

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et tous les produits.
- Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système et déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.
- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile et déterminer sa capacité électrique.

## Chapitre 12

# Evolution spontanée d'un système chimique

## I. Etat final d'une transformation chimique

### I.1 Transformation Totale ou Partielle

Une transformation est dite totale, lorsque le réactif limitant est entièrement consommé.

Elle est symbolisée par une simple flèche :  $\rightarrow$

- L'avancement final  $X_f = X_{max}$
- Exemple : les réactions d'oxydo-réduction sont, en général, totales :  $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Une transformation est dite non totale, lorsqu'aucun des réactifs n'est entièrement consommé.

Elle est symbolisée par une double flèche :  $\leftrightarrow$  En effet la réaction peut se dérouler dans les 2 sens.

- L'avancement final  $X_f < X_{max}$
- A l'état final d'une transformation non totale, les quantités de matière n'évoluent plus : le système est dans un état d'équilibre

### I.2 Taux d'avancement final

Le **taux d'avancement final**  $\tau_f$  mesure la fraction du réactif limitant qui a réellement réagi :

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}}$$

← avancement final (en mol)  
← avancement maximal (en mol)

Si  $\tau_f < 1$  la transformation est non totale  
Si  $\tau_f = 1$  la transformation est totale

$X_{max}$  et  $X_f$  se déterminent grâce au tableau d'avancement :

- $X_{max}$  en faisant l'hypothèse que la transformation est totale
- $X_f$  grâce à la quantité d'un réactif ou produit à l'état final

## II. Quotient de réaction et constante d'équilibre

### II.1 Equilibre chimique

Soit l'équation chimique suivante :  $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

La réaction dans le sens direct conduit à la disparition des réactifs. La vitesse volumique de disparition de A vaut :  $v(\text{disp}) = -\frac{d[A]}{dt}$

La réaction dans le sens indirect conduit à la disparition des produits et formation des réactifs. La vitesse d'apparition du réactif A vaut  $v(\text{app}) = \frac{d[A]}{dt}$ .

Lorsque la vitesse d'apparition de A est égale à sa vitesse de disparition, l'équilibre dynamique est atteint :

$$v(\text{disp}) = -\frac{d[A]}{dt} = v(\text{app}) = \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \text{équilibre dynamique}$$

### II.2 Quotient de réaction Qr

Le quotient de réaction Qr est égal à :

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

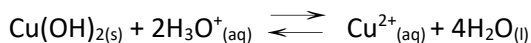
• Concentrations en mol.L<sup>-1</sup> ; c<sup>o</sup> = 1,0 mol.L<sup>-1</sup> ; Q<sub>r</sub> sans unité

• L'expression de Q<sub>r</sub> simplifiée : 
$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

• Par convention, l'eau, solvant, n'intervient pas dans l'écriture du quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de réaction.

Il en est de même pour toute espèce solide !

**Exercice** : déterminer l'expression du quotient de réaction Q<sub>r</sub> correspondant à l'équation chimique suivante :



### II.3 Etat d'équilibre

Lorsqu'un système chimique, siège d'une transformation partielle, atteint un état d'équilibre chimique, le quotient de réaction Q<sub>req</sub> est égal à la constante d'équilibre K.

Soit l'équation chimique suivante :  $a \text{A}_{(aq)} + b \text{B}_{(aq)} \rightleftharpoons c \text{C}_{(aq)} + d \text{D}_{(aq)}$

La constante K d'équilibre vaut :

$$K = \frac{\left(\frac{[C]_{eq}}{c^o}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]_{eq}}{c^o}\right)^d}{\left(\frac{[A]_{eq}}{c^o}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]_{eq}}{c^o}\right)^b}$$

En simplifiant l'expression