



# *COLLEGE EDMÉ*

*ci-devant*

## *COURS PRIVÉS EDMÉ*

Cours Privés Edme  
Cours de Physique-Chimie  
Année Académique 2022-2023  
Classe de Terminale Spécialité

### Chapitre 6- Evolution Spontanée d'un Système Chimique

La majorité des transformations chimiques étudiées jusqu'à date ont été considérées comme totales, c'est-à-dire qu'à l'état final, la quantité de matière du réactif limitant est zéro. Ceci n'est pas toujours le cas. En effet, il existe nombreuses réactions où la quantité de matière du réactif limitant n'atteindra jamais zéro quelque soit le temps attendu. Nous avons rencontré en première un exemple concret de ce type de réaction. Il s'agissait de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool pour donner un ester et de l'eau. Nous utiliserons ce même exemple pour comprendre les caractéristiques des réactions non totales.

#### Système Chimique à l'État Final

Une transformation chimique est **non-totale** si, à la fin de la réaction ( $t \rightarrow \infty$ ), la quantité de matière du réactif limitant n'est pas zéro. Prenons l'exemple de la réaction de l'acide méthanoïque sur le méthanol pour donner le méthanoate de méthyle (ester) et l'eau:



Dans cette estérification, à l'échelle microscopique, les réactifs réagissent entre eux pour former les produits (**sens direct**), mais les produits réagissent également entre eux pour donner les réactifs (**sens indirect**). Notez bien l'utilisation du symbole ( $\rightleftharpoons$ ) au lieu de ( $\rightarrow$ ) pour mettre l'accent sur le fait qu'il y a une transformation dans les deux sens. Nous comprenons alors que

même à l'état final d'une réaction, le système microscopique reste dynamique. Nous caractérisons cet état final d'état **d'équilibre dynamique** car le système n'a plus de préférence directionnelle (vers les produits ou vers les réactifs), mais évolue dans les deux sens "équitablement". À ce stade, la quantité de matière des réactifs ou des produits ne varient plus! **Nous comprenons alors, que la fin d'une réaction n'est pas définie lorsqu'il n'y a plus de réactif limitant, mais plutôt lorsque cet équilibre dynamique est atteint.**

N.B: Dans ce cas, l'avancement à l'état final  $x_f < x_{max}$  ( $x_{max}$  étant fixé par le réactif limitant).

**Le taux d'avancement est alors:**

- $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} < 1$  pour une réaction non totale
- $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 1$  pour réaction totale

### Perturbation d'un État d'Équilibre

Qu'arriverait-il si, à l'état final (où il n'y a plus d'évolution préférentielle), nous ajoutons un peu plus d'un des réactifs acide méthanoïque ou méthanol? Ceci bouleverserait l'équilibre vers le sens direct. En effet, la quantité de matière des produits augmenterait, et au bout de quelques temps, nous serions revenue à un nouvel état d'équilibre dynamique. Si, par contre à l'état final nous ajoutons un peu plus d'un des produits (par exemple l'eau dans l'équation 1), ceci bouleverserait aussi l'équilibre chimique vers le sens indirect. La quantité de matière des réactifs augmenterait, et au bout de quelques temps, nous serions revenue à l'état d'équilibre.

### Quotient de réaction et Constante d'Équilibre

Il est possible de quantifier cet état. Pour une réaction générique:



nous définissons le quotient de réaction  $Q_r$  par le rapport ci-contre:

$$Q_r = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_E^e \times a_B^b} \quad (3)$$

où,  $a_X = \frac{[X]}{c^\circ}$  est appelé **activité de X**, et  $[X]$  est la concentration de la substance X en  $mol \cdot L^{-1}$ ,  $c^\circ$  est la concentration standard et vaut  $1 mol \cdot L^{-1}$ . **Si la substance est un solvant ou un solide son activité vaut  $a_X = 1$ . Notez bien que les exposants dans l'équation (3) sont les coefficients stœchiométrique.** Dans l'exemple de l'équation (1), le quotient s'écrit:

$$Q_r = \frac{[HCOOCH_3]^1 \times [H_2O]^1}{[CH_3OH]^1 \times [HCOOH]^1} \quad (4)$$

