



Chapitre 10 : Évolution spontanée d'un système chimique

I. Équilibre chimique

a) Transformation non totale

Rappel : Une transformation est qualifiée de totale lorsqu'au moins un des réactifs a totalement disparu à l'état final.

Si tous les réactifs sont présents à l'état final de la transformation, celle-ci est qualifiée de non totale et le système est alors à **l'état d'équilibre**.

b) Équilibre dynamique d'une réaction

Lors d'une transformation non totale, les réactifs réagissent pour former les produits, et simultanément les produits réagissent pour former les réactifs. Le système évolue jusqu'à atteindre l'état d'équilibre, c'est-à-dire lorsque la vitesse de disparition de chaque espèce chimique est égale à sa vitesse d'apparition.

Un système chimique est à l'état d'équilibre lorsque les quantités de matière (ou concentrations) des réactifs et des produits n'évoluent plus.

- Si $x_f = x_{max}$ la réaction est qualifiée de (quasi) totale et est symbolisée par une **simple flèche**
- Si $x_f < x_{max}$ la réaction est appelée équilibre chimique et est symbolisée par une **double flèche**

c) Taux d'avancement final

Le **taux d'avancement final** τ_f d'une réaction chimique est une grandeur sans unité et définie par la relation :

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

Le taux d'avancement final d'un équilibre chimique est strictement inférieur à 1 (ou 100 %), celui d'une transformation totale est égal à 1 (ou 100 %).

Il s'exprime souvent en %.



II. Évolution du système

a) Quotient de réaction

Afin de déterminer le sens d'évolution d'une transformation, on définit une grandeur, sans unité, caractérisant l'état du système dans un état donné : le quotient de réaction.

Dans le cas d'une réaction en solution aqueuse d'équation $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$:

$$Q_T = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}$$

Avec $[X]$ les concentrations des espèces chimiques en solution, (a, b, c, d) leurs coefficients stœchiométriques, c^0 la concentration standard telle que $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (exactement).

Q_T ne dépend donc que des coordonnées des espèces chimiques en solution. Le solvant ou les espèces chimiques solides n'interviennent pas dans l'expression.

b) Constante d'équilibre

Lorsque le système atteint l'état d'équilibre, c'est-à-dire qu'il n'évolue plus, le quotient de réaction, noté alors $Q_{T,eq}$ est égal à une constante d'équilibre, notée K .

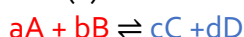
Celle-ci ne dépend que de la température du système et est indépendante de sa composition initiale.

c) Évolution spontanée

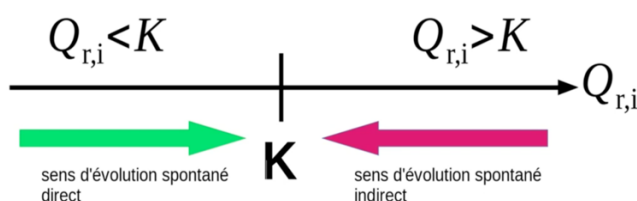
Tout système chimique hors équilibre évolue spontanément vers un état d'équilibre.

À une température donnée la comparaison de $Q_{r,i}$ et K permet de prévoir le sens d'évolution spontanée du système.

(1) Direct



(2) Indirect



$Q_{r,i}$ est le quotient de réaction à l'état initial.



III. La pile

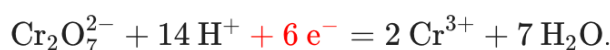
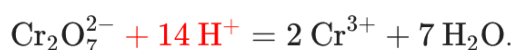
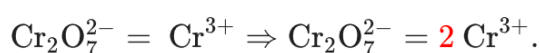
a) Réaction d'oxydoréduction

1- Établir les demi-équations des couples oxydant / réducteur présents

Pour établir la demi-équation associée au couple oxydant/réducteur, on doit suivre les étapes suivantes :

1. Placer l'oxydant et le réducteur de chaque côté du signe égal.
2. Ajuster les nombres stœchiométriques afin que les éléments autres que l'hydrogène et l'oxygène soient conservés.
3. Assurer la conservation de l'élément oxygène en ajoutant dans l'équation des molécules d'eau.
4. Assurer la conservation de l'élément hydrogène en ajoutant dans l'équation des ions hydrogène H⁺.
5. Assurer la conservation de la charge électrique en ajoutant des électrons.

