

# Évolution spontanée d'un système chimique

Niveau : Lycée

Prérequis : réactions totales, tableau d'avancement, oxydoréduction

## Introduction

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des réactions quantitatives. Mais en réalité, toutes les réactions ne le sont pas, elles sont caractérisées par un état final où les réactifs et les produits sont présents. Elles sont alors réversibles et peuvent se faire dans les deux sens. Dans cette leçon nous allons quantifier l'évolution d'une réaction chimique.

## I Équilibre d'une transformation chimique

### 1) État final d'un système

On a déjà vu qu'une réaction pouvait être quantitative, auquel cas l'avancement est égal à l'avancement maximal.



On considère maintenant la réaction suivante :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Tableau d'avancement (n moles d'acide)

Ici,  $n \neq x_f$

On définit alors l'équilibre chimique : un système est à l'équilibre chimique lorsque les quantités de matière des espèces qui le composent n'évoluent plus.

On va maintenant voir un moyen de prédire l'état final d'un système.

### 2) Quotient réactionnel

On associe à chaque réaction une grandeur notée Q, appelé quotient réactionnel. Comme dit précédemment, il permet de prévoir l'évolution du système.

Pour la réaction précédente, il s'écrit :  $Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

- ➔ Seules les réactions apparaissent dans l'expression de Q
- ➔ Pour l'eau, parler de concentration n'a pas de sens

De manière générale :  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

$$Q = \frac{[C]^{\gamma} [D]^{\delta} C^{0\alpha} C^{0\beta}}{C^{0\gamma} C^{0\delta} [A]^{\alpha} [B]^{\beta}}$$

$C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  est la concentration standard

Autre exemple :  $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$

$$Q = \frac{C^{02}}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

→ Pour un solide, parler de concentration n'a aucun sens

### 3) Constante d'équilibre

Définition : La constante d'équilibre correspond au quotient réactionnel lorsque le système est à l'équilibre. Elle ne dépend que de la température et impose les concentrations.

$$Q_{eq} = K^{\circ}(T), \text{ pour l'exemple précédent : } K^{\circ} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}C^0}$$

Expérience : faire un tableau d'avancement pour des concentrations différentes d'acide acétique, relier la conductivité à l'avancement final et vérifier que  $K^{\circ}$  est inchangé.

→  $K^{\circ}$  est indépendant des conditions initiales

Plus  $K^{\circ}$  est élevée, plus l'avancement final se rapproche de l'avancement maximal.

- Si  $K^{\circ} \gg 1$ , la réaction est quantitative
- Si  $K^{\circ} \ll 1$ , la réaction est peu avancée

Si on considère la réaction inverse :  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

On note  $K^{\circ'}$  la constante d'équilibre de cette réaction, on a donc :  $K^{\circ'} = \frac{1}{K^{\circ}} \ll 1$

Critère d'évolution (faire un schéma juste après pour résumer) :

- Si  $Q < K^{\circ}$  : la réaction s'effectue dans le sens direct
- Si  $Q > K^{\circ}$  : la réaction s'effectue dans le sens indirect
- Si  $Q = K^{\circ}$  : le système est à l'équilibre

Nous allons à présent appliquer ce formalisme à la pile Daniell.

## II Évolution spontanée en oxydoréduction

### 1) Rappels

Une réaction d'oxydoréduction résulte d'un transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

$\text{Ox}_1 + n_1e^- = \text{Ré}_1$  (réduction) et  $\text{Ré}_2 = \text{Ox}_2 + n_2e^-$  (oxydation)

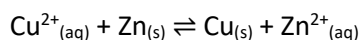
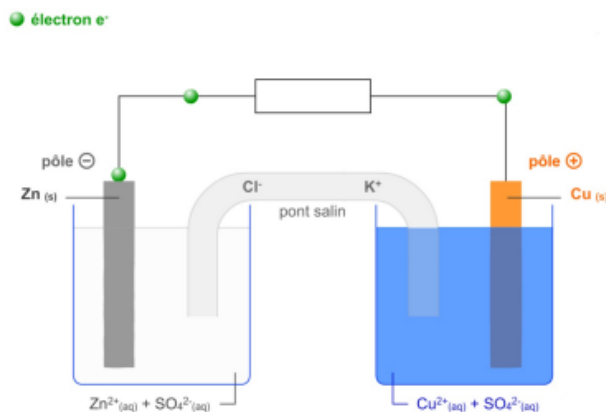
Ex :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

## 2) Fonctionnement d'une pile électrochimique

Une pile électrochimique convertit l'énergie chimique en énergie électrique, elle fonctionne sur la base d'une réaction d'oxydoréduction. Elle est composée de deux demi-piles contenant chacune un couple oxydoréducteur et reliées par un pont-salin, qui permet de fermer le circuit.