Ce quotient est défini pour toutes les dates  $t$  de la transformation chimique. À l'état final, quand l'équilibre est atteint, ce quotient devient la constante d'équilibre et est noté  $K(T)$ , car il dépend de la température:

$$Q_{r,eq} = K = \frac{[HCOOCH_3]_{eq}^1 \times [H_2O]_{eq}^1}{[CH_3OH]_{eq}^1 \times [HCOOH]_{eq}^1} \quad (4')$$

Notez aussi que les concentrations des espèces sont les concentrations à l'équilibre. La perturbation de l'état d'équilibre peut être expliquée maintenant en spécifiant que le système chimique **évolue spontanément** dans le sens qui modifie  $Q_r$  pour qu'il soit égale à  $K(T)$ . Donc, si:

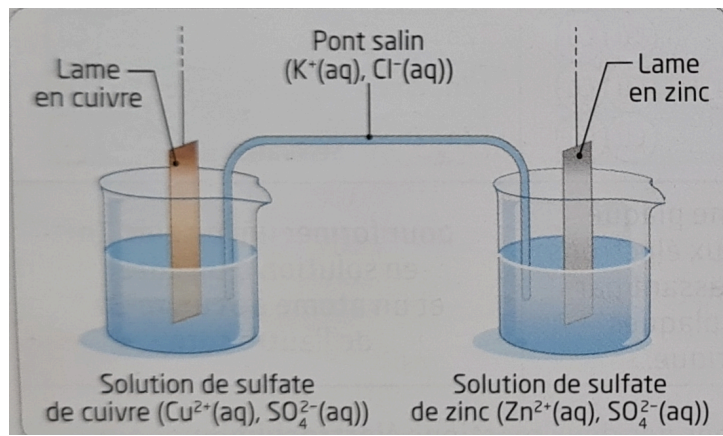
- $Q_r > K$  alors les produits vont d'avantage réagir pour produire plus de réactifs (évolution dans le sens indirect) jusqu'à ce que  $Q_r = K$ .
- $Q_r < K$  alors les réactifs vont d'avantage réagir pour produire plus de produits (évolution dans le sens direct) jusqu'à ce que  $Q_r = K$ .

Ce principe est connu sous le nom **du principe de Le Chatelier**. La constante d'équilibre pour énormément de réaction à différente température à été mesuré. L'ensemble de ces valeurs est regroupé dans le *Handbook of Chemistry and Physics*.

**N.B: Remarquez que la constante d'équilibre à une température  $T$  est toujours constante et ne dépend pas de la concentration des réactifs et des produits à l'état initial. Donc une fois  $K(T)$  connue pour une réaction, en connaissant la valeur de la concentration de trois des espèces dans la réaction (1) par exemple, nous pouvons déterminer quelle serait la valeur de la concentration de la quatrième espèce à l'état final. De plus, si nous connaissons  $K(T)$  et nous connaissons la concentration de toutes les espèces à une date  $t$ , ensuite nous calculons  $Q_r$ , nous saurons immédiatement si nous sommes à l'état final ou à un état intermédiaire en comparant  $Q_r$  à  $K(T)$ .**

### Oxydoréduction et Pile

Nous nous rappelons qu'une réaction d'oxydoréduction est une réaction qui fait intervenir deux couples Ox/Red ou il y a transfert d'électrons entre l'espèce **réducteur** d'un couple vers l'espèce **oxydant** de l'autre couple pour former les **oxydants** et **réducteurs conjugués** respectifs de chaque couple. Lorsque le réducteur et l'oxydant sont dans le même milieu réactionnel, les réactifs sont directement en contacts et le transfert d'électrons se fait par contact. Il est aussi

