

## L'évolution spontanée d'un système chimique



## 1. Rappel sur le quotient d'une réaction

Le quotient de réaction  $Q_r$  pour une réaction chimique d'équation :  $aA(aq) + bB(aq) \rightleftharpoons cC(aq) + dD(aq)$

s'écrit dans un état donné du système :  $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$  L'expression de  $Q_r$  ne fait intervenir que les concentrations des espèces

chimiques dissoutes, exprimées en mol/l et  $Q_r$  est sans unité .

## N.B

A une température donnée, le quotient de réaction à l'équilibre  $Q_{r,eq}$  est une constante quel que soit l'état initial considéré :  $K = Q_{r,eq}$

- La constante d'équilibre dépend uniquement de la température.
- Le taux d'avancement final d'une réaction à température donnée dépend de la constante d'équilibre (plus cette constante est grande, plus le taux d'avancement est grand), mais dépend aussi des conditions initiales.

## 2. Le critère d'évolution d'un système:

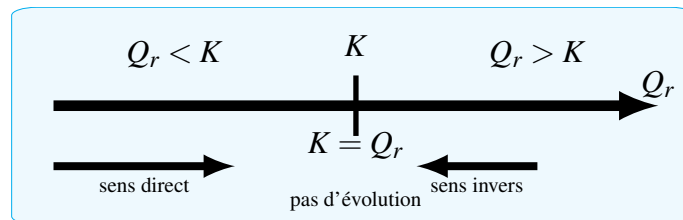
Un système chimique va évoluer de façon que  $Q_r$  tend vers la valeur de la constante d'équilibre  $K$

On en distingue trois cas

$K = Q_r$  Le système est en équilibre et n'évolue dans aucun sens : la composition du système ne varie plus.

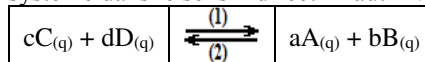
$K > Q_r$  L'évolution spontanée se produit dans le **sens direct (1)** (sens de consommation des réactifs)  $K \rightarrow Q_r$

$K < Q_r$  L'évolution spontanée se produit dans le **sens indirect (2)** (sens de consommation des Produits)  $K \leftarrow Q_r$



## N.B

Dans la cas ou  $K < Q_r$  et évolution du système dans le sens indirect il faut inverser l'écriture de l'équation



Lorsque l'on modifie la quantité de matière de l'une des espèces chimiques présente dans un système chimique à l'équilibre, l'évolution s'oppose à cette modification :

- Si une espèce chimique est apportée, l'évolution se fait dans le sens de sa consommation.
- Si une espèce chimique est éliminée, l'évolution se fait dans le sens de sa production.

## 3. Application

On introduit dans un bécher :

- \*  $V_1 = 10,0ml$  d'une solution d'acide acétique de concentration  $C = 0,010mol/l$
- \*  $V_2 = 10,0ml$  d'une solution d'acétate de sodium fraîchement préparée de même concentration  $C$  ;
- \*  $V_3 = 20,0ml$  d'une solution d'ammoniac  $NH_3$  de concentration  $C' = 0,025mol/l$  ;
- \*  $V_4 = 10,0ml$  d'une solution de chlorure d'ammonium  $NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$  de même concentration  $C'$  .

1. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire en considérant l'acide acétique comme un réactif .
2. On donne la constante d'acidité des deux couples  $K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 10^{-4,8}$  et  $K_a(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,2}$  . Déterminer la constante d'équilibre  $K$  associée à cette réaction .
3. Déterminer la valeur de la quotient de réaction dans l'état initial  $Q_{r,i}$  du système .
4. Dans quel sens le système va-t-il évolué ?

## Réactions spontanées dans les piles et production d'énergie



1. **Réaction spontanée** : toute réaction chimique qui peut se dérouler sans apport d'énergie du milieu extérieur est appelée réaction spontanée.