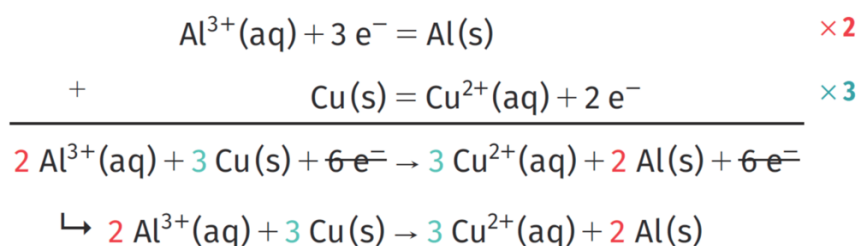
Exemple :



2- Écrire l'équation d'oxydoréduction

1. Écrire les demi-équations des deux couples impliqués.
2. Placer les deux réactifs à gauche en « retournant » l'une des demi-équations.
3. Multiplier une demi-équation ou les deux par un coefficient adapté pour équilibrer le nombre d'électrons libérés et captés.
4. Faire la somme coefficientée des deux demi-équations.

Exemple :





b) Constitution

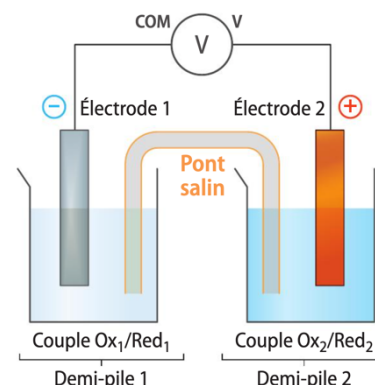
Lorsqu'une réaction d'oxydoréduction se produit spontanément, si l'oxydant Ox_1 est au contact du réducteur Red_2 , l'échange d'électrons est direct. Pour canaliser les électrons échangés dans un fil conducteur d'électricité, on sépare l'oxydant et le réducteur. Une **demi-pile** est formée de l'oxydant et du réducteur d'un couple oxydant-réducteur et d'une **électrode**. Si le réducteur est un métal et l'oxydant un ion de ce métal, l'électrode est formée d'un barreau de ce métal plongeant dans une solution contenant l'ion.

Lorsqu'on relie les deux électrodes, le courant électrique ne peut passer que si le circuit est fermé : c'est le rôle du pont salin. Un **pont salin** contient des ions inertes vis-à-vis des espèces chimiques participant à la réaction d'oxydoréduction de la pile. Dans les piles solides, le pont est remplacé par une membrane.

L'ensemble forme une pile électrochimique.

Une **pile** est constituée par deux **demi-piles** reliées par un **pont salin**. La tension positive U_0 mesurée entre les deux électrodes à vide quand la pile ne débite pas de courant est la **tension à vide**.

Elle est exprimée en volts (V). La borne V du voltmètre définit la **borne positive** de la pile.



