

Chapitre 2

Évolution spontanée d'un système chimique

2.1	Équilibre chimique	16
2.1.1	Réaction totale ou non totale	16
2.1.2	Sens d'évolution direct et indirect d'une réaction	16
2.2	Évolution d'un système chimique	17
2.2.1	Activité d'une espèce chimique	17
2.2.2	Quotient de réaction	17
2.2.3	Constante d'équilibre	18
2.2.4	Évolution spontanée	18
2.3	Pile électrochimique	18
2.3.1	Fonctionnement d'une pile électrochimique	18
2.3.2	Capacité et usure d'une pile	19

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.

Le chapitre s'articule autour du plan suivant :

- Équilibre chimique ([Vidéo](#))
- Évolution d'un système chimique
- Pile électrochimique ([Vidéo1](#) et [Vidéo2](#))

2.1 Équilibre chimique

2.1.1 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**.

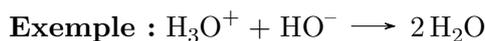
Taux d'avancement

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) :

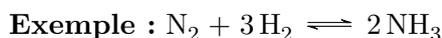
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

2.1.2 Sens d'évolution direct et indirect d'une réaction

Pour une réaction totale on utilise le symbole \longrightarrow 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.



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 .

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.

2.2 Évolution d'un système chimique

2.2.1 Activité d'une espèce chimique

Activité d'une espèce chimique

L'**activité** α d'une espèce chimique A est une grandeur sans dimension définie selon l'état physique de l'espèce dans un 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*

2.2.2 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 stoechiométrique, et celui des activités des réactifs à la puissance de leur nombre stoechiométrique :

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

Exemple : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
Le quotient réactionnel de cette réaction chimique à un instant t vaut :

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

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

2.2.3 Constante d'équilibre

Constante d'équilibre

La valeur du quotient de réaction à l'équilibre dynamique $Q_{r,\text{éq}}$ (pour une réaction non totale), est appelée **constante d'équilibre**, notée $K(T)$ ou $K^0(T)$.

$$Q_{r,\text{éq}} = K(T)$$

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**.

2.2.4 Évolution spontanée

Évolution 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.

Remarque : Si $K(T) > 10^4$, on considère que la réaction est totale dans le sens direct. A l'inverse, si $K < 10^{-4}$, on considère que la réaction est totale mais dans le sens indirect.

2.3 Pile électrochimique

2.3.1 Fonctionnement d'une pile électrochimique

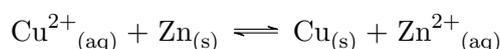
Une pile électrochimique fonctionne sur la base d'une réaction d'oxydoréduction. Le principe sera présenté en suivant l'exemple de la pile Daniell, schématisée sur la figure 2.1.

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 $\text{Zn}_{(s)}$. Le couple oxydant-réducteur mis en jeu est le couple $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}$.

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 $\text{Cu}_{(s)}$. Le couple oxydant-réducteur mis en jeu est le couple $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$.

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



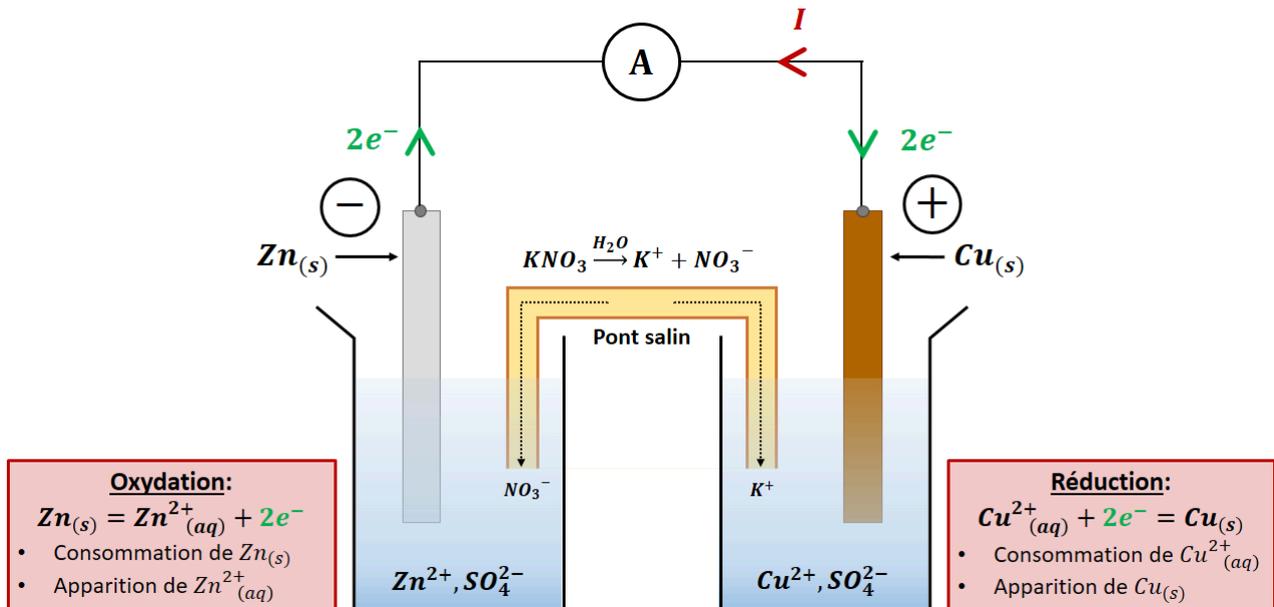


Figure 2.1 – Schéma d'une pile Daniell, exemple de pile électrochimique

La demi-pile du zinc est le siège de l'oxydation : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$. 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 : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$. 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.

2.3.2 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**.

$$Q = I \times \Delta t$$

Afin de déterminer la charge Q d'une pile, il faut savoir combien d'électrons ont été échangés durant sa période Δt de fonctionnement. Si l'on connaît l'avancement final x_f , il suffit d'utiliser la stoechiométrie de la réaction pour déterminer le nombre d'électrons échangés, noté $n(e^-)$.

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)

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

Exemple de la pile Daniell :

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

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.



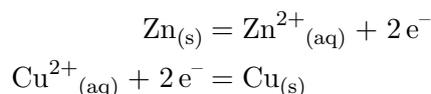
Les quantités de matières initiales des réactifs sont :

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

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

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 $n(e^-) = 2$. D'après la formule de la capacité, on obtient :

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