Ici on considère une pile Daniell, pour laquelle le premier compartiment contient une solution de sulfate de zinc dans laquelle est plongée une électrode de zinc, et le deuxième compartiment contient une solution de sulfate de cuivre dans laquelle est plongée une électrode de cuivre.

Le pont-salin contient des sels comme KCl ou KNO<sub>3</sub>. Les ions K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> migrent d'un compartiment à l'autre et assurent la neutralité électrique dans les deux compartiments de la cellule.



## 3) Évolution spontanée de la pile

Pour savoir dans quel sens se fait la réaction, on réalise une petite expérience :

Expérience : brancher deux piles Daniell en série avec une DEL (on en met deux pour dépasser la tension de seuil de la DEL). Dès que les réactifs sont mis en contact, la DEL s'allume, donc les piles débitent, la réaction est spontanée.

La réaction ne se fait que dans un sens, et nous allons maintenant le prouver.

Le quotient réactionnel s'écrit initialement :  $Q_i = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_0}{[\text{Cu}^{2+}]_0}$

On choisit de prendre des concentrations identiques pour les Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), donc Q = 1.

On admet que la constante d'équilibre vaut :  $K^\circ = e^{\frac{n(E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}})}{0,06}}$ , avec n le nombre d'électron échangés.

$K^\circ = 5 \cdot 10^{36} \gg 1$ ,  $Q_i < K^\circ$  donc la réaction se fait dans le sens direct : on consomme du zinc pour produire du cuivre.

Remarque : en écrivant la réaction dans l'autre sens, on aurait eu le même résultat.

État final du système ? → tableau d'avancement

Si on suppose que l'état final est un état d'équilibre, alors  $\xi_f \sim n_{0, \text{Cu}^{2+}}$

Mais il y a un problème si  $n_{Zn} < n_{0,Cu^{2+}}$ . En réalité, il n'y a pas d'état d'équilibre et finalement la réaction s'arrête lorsqu'il n'y a plus de zinc solide : il y a rupture d'équilibre.

## Conclusion

Le quotient réactionnel et la constante d'équilibre permettent de prédire l'état final d'un système chimique et de pouvoir prédire son évolution spontanée. On sait qu'une pile peut se recharger, mais ici on a indiqué que ça n'évolue que dans un sens. Pour recharger la pile, il faut forcer la réaction inverse.

## Bibliographie

-Belin Terminale S nouveau programme

## Questions

- Exemple de réaction spontanée au quotidien ?  
→ La rouille
- Différence entre réaction quantitative et totale ?  
→ Une réaction quantitative est une réaction pour laquelle l'avancement est quasiment égal à l'avancement maximal et l'état final est un état d'équilibre. Une réaction totale est une réaction pour laquelle l'avancement final est égal à l'avancement maximal et il a rupture d'équilibre.
- Comment fonctionne un conductimètre ?  
→ Ce sont deux conducteurs de surface  $S$  l'un en face de l'autre à une distance  $l$ . On applique une tension, en mesurant le courant on en déduit la résistance entre les deux plaques, et donc la conductance :  $R = \sigma l/S$ . On applique une tension alternative pour éviter une accumulation de charge au niveau des électrodes.
- Est-ce qu'il faut agiter ou non lors d'une mesure d'une conductivité ?  
→ Non, on agite avant mais pas pendant pour éviter des courants de convection.
- Quelle est la condition d'équilibre plus générale pour une réaction chimique ?  
→  $\Delta_r G d\xi < 0$  à  $T$  et  $P$  fixées
- Et si  $T$  et  $P$  ne sont pas fixes ?  
→ On peut décomposer la réaction en plusieurs étapes d'abord  $T$  et  $P$  fixées puis on change  $T$  ou  $P$ .