c) Fonctionnement

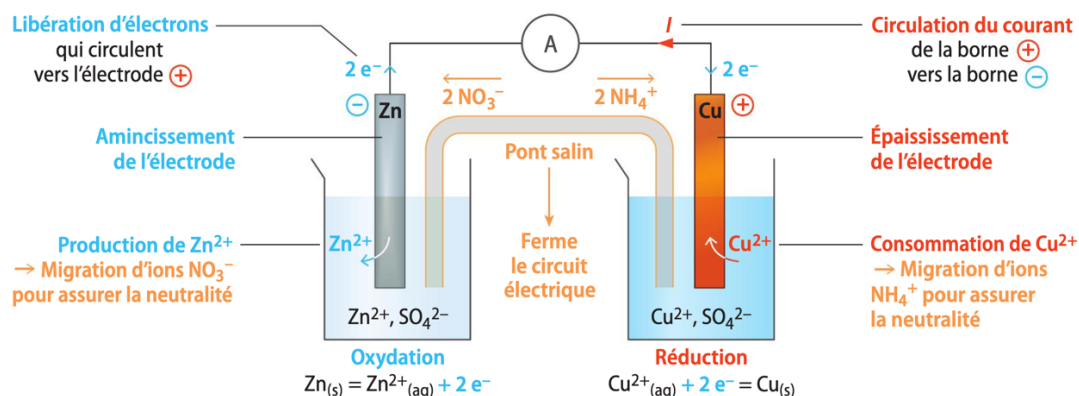
Quand on relie les deux électrodes par un fil conducteur, un courant électrique circule, ce qui prouve que des réactions électrochimiques se produisent dans les demi-piles.

Lors du fonctionnement d'une pile électrochimique, **des électrons circulent** dans le fil conducteur et **des ions circulent dans le pont salin** pour assurer la **neutralité électrique** des solutions.

- À la borne positive, il y a réduction : $Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$
- À la borne négative, il y a oxydation : $Red_2 = Ox_2 + n_2 e^-$

Le courant électrique circule de la borne positive vers la négative et les électrons dans le sens inverse.

Exemple : Schéma du fonctionnement d'une pile d'équation $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$.





d) Évolution

Une pile en fonctionnement est un système chimique hors équilibre qui suit le critère d'évolution spontanément. Une pile usée ne débite plus de courant et est alors un système à l'état d'équilibre.

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

e) Caractéristiques d'une pile

1- Tension à vide

Il s'agit de la tension relevée lorsque aucun courant électrique ne circule dans le circuit.

2- Capacité

La capacité électrique d'une pile est la charge électrique maximale que la pile peut débiter durant toute sa durée de vie.

$$Q_{max} = N_{max}(e^-) \cdot e = n_{max}(e^-) \cdot N_A \cdot e = n_{max}(e^-) \cdot F$$

Avec $N_{max}(e^-)$ le nombre maximal d'électrons échangés durant le fonctionnement de la pile, e la charge élémentaire, $n_{max}(e^-)$ la quantité de matière maximale d'électrons échangés (mol), N_A la constante d'Avogadro et $F = N_A \cdot e = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday.

Comment trouver $n_{max}(e^-)$?

1^{ère} technique :

- Déterminer le réactif limitant et donc la quantité de matière consommée de ce réactif limitant
- Déterminer le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation correspondant au réactif limitant
- $n_{max}(e^-)$ est le produit de ces deux grandeurs

2^{ème} technique : Dans le cas où le courant débité I est constant, on peut aussi écrire :

$$Q_{max} = I \cdot \Delta t_{max}$$

f) Quelques couples oxydant/réducteur

Espèce chimique	À fort caractère	Milieu d'utilisation	Espèce complémentaire
Ion hypochlorite ClO^-	Oxydant	Eau de javel	Ion chlorure Cl^-
Dioxygène O_2	Oxydant	Air/pile à combustible	Eau H_2O
Dichlore Cl_2	Oxydant	Désinfectant	Ion chlorure Cl^-
Dihydrogène H_2	Réducteur	Pile à combustible	Ion hydrogène H^+
Acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Réducteur	Antioxydant/alimentation	Acide déshydroascorbique $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$
Métal M	Réducteur	Accumulateur	Ion M^{n+}

Les métaux présents dans le blog s du tableau périodique (deux premières colonnes) ont un caractère fortement réducteur car ils sont susceptibles de céder facilement leur(s) électron(s) externe(s).