différence de potentiels (tension U). Elles assurent le passage du courant électrique d'un liquide vers un fil conducteur.

Chaque demi-pile est le siège d'une transformation chimique :

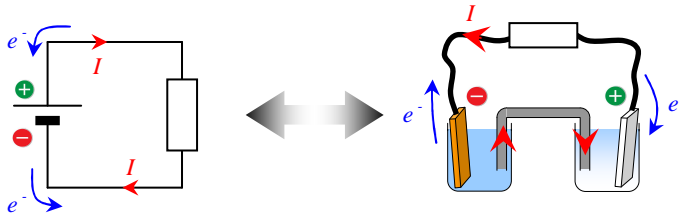
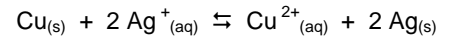
- Demi-pile du cuivre : $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \Rightarrow$ **OXYDATION** \Rightarrow **ANODE**
- Demi-pile de l'argent : $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} \Rightarrow$ **REDUCTION** \Rightarrow **CATHODE**

Au niveau de l'électrode du cuivre qui sert ici d'**anode**, des **électrons sont fabriqués** et vont partir dans le circuit électrique alimenté par la pile.

Au niveau de l'électrode d'argent qui sert ici de **cathode**, les **électrons** venant du circuit par le fil de connexion **vont être consommés** par la réaction de réduction.



Equation bilan de fonctionnement de la pile $\text{Cu}|\text{Ag}$:



Or, dans un circuit électrique, l'**intensité électrique circule toujours de la borne positive vers la borne négative**, sachant que les électrons, eux, circulent dans l'autre sens.

On en déduit logiquement que dans une pile :

- l'**anode** qui émet des électrons est la **borne négative**.
- la **cathode** qui récupère des électrons est la **borne positive**.

A retenir :

- A l'**anode** d'une pile électrochimique se produit toujours une **oxydation**.
- A la **cathode** d'une pile électrochimique se produit toujours une **réduction**.
- L'écriture conventionnelle ou la notation symbolique de la pile précédente est : $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

Exercice 5 :

La pile *Daniell* inventée par le britannique *John Daniell* en 1836 a pour notation symbolique : $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$.

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.

- Déterminer les deux demi-équations électroniques ainsi que l'équation bilan de fonctionnement de la pile *Daniell*.
- Déterminer la valeur du quotient de réaction initial $Q_{R,0}$.
- 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.
- Montrer que la pile arrête de débiter lorsque la concentration des ions Cu^{2+} est voisine de zéro.
- Peut-on alors qualifier cette réaction de totale ? Justifier.
- Déterminer la quantité initiale n_0 d'ions cuivreux initialement présents dans la solution de sulfate de cuivre.
- En déduire la quantité d'électrons n_e ayant circulé dans le récepteur électrique durant toute la durée de vie de la pile.
- 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.
- 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.
- 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*.
- Quelle est, des deux électrodes de la pile, celle qui a vu sa masse diminuer ? Déterminer la variation de sa masse.

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

A retenir :

La quantité d'électricité Q (en C) débitée par une pile est égale à :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = I \times \Delta t \\ \text{ou} \\ Q = n_e \times \mathcal{F} \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} I \text{ (A)} \\ \Delta t \text{ (s)} \\ n_e \text{ (mol)} \\ \mathcal{F} \text{ (C/mol)} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{l'intensité constante débitée par la pile} \\ \text{la durée de fonctionnement de la pile} \\ \text{la quantité d'électrons ayant circulé} \\ \text{le faraday} \end{array}$$