

CHAPITRE VI

ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

1 Quotient de réaction (Rappel).

1.1 Définition (Rappel).

Le quotient de la réaction est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. Sa valeur nous renseigne sur l'évolution du système étudié.

- On considère la transformation chimique modélisée par la réaction suivante :



On définit le quotient de réaction Q_r qui correspond un état donné du système chimique par la relation suivante :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

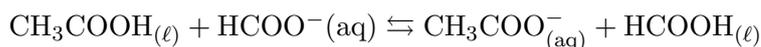
Remarques :

- Q_r est une grandeur sans unité.
- $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$: concentrations molaires des espèces chimiques exprimées en $mol.L^{-1}$.
- Dans l'expression de Q_r , il ne figure que les concentrations molaires des espèces dissoutes (le solvant "eau" ou les solides n'interviennent pas).
- La valeur de Q_r change au cours de la transformation du système chimique.

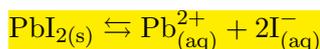
1.2 Exemples.



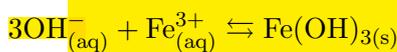
$$Q_r = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$



$$Q_r = \frac{[HCOOH] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][HCOO^-]}$$



$$Q_r = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$



$$Q_r = \frac{1}{[OH^-]^3 \cdot [Fe^{3+}]}$$

1.3 Valeur du quotient de réaction à l'équilibre.

Dans l'état d'équilibre d'un système, le quotient de réaction prend une valeur indépendante de la composition initiale, cette valeur est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction donnée :

$$K = Q_{r,eq}$$

2 Critère d'évolution spontanée.

Activité

On prépare les mélanges ❶, ❷ et ❸, qui représentent les solutions aqueuses suivantes :

- V_1 volume de solution d'acide méthanoïque $HCOOH$ de concentration, $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- V_2 volume de solution de méthanoate de sodium ($HCOO^-$, Na^+) de concentration, $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- V_3 volume de solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration, $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- V_4 volume de solution de éthanoate de sodium (CH_3COO^- , Na^+) de concentration, $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume en (mL)	Le mélange		
	❶	❷	❸
V_1	10	2,0	2,0
V_2	10	10	10
V_3	10	20	20
V_4	10	2,0	10
La valeur de pH	4,30	4,10	4,50

On donne le pH de chaque solution dans le tableau ci-contre.

1. Écrire l'équation de la réaction *acide – base* de l'acide méthanoïque et l'ion éthanoate.

$$\text{Les couples acide/base mis en jeu : } \begin{cases} HCOOH/HCOO^- & pK_{A_1} = 3,8 \\ CH_3COOH/CH_3COO^- & pK_{A_2} = 4,8 \end{cases}$$

2. Montrer que la constante d'équilibre de cette réaction K peut s'écrire : $K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$. Puis calculer sa valeur.
3. On considère l'état initial du système, calculer la valeur de quotient initial $Q_{r,i}$ pour chaque mélange, puis comparer $Q_{r,i}$ à K pour chaque mélange.
4. En utilisant la relation : $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$, calculer la valeur des rapports $\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}$ et $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ puis ses valeurs à l'état initial.
5. Déduire pour chaque mélange le sens d'évolution du système chimique.
6. En comparant la valeur $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre K , déterminer le critère qui permet de prévoir le sens d'évolution spontanée du système.

Réponses :

1. L'équation de la réaction : $HCOOH_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)}$

2. La constante d'équilibre : $K = \frac{[HCOO^-] \cdot [CH_3COOH]}{[HCOOH] \cdot [CH_3COO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} = 10^{4,8 - 3,8} = 10$

3. le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[HCOO^-]_i \cdot [CH_3COOH]_i}{[HCOOH]_i \cdot [CH_3COO^-]_i} = \frac{\frac{CV_2}{V_T} \cdot \frac{C \cdot V_3}{V_T}}{\frac{CV_1}{V_T} \cdot \frac{C \cdot V_4}{V_T}}$$

$$Q_{r,i} = \frac{V_2 V_3}{V_1 V_4}$$

	Le mélange		
	❶	❷	❸
K	10	10	10
$Q_{r,i}$	1	50	10
La comparaison	$Q_{r,i} < K$	$Q_{r,i} > K$	$Q_{r,i} = K$