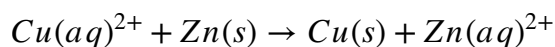
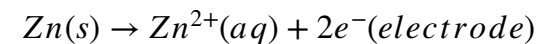


possible que les deux espèces qui participent dans le transfert d'électrons ne soient pas dans le même milieu. À ce moment, nous utilisons un conducteur électrique, pour lier les deux réactifs dans un circuit externe. Prenons l'exemple de la réaction d'oxydoréduction entre les ions cuivres (II) et le métal zinc. Nous pouvons établir deux milieux réactionnels: L'un avec une lame de métal cuivre plongée dans un bêcher contenant une solution de sulfate de cuivre (II) ( $Cu_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$ ). L'autre avec une lame de métal zinc plongée dans un bêcher contenant une solution de sulfate de zinc ( $Zn_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$ ). Voir le schéma ci-contre:

Chaque combinaison de bêcher, lame, et solution constitue **une demi-pile** (siège des demi-équations électroniques). La tension mesurée aux bornes de ces deux demi-piles (avant qu'elles ne soient liées, c'est-à-dire en circuit ouvert: aucun courant ne traverse) est appelée **la tension à vide**.

Lorsque nous relierons les lames (appelées **électrode**) entre elles par un fil conducteur, les électrons de la lame de zinc peuvent parcourir ce circuit extérieur pour passer dans la lame de cuivre (conducteur) pour réduire les ions  $Cu_{aq}^{2+}$  en métal  $Cu_s$ . Il se produit alors un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre. De plus, étant donné que les électrons proviennent du métal  $Zn$ , les atomes de  $Zn$  de ce métal vont se transformer en ions  $Zn_{aq}^{2+}$ , alors la lame de zinc va progressivement s'effriter (perdre de sa masse). Il y aura donc dans le bêcher de gauche une diminution d'ions positifs ( $Cu_{aq}^{2+}$ ) et dans le bêcher de droite une augmentation d'ions positifs ( $Zn_{aq}^{2+}$ ). Pour maintenir l'électro-neutralité des solutions, il faut rajouter, au cours de la réaction des ions positifs dans le bêcher de gauche (pour compenser la charge négative des ions  $SO_{4(aq)}^{2-}$ ), et rajouter des ions négatifs dans le bêcher de droite (pour compenser la charge positive des ions  $Zn_{aq}^{2+}$ ). Ceci explique la présence du **pont salin** qui aide à maintenir cette électro-neutralité des solutions en fournissant des ions qui ne participent pas à la réaction ( $K_{aq}^+$  et  $Cl_{aq}^-$ ).

Les demi-équations et équation bilan de la réaction sont alors:



La pile renferme alors un système chimique hors d'équilibre qui suit le critère d'**évolution spontanée**. Dans notre exemple, le nombre maximal d'électrons échangé par mol de réaction est 2. Alors le nombre de mol maximal d'électrons pour cette réaction est proportionnel à l'avancement maximal  $x_{\max}$ :

$$n_{e^{-},\text{ech},\max} = 2x_{\max} \quad (5)$$

La **capacité électrique**  $q_{\text{pile}}$  d'une pile est la charge électrique maximale que la pile est susceptible de faire circuler dans un circuit extérieur:

$$q_{\text{pile}} = n_{e^{-},\text{ech},\max} \times N_A \times e \quad (6)$$

$$q_{\text{pile}} = n_{e^{-},\text{ech},\max} \times \mathcal{F} \quad (6')$$

où  $N_A \approx 6,022 \times 10^{23}$  (nombre d'Avogadro),  $e \approx 1,619 \times 10^{-19} \text{C}$  (la charge fondamentale) et  $\mathcal{F} \approx 96,5 \times 10^3 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante de Faraday et est la charge totale d'une mole de charge fondamentale. L'unité de  $q_{\text{pile}}$  est alors le Coulomb (C).