## 2. Une pile électrochimique :

**Une pile électrochimique** est un générateur qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique.

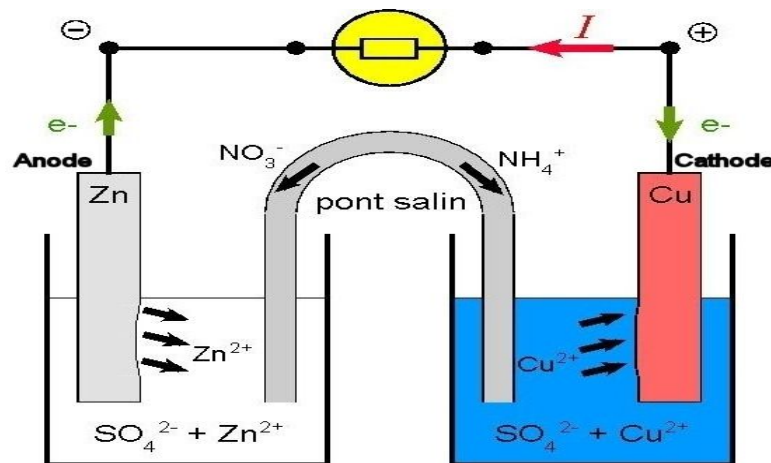
Une pile est constituée par deux demi-piles reliées par un **pont salin**.

- Une demi-pile est l'ensemble constitué d'un métal plongeant dans une solution contenant son cation conjugué. Les deux métaux sont appelés électrodes et constituent les pôles de la pile. Elles font donc référence chacune à **un couple oxydo-réducteur**  $Mn^+(aq)/M(s)$ .
- Un pont salin : il permet d'assurer la fermeture du circuit électrique, le déplacement de porteurs de charges et la neutralité de chaque électrolyte. Il n'intervient en rien dans l'équation de la réaction qui fournit l'énergie.

## 2. Exemple "pile Daniell" :

- La pile est constituée de deux compartiments dont l'un contient une solution de sulfate de zinc ( $Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ ) dans laquelle est immergée une plaque de zinc métallique (Anode). L'autre compartiment de la pile contient une solution de sulfate de cuivre ( $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ ) dans laquelle baigne une plaque métallique de cuivre (Cathode).
- Les deux solutions sont reliées par un **pont salin** (solution de **chlorure de potassium**  $KCl$  ou de **nitrate de potassium**  $KNO_3$  qui sert à équilibrer les charges).
- La pile Daniell est constituée de deux demi-piles constituées par les deux couples  $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$  et  $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$
- L'aiguille de l'ampèremètre (ou du voltmètre) dévie : le courant électrique passe alors de la plaque de cuivre  $Cu$  vers la plaque de zinc  $Zn$

### Représentation de la pile et information sur le circuit



- Le sens du courant électrique est de l'électrode Cuivre vers l'électrode zinc
  - Les électrons circulent, dans le circuit électrique extérieur, de l'électrode zinc vers l'électrode Cuivre
  - Les ions, dans les électrolytes, assurent le transport du courant
  - La solution de sulfate de zinc s'enrichit en ions zinc  $Zn^{2+}$ , alors pour compenser cet excès de charge positive, des ions négatifs du pont salin passent dans cette solution.
  - La solution de sulfate de cuivre II s'appauvrit en ions cuivre  $Cu^{2+}$ , pour compenser ce défaut de charge positive, des ions positifs du pont salin passent dans cette solution.
- Cette double migration des ions du pont salin assure le passage du courant entre les deux demi-piles.

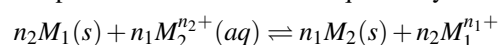
### Transformation

- Des électrons sont cédés par l'électrode de Zinc :  $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$
- Des électrons sont captés par la solution ionique d'ions cuivre II :  $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$
- L'équation bilan est alors :  $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

### Représentation conventionnelle de la pile (-) $Zn/Zn^{2+} || Cu^{2+}/Cu$ (+)

### NB :

Au cours de fonctionnement d'une pile, il se produit une réaction chimique d'oxydoréduction d'équation chimique :



On schématise une pile conventionnellement par :  $\ominus M_1/M_1^{n_1+} // M_2^{n_2+}/M_2 \oplus$  On l'appelle **le schéma conventionnel**

### 3. Quantité d'électricité fournie :

Au cours d'une durée de fonctionnement d'une pile  $\Delta t$ , Le circuit extérieur de la pile est traversé par un courant électrique continue  $I$ .