4. Calcul du rapport $[A^-]/[AH]$ dans les deux cas ; initial et final.

$$\text{On a : } pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

$$\text{Donc : } \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 10^{pH - pK_A}$$

$$\text{c'est à dire : } \begin{cases} \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = 10^{pH - pK_{A_2}} \\ \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} = 10^{pH - pK_{A_1}} \end{cases}$$

	Le mélange		
	❶	❷	❸
$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{V_2}{V_1}$	1,0	5,0	5,0
$\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} = 10^{pH - pK_{A_1}}$	3,2	2,5	5,0
$\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{V_4}{V_3}$	1,0	0,1	0,50
$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = 10^{pH - pK_{A_2}}$	0,32	0,20	0,50

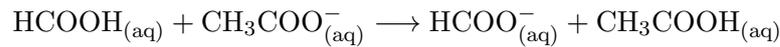
☞ L'expression des deux rapports à l'état initial est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{CV_4}{CV_3} = \frac{V_4}{V_3} \\ \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{CV_2}{CV_1} = \frac{V_2}{V_1} \end{array} \right.$$

Les résultats dans le tableau ci-dessus.

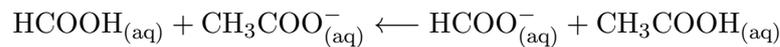
5. D'après le tableau ci-dessus.

☞ Dans le mélange ① $Q_{r,i} < K$, $[CH_3COOH]$ et $[HCOO^-]$ augmentent, par contre $[CH_3COO^-]$ et $[HCOOH]$ diminuent, on exprime cette variation par l'équation :



☆ L'évolution du système s'effectue dans le sens direct, sens qui fait augmenter Q_r

☞ Dans le mélange ② $Q_{r,i} > K$, $[CH_3COOH]$ et $[HCOO^-]$ diminuent, par contre $[CH_3COO^-]$ et $[HCOOH]$ augmentent, on exprime cette variation par l'équation :



☆ L'évolution du système s'effectue dans le sens indirect, sens qui fait diminuer Q_r

☞ Dans le mélange ③ $Q_{r,i} = K$, toutes les concentrations sont constantes.

☆ le système est en équilibre, il évolue dans aucun sens.

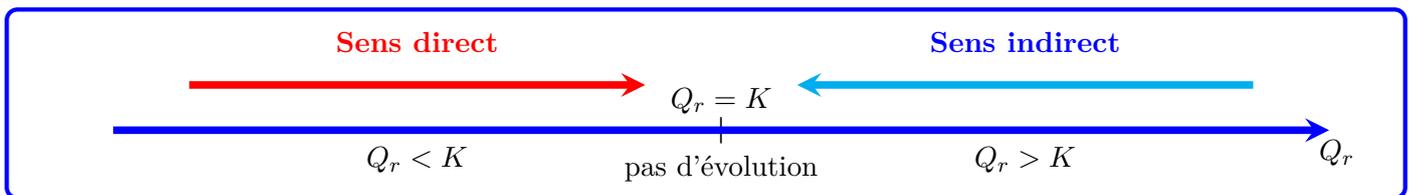
6. Critère d'évolution spontanée (Conclusion).

☞ Si le quotient de réaction initial est égal à la constante d'équilibre, soit $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre et aucune évolution spontanée est possible.

☞ Lorsque le quotient de réaction initial est différent de la constante d'équilibre, le système évolue spontanément vers un état d'équilibre :

☆ Si $Q_{r,i} < K$ le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction.

☆ Si $Q_{r,i} > K$ le système évolue dans le sens indirect de l'équation de la réaction.



CHAPITRE VII

TRANSFORMATIONS SPONTANÉES DANS LES PILES ET RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE

1 Transferts d'électrons.

1.1 Transferts spontanés directs.

Activité : Réaction d'oxydoréduction entre espèces chimiques en contact direct.

On plonge une lame de cuivre et une lame de zinc fraîchement décapées dans une solution contenant de sulfate de cuivre II de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol/L}$ et de sulfate de zinc II de même concentration C , après un certain moment, on observe un dépôt rouge sur la lame de zinc.

1. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire entre les ions cuivre II et le zinc métallique. Pourquoi la réaction est une réaction d'oxydoréduction ?
2. Déterminer la valeur initiale du quotient de réaction.
3. À 25°C , la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction est $K = 1,9 \times 10^{37}$. Quel est le sens d'évolution spontanée du système considéré ?
4. Les observations faites sont-elles en accord avec le sens d'évolution prévu ?
5. Où se fait le transfert d'électrons lors de cette réaction d'oxydoréduction ?

Réponse :

1. $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$, il y a transfert des électrons entre l'oxydant Cu^{2+} et le réducteur Zn .
2. Le système initial contient du cuivre et de zinc métallique et les cations correspondants, tel que :
 $[\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Zn}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
D'où la valeur du quotient de réaction : $\frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1,0$.
3. Puisque $Q_r, i < K$, donc le système évoluera dans le sens direct de l'équation de la réaction.
4. Le cuivre métallique se dépose sur la lame de zinc, ce qui est en accord avec le sens d'évolution spontanée prévu.
5. Les électrons n'existent pas en solution aqueuse, donc il se produit un transfert spontané et direct d'électrons entre le zinc et les ions cuivre II.

Conclusion.

Lorsque les espèces chimiques de deux couples oxydant/réducteur sont mélangées, il y a transfert spontané direct d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre couple.

1.2 Transfert spontané indirect.

1.3 Activité : réaction d'oxydoréduction avec espèces chimiques séparées (la pile Daniell).

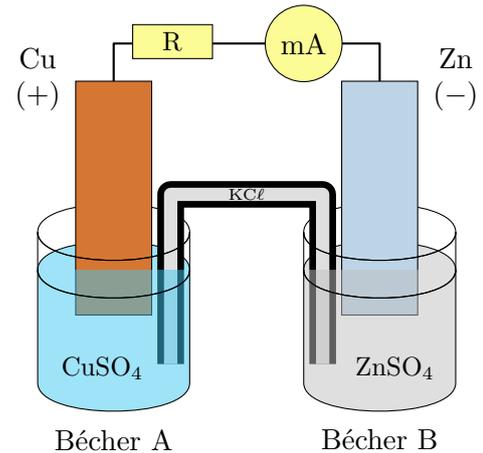
Dans un bécher A, on introduit 50mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$ et une plaque de cuivre.

Dans un bécher B, on introduit 50mL d'une solution de sulfate de zinc (II) de concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$ et une plaque de zinc.

On relie les solutions des deux béchers à l'aide d'un papier filtre imbibé dans une solution aqueuse chlorure de potassium ($K^+; Cl^-$).

On branche, en série entre les deux plaques, une résistance, un ampèremètre et un interrupteur K.

On ferme l'interrupteur K, l'ampèremètre indique le passage d'un courant qui traverse le circuit et d'intensité 0,76mA.

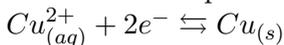


1. Quels sont les différents porteurs de charge responsables au passage du courant dans le circuit ?
2. Quel est le sens du courant électrique dans l'ampèremètre ? En déduire le sens de déplacement des différents porteurs de charge.
3. Que se passe-t-il : aux interfaces métal-solution ?
4. Comparer l'évolution spontanée de ce système et celle du système de l'activité précédente. Conclure.
5. Quel est le rôle du pont ionique ?

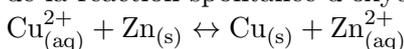
réponses :

1. ★ Dans les plaques et le conducteur ohmique, les porteurs de charge sont les électrons.
★ Dans les solutions aqueuses, les porteurs de charge sont les ions (anions et cations).
2. On sait que pour l'ampèremètre, le courant sort par le pôle positif et entre par le pôle négatif (COM), donc le courant va vers la plaque du zinc.
Les plaques, les fils de connexion, la résistance et l'ampèremètre sont parcourus par des électrons qui se déplacent en sens inverse du courant et donc de la plaque de zinc vers celle de cuivre.
Dans les solutions aqueuses ioniques de sulfate de cuivre II, de sulfate de zinc II et de chlorure de potassium sont le siège d'un déplacement des ions :
★ Les cations se déplacent dans le sens du courant. ★ les anions se déplacent en sens inverse.
3. Aux interfaces métal-solution, la nature des porteurs de charge change (les électrons n'existent pas en solution aqueuse).
★ Pour la plaque du zinc, les électrons sont libérés lors de l'oxydation du zinc métallique selon la demi-équation : $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$

★ Pour la plaque de cuivre, les électrons arrivent en s'accumulant sur la plaque et sont consommés à l'interface métal-solution lors de la réduction des ions cuivre II en métal cuivre selon la demi-équation :



4. Il s'agit de la même évolution et on obtient la même équation de la réaction spontanée d'oxydoréduction :

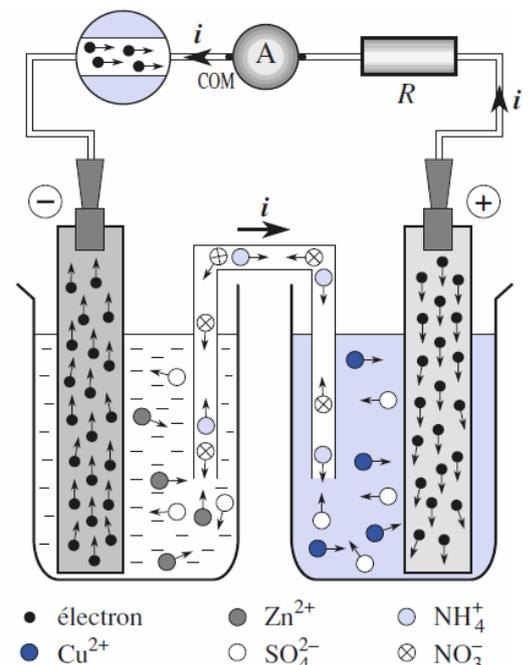


Il y a eu un transfert d'électrons spontané de la plaque zinc métallique vers les ions cuivre II mais de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

5. Le pont ionique a deux rôles :

★ La fermeture du circuit.

★ L'immigration des ions d'un compartiment vers l'autre en conservant la neutralité des deux solutions et le passage de courant électrique.



- électron
- Zn^{2+}
- Cu^{2+}
- SO_4^{2-}
- NH_4^+
- ⊗ NO_3^-

Conclusion :

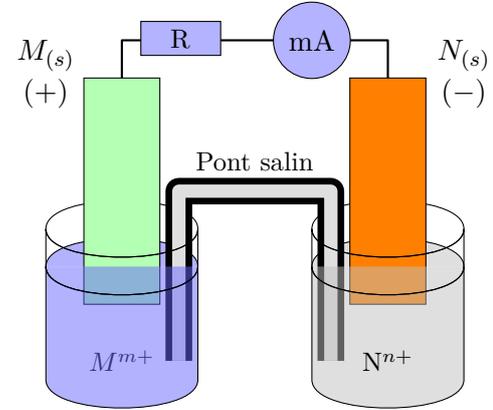
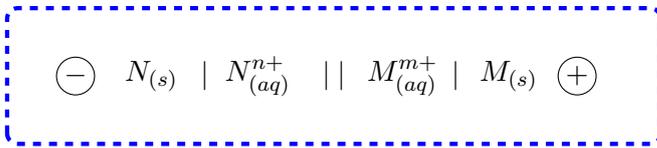
Un transfert spontané d'électrons peut se produire entre les espèces chimiques de deux couples oxydant/réducteur, que ces deux couples soient mélangés ou séparés par un circuit électrique.

2 Constitution d'une pile électrique

En général une pile est constituée :

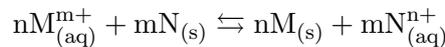
- ☞ D'une plaque d'un métal M plongé dans une solution contenant les ions métalliques M^{m+} de ce métal.
- ☞ D'une plaque d'un autre métal N plongé dans une solution contenant les ions métalliques N^{n+} de ce métal.
- ☞ D'un pont salin qui relie les deux solutions.

On représente symboliquement la pile par la **représentation conventionnelle** suivante :



Le pôle négatif de la pile est appelé **l'anode** et le pôle positif de la pile est appelé **la cathode**.

- ★ À l'anode : $N_{(s)} \rightleftharpoons N_{(aq)}^{n+} + ne^-$ **Oxydation anodique**
- ★ À la cathode $M_{(aq)}^{m+} + me^- \rightleftharpoons M_{(s)}$ **Réduction cathodique**
- ★ **L'équation globale :**



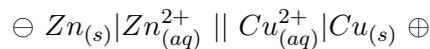
☛ La pile électrochimique convertit l'énergie chimique (résultat d'un transfert spontané d'électrons entre deux couples oxydant/réducteur) en énergie électrique.

réduCtion
a
t
h
o
d
e

oxydAtion
a
n
o
d
e

Remarque :

On représente symboliquement **la pile Daniell** par le schéma conventionnel suivant :



3 Force électromotrice d'une pile.

Pour mesurer la force électromotrice E d'une pile, on branche un voltmètre entre ses électrodes.

Exemple : On reprend la pile précédente (*Cuivre-Zinc*) et on branche un voltmètre entre ses électrode en reliant la borne COM à l'électrode de zinc le voltmètre indique :

$$U = V_{Cu} - V_{Zn} = 1,10V$$

C'est à dire que : $V_{Cu} > V_{Zn}$ donc, L'électrode de cuivre constitue le pôle positif (**cathode**), et l'électrode de zinc son pôle négatif (**anode**).

4 Évolution spontanée d'une pile.

- ☞ Au cours du fonctionnement, la pile constitue un système hors équilibre $Q_{r,i} < K$.
- ☞ Le critère d'évolution spontanée permet de déterminer le sens de déplacement des porteurs de charges dans une pile.

- ☞ Au cours de l'évolution, l'avancement x de la réaction augmente, Q_r augmente et $I \neq 0$.
- ☞ À l'équilibre, la pile ne débite de courant (**pile usée**) et $x = x_{eq}$, $Q_r = Q_{r,eq} = K$ et $I = 0$.

4.1 Quantité d'électricité et bilan de matière

4.1.1 Quantité d'électricité débitée par une pile.

La quantité d'électricité Q mise en jeu au cours du fonctionnement d'un générateur électrochimique est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés.

$$Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot | -e | = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$$

- ☞ Q : La quantité d'électricité en (C).
- ☞ $n(e^-)$: La quantité de matière d'électrons échangées en (mol)
- ☞ $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: La constante d'Avogadro.
- ☞ $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$: Charge d'un électron.

Remarque :

- ☞ La valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons définit le *faraday*, de symbole \mathcal{F} :

$$\mathcal{F} = |N_A \cdot (-e)| = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- ☞ Une pile, débitant un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt , fait circuler une quantité d'électricité :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

- ☞ La quantité d'électricité débitée entre l'état initial et l'état d'équilibre final du système constituant la pile est la quantité d'électricité maximale Q_{max} pouvant être débitée par la pile $Q_{max} = n(e^-)_{max} \cdot \mathcal{F} = I \cdot \Delta t_{max}$ tel que :

Q_{max} : est appelée la capacité d'une pile. Pour la déterminer, il est nécessaire de déterminer le réactif limitant de la pile. et Δt : durée de vie de la pile.

4.1.2 Bilan de matière.

On considère une pile dont la représentation conventionnelle est : $\ominus \text{Cu}_{(s)} | \text{Cu}_{(aq)}^{2+} || \text{Ag}_{(aq)}^+ | \text{Ag}_{(s)} \oplus$
Sachant que la pile débite pendant un temps $\Delta t = 1,5 \text{ mn}$ un courant d'intensité $I = 86 \text{ mA}$.

1. Quelle est la quantité d'électricité transportée pendant ce temps ?
2. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction puis déterminer l'expression de l'avancement x en fonction de I , Δt et \mathcal{F} et calculer sa valeur.
3. Déterminer la variation de la masse de chaque électrode pendant la durée Δt
4. Déterminer la variation de la quantité de matière des ions Cu^{2+} et celle des ions Ag^+ dans la pile pendant la durée Δt .