On appelle  $Q$ , la quantité d'électricité qui traverse le circuit pendant cette durée, est donnée par la relation suivante :  $Q = N \times |e|$

Avec  $N$  est le nombre des électrons qui traverse le circuit pendant cette durée et  $e$  la charge élémentaire  $|e| = 1,6 \times 10^{-19} C$

$1F = 1N_A \cdot e = 96500 C \cdot mol^{-1} = 9.65 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$ ; Quantité de matière d'une mole d'électron

$$n(e) = \frac{N}{N_A} = \frac{Q}{N_A \cdot e} = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F} : \text{la quantité de matière des électrons échangés}$$

avec :	$n(e)$ : la quantité de matière d'électrons échangés en moles (mol) $Q = I \cdot \Delta t = N \cdot e = n(e) \cdot F$ : la quantité d'électricité en Coulomb (C) $I$ : l'intensité du courant en ampère (A) $\Delta t$ : le temps de transfert des électrons en seconde (s) $N$ : Le nombre d'électrons traversant une portion de circuit pendant $\Delta t$
--------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**NB :**

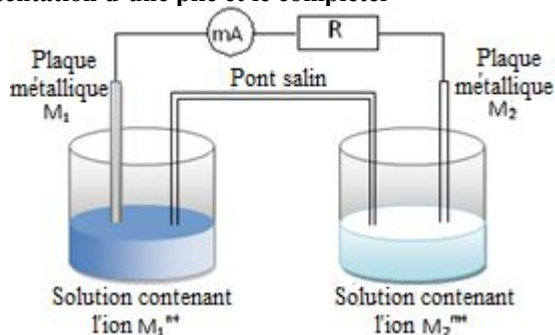
Lorsque la pile :

- **Débite**, le système chimique est **hors équilibre**  $Q_r \neq K$ ,
  - **Est usée** correspond à l'état d'équilibre  $Q_r = K$ , il ne se produit plus de réaction aux électrodes.
- L'intensité du courant est alors nulle.

**\*\*** Comment déterminer la polarité d'une pile

- **Anode** : est l'électrode qui est le siège de l'oxydation et constitue le **pôle négatif (-)** de la pile.
- **Cathode** : est l'électrode qui est le siège de la réduction et constitue le **pôle positif (+)** de la pile

Représentation d'une pile et le compléter



On a besoin d'une **information** pour :

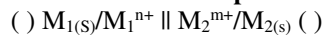
**Information du circuit**

- Sens du courant électrique
- Pole positif du pole négatif
- Sens de déplacement du courant
- Sens de déplacement des porteurs de charges
  - Les électrons dans le circuit extérieur
  - Les ions positifs et négatifs dans les solutions et le pont salin

**Transformation chimique**

- Le réactif ou produit :  $M_1^{n+}/M_1$  et  $M_2^{m+}/M_2$
- Ecrire les demis équations redox
- En déduire l'équation bilan

**Représentation conventionnelle de la pile**



**INFORMATION**

L'information peut être relative :

<p><b>Au Circuit</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sens du courant</li> <li>- Sens des électrons</li> <li>- Pole positif ou pole négatif (COM)</li> <li>- Sens de déplacement des ions</li> </ul>	<p><b>A un Réactif</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Réagit</li> <li>- Diminue</li> <li>- S'oxyde</li> <li>- Se réduit</li> <li>- Disparition</li> <li>- Dégradation</li> </ul>	<p><b>A un Produit</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Se produit ou Production</li> <li>- Dépôt de</li> <li>- Apparaît ou Apparition</li> <li>- Augmentation</li> <li>- Dégagement</li> </ul>	<p><b>A la Prévision de l'évolution</b></p> <p>Comparer <math>K</math> et <math>Q_r</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>K &gt; Q_r</math> : Evolution dans le sens direct</li> <li>- <math>K &lt; Q_r</math> : Evolution dans le sens indirect</li> </ul>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## EXERCICE 1

On réalise une pile en utilisant le matériel et les produits suivants :

- un bécher contenant le volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$  de concentration molaire  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- un bécher contenant le volume  $V_2 = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$  de concentration molaire  $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- un fil de cuivre ;
- un fil d'argent ;
- un pont salin contenant une solution aqueuse saturée de nitrate de potassium  $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ .

### Données :

- $1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ;
- Constante d'équilibre associée à l'équation  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  est  $K = 2,2 \cdot 10^{15}$ .

On relie les électrodes de la pile à un conducteur ohmique en série avec un ampèremètre, et on observe le passage d'un courant électrique dans le circuit extérieur de la pile.

1. Calculer la valeur du quotient de la réaction  $Q_{r,i}$  dans l'état initial du système chimique. En déduire le sens spontané de l'évolution de ce système.
2. On fait fonctionner la pile pendant une longue durée jusqu' à ce qu'il s'épuise. Déterminer la valeur de la quantité d'électricité qui traverse le conducteur ohmique depuis le début de fonctionnement de la pile jusqu' à son épuisement, sachant que le réactif limitant est l'ion  $\text{Ag}^+$ .

## EXERCICE 2

Les piles électrochimiques sont l'une des applications des réactions d'oxydoréduction. Au cours de leur fonctionnement, une partie de l'énergie chimique produite par ces réactions est transformée en énergie électrique.

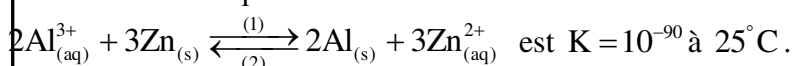
On réalise la pile Aluminium – Zinc en plongeant une plaque d'aluminium dans un bécher contenant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de chlorure d'aluminium  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  de concentration molaire initiale  $C_1 = [\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et une plaque de zinc dans un autre bécher contenant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de zinc  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration molaire initiale  $C_2 = [\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On relie les deux solutions par un pont salin. On monte entre les pôles de la pile, un conducteur ohmique (D), un ampèremètre et un interrupteur k (figure 1).

### Données :

- La masse de la partie de la plaque d'aluminium immergée dans la solution de chlorure d'aluminium, à l'instant de la fermeture du circuit, est  $m_0 = 1,35 \text{ g}$ ,
- La masse molaire de l'aluminium  $M(\text{Al}) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- La constante de Faraday :  $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

La constante d'équilibre associée à la réaction :



On ferme l'interrupteur k à l'instant  $t=0$ ; un courant d'intensité considérée constante :  $I = 10 \text{ mA}$  circule dans le circuit.

1-Calculer le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  à l'état initial et en déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique.

2-Représenter le schéma conventionnel de la pile étudiée en justifiant sa polarité.

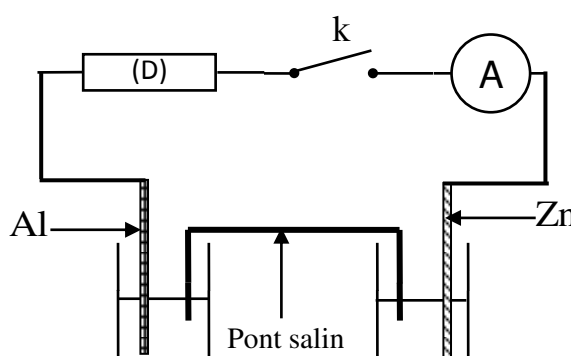


Figure 1

3-Trouver, lorsque la pile est totalement épuisée :

3-1- la concentration des ions aluminium dans la solution de chlorure d'aluminium.

3-2- la durée  $\Delta t$  du fonctionnement de la pile.

### EXERCICE 3

L'objectif de cette partie est l'étude de la pile Cuivre-Aluminium .

#### Données :

- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

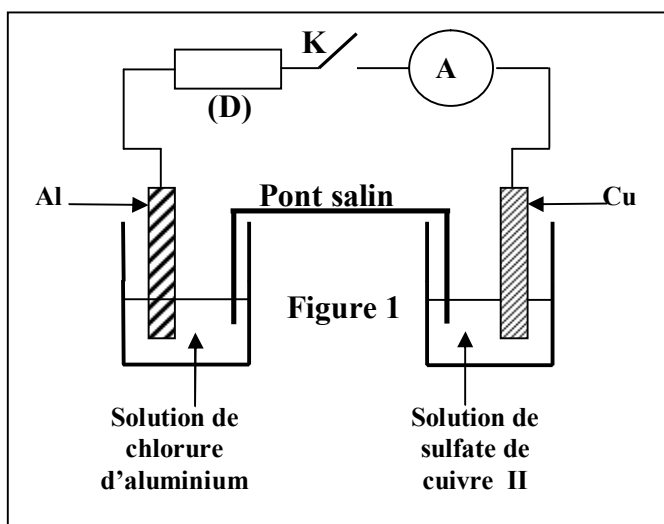
- Masse molaire atomique de l'élément aluminium :  $M = 27\text{g.mol}^{-1}$ .

- Constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre le métal cuivre et les ions aluminium  $3\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Al}_{(aq)}^{3+} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 3\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Al}_{(s)}$  est  $K = 10^{-20}$  .

On réalise la pile Cuivre – Aluminium en reliant deux demi- piles par un pont salin de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ) .

La première demi- pile est constituée d'une lame de cuivre partiellement immergée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre II ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_0$  et de volume  $V = 50 \text{ mL}$  .

La deuxième demi-pile est constituée d'une lame d'aluminium partiellement immergée dans une solution aqueuse de chlorure d'aluminium ( $\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ ) de même concentration  $C_0$  et de même volume  $V$ .



On branche entre les pôles de la pile un conducteur Ohmique (D), un ampèremètre et un interrupteur K (figure1).

A l'instant  $t=0$  on ferme le circuit , un courant électrique d'intensité constante  $I$  circule alors dans le circuit .

La courbe de la figure2 représente la variation de la concentration  $[\text{Cu}^{2+}]$  des ions cuivre II existant dans la première demi- pile en fonction du temps .

1- 1.1- En utilisant le critère d'évolution spontanée, déterminer le sens d'évolution du système chimique constituant la pile .

1.2- Donner la représentation conventionnelle de la pile étudiée.

2- 2.1- Exprimer la concentration  $[\text{Cu}^{2+}]$  à un instant  $t$  en fonction de  $t$ ,  $C_0$ ,  $I$ ,  $V$  et  $F$ .

2.2- En déduire la valeur de l'intensité  $I$  du courant électrique qui passe dans le circuit .

3- La pile est entièrement usée à une date  $t_c$  .Déterminer, en fonction de  $t_c$ ,  $F$ ,  $I$  et  $M$ , la variation  $\Delta m$  de la masse de la lame d'aluminium lorsque la pile est entièrement usée. Calculer  $\Delta m$  .

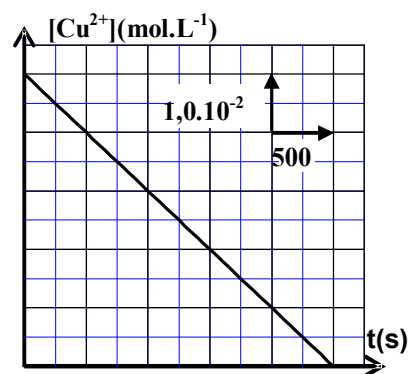


Figure 2

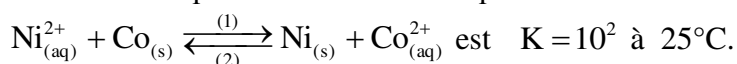
### EXERCICE 4

Le fonctionnement d'une pile chimique est basé sur la transformation d'une partie de l'énergie chimique, résultant des transformations chimiques, en énergie électrique.

On étudie dans cette partie la pile nickel-cobalt

Données : - Masse molaire du Nickel :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$  . - Constante de Faraday :  $1F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$  .

La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction :



On réalise une pile, en plongeant une plaque de nickel dans un bécher contenant un volume  $V = 100\text{mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de nickel II :  $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration molaire initiale  $C_1 = [\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 3.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ , et une plaque de cobalt dans un autre bécher contenant un volume  $V = 100\text{mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de cobalt II :  $\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration molaire initiale  $C_2 = [\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 0,3 \text{mol.L}^{-1}$ . Les deux solutions sont reliées par un pont salin.

On monte en série avec cette pile un conducteur ohmique, un ampèremètre et un interrupteur. On ferme le circuit ainsi formé à un instant de date  $t=0$ . Un courant d'intensité  $I$ , considérée constante, circule dans le circuit.

1- Choisir, parmi les propositions suivantes, la réponse juste :

- a- Le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile est le sens (2) de l'équation de la réaction
- b- L'électrode de cobalt est la cathode.
- c- Les électrons circulent à travers le pont salin pour maintenir l'électroneutralité des solutions.
- d- Le sens du courant électrique à l'extérieur de la pile est de l'électrode de nickel vers l'électrode de cobalt.
- e- L'oxydation se produit à la cathode.