On donne : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g/mol}$ $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$

Réponses :

1. La quantité d'électricité transportée pendant Δt est :

$$Q = I \cdot \Delta t \Rightarrow Q = 86 \cdot 10^{-3} \times 1,5 \times 60 = 7,74 \text{ C}$$

2. Le tableau d'avancement de cette réaction.

Équation de la réaction		$2\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cu}_{(s)}$	\longrightarrow	$2\text{Ag}_{(s)}$	+	$\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$	$n(e^-)$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière en mol							
État initial	0	$n_0(\text{Ag}^+)$		$n_0(\text{Cu})$		$n_0(\text{Ag})$		$n_0(\text{Cu}^{2+})$	0
É. intermédiaire	x	$n_0(\text{Ag}^+) - 2x$		$n_0(\text{Cu}) - x$		$n_0(\text{Ag}) + 2x$		$n_0(\text{Cu}^{2+}) + x$	2x

Le nombre des électrons échangés est 2 donc : $n(e^-) = 2x$ d'où $Q = I \cdot \Delta t = 2x \cdot \mathcal{F} \Rightarrow x = \frac{I \cdot \Delta t}{2\mathcal{F}}$
 $\Rightarrow x = \frac{86 \cdot 10^{-3} \times 1,5 \times 60}{2 \times 96500} = 4,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

3. ★ La variation de la masse de l'électrode de cuivre : $\Delta m(\text{Cu}) = m(\text{Cu})_f - m(\text{Cu})_i$ or : $m = n.M$
 $\Delta m(\text{Cu}) = [n(\text{Cu})_f - n(\text{Cu})_i].M(\text{Cu}) \Rightarrow \Delta m(\text{Cu}) = [n_0(\text{Cu}) - x - n_0(\text{Cu})].M(\text{Cu})$
 \Rightarrow Donc : $\Delta m(\text{Cu}) = -x.M(\text{Cu}) = -4,01.10^{-5} \times 63,5 = -2,54 \text{ mg}$.
• Le signe (-) montre que le cuivre disparaît pendant le fonctionnement de la pile et l'électrode de cuivre se consomme et sa masse diminue de 2,54 mg pendant la durée $\Delta t = 1,5 \text{ min}$.
- ★ La variation de la masse de l'électrode d'Argent : $\Delta m(\text{Ag}) = m(\text{Ag})_f - m(\text{Ag})_i$ or : $m = n.M$
 $\Delta m(\text{Ag}) = [n(\text{Ag})_f - n(\text{Ag})_i].M(\text{Ag}) \Rightarrow \Delta m(\text{Ag}) = [n_0(\text{Ag}) + 2x - n_0(\text{Ag})].M(\text{Ag})$
 \Rightarrow Donc : $\Delta m(\text{Ag}) = 2.x.M(\text{Ag}) = 8.10^{-5} \times 108 = 8,64 \text{ mg}$.
• La masse de l'électrode d'argent augmente de 8,64 mg pendant la durée $\Delta t = 1,5 \text{ min}$.
4. ★ La variation de la quantité de matière des ions Cu^{2+} : $\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Cu}^{2+})_f - n(\text{Cu}^{2+})_i$
 $\Rightarrow \Delta n(\text{Cu}^{2+}) = [n_0(\text{Cu}^{2+}) + x - n_0(\text{Cu}^{2+})]$
 \Rightarrow Donc : $\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = x = 4.10^{-5} \text{ mol}$.
• $\Delta n(\text{Cu}^{2+}) > 0$, donc la quantité de matière $n(\text{Cu}^{2+})$ a augmenté.
- ★ La variation de la quantité de matière des ions Ag^+ : $\Delta n(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}^+)_f - n(\text{Ag}^+)_i$
 $\Rightarrow \Delta n(\text{Ag}^+) = [n_0(\text{Ag}^+) - 2x - n_0(\text{Ag}^+)]$
 \Rightarrow Donc : $\Delta n(\text{Ag}^+) = 2x = 8.10^{-5} \text{ mol}$.
• $\Delta n(\text{Ag}^+) < 0$, donc la quantité de matière $n(\text{Ag}^+)$ a diminué.
-