2- Trouver, en fonction de  $K$ ,  $F$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $V$  et  $I$ , l'expression de la date  $t_e$  à laquelle

l'équilibre du système chimique est atteint. Calculer la valeur de  $t_e$  sachant que  $I = 100\text{mA}$ .

3- Calculer la variation  $\Delta m$  de la masse de l'électrode de nickel entre les instants de date  $t=0$  et  $t=t_e$ .

### EXERCICE 5 : Pile de concentration

L'objectif de cet exercice est l'étude d'une pile de concentration cuivre-cuivre.

La pile représentée dans la figure (2) est constituée de :

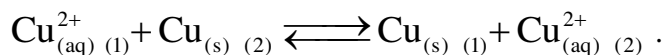
- Un bécher ① contenant un volume  $V_1 = 50\text{mL}$  de solution ( $S_1$ ) de sulfate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_1$  dans laquelle est plongée une partie d'une lame de cuivre ( $L_1$ ).
- Un bécher ② contenant un volume  $V_2 = V_1$  de solution ( $S_2$ ) de sulfate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_2$  dans laquelle est plongée une partie d'une lame de cuivre ( $L_2$ ).
- Un pont ionique qui relie les deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ).

On relie les deux lames de cuivre ( $L_1$ ) et ( $L_2$ ) par un conducteur Ohmique de résistance  $R$ , un ampèremètre et un interrupteur  $K$ .

On représente par  $\text{Cu}_{(1)}^{2+}$  les ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  dans le bécher ① et par

$\text{Cu}_{(2)}^{2+}$  les ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  dans le bécher ②.

Lorsqu'on ferme l'interrupteur  $K$ , il se produit dans la pile une réaction d'oxydo-réduction d'équation :



On réalise deux expériences (a) et (b) en utilisant les valeurs des concentrations indiquées dans le tableau ci-dessous.

On mesure l'intensité du courant  $I$  qui passe dans le conducteur ohmique lorsqu'on ferme l'interrupteur dans chacune des expériences et on note le résultat obtenu dans le même tableau :

	Expérience (a)		Expérience (b)	
Concentration (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$C_1 = 0,010$	$C_2 = 0,10$	$C_1 = 0,10$	$C_2 = 0,10$
Intensité $I$ de courant (en mA)	$I_1 = 140$		$I_2 = 0$	

**Donnée :** constante de Faraday :  $F = 9,65.10^4 \text{C.mol}^{-1}$ .

1- Dédurre à partir des résultats expérimentaux indiqués dans le tableau ci-dessus la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction.

2- On s'intéresse à l'expérience (a) et on prend pour origine des dates ( $t=0$ ) l'instant où l'on ferme l'interrupteur.

2.1- indiquer le pôle positif de la pile en justifiant la réponse.

2.2- Etablir l'expression de l'avancement  $x$  de la réaction qui a eu lieu en fonction du temps  $t$  en considérant que l'intensité du courant  $I_1$  reste constante au cours du fonctionnement de la pile. Calculer le taux d'avancement de la réaction à l'instant  $t=30\text{min}$ .

2.3- Calculer les concentrations  $[\text{Cu}_{(1)}^{2+}]_{(\text{éq})}$  et  $[\text{Cu}_{(2)}^{2+}]_{(\text{éq})}$  dans les béchers ① et ② lorsque la pile est consommée.

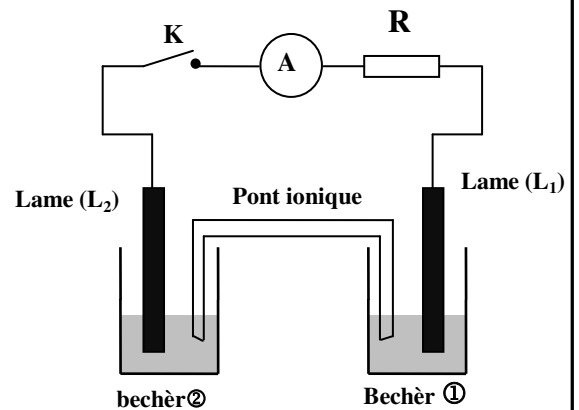


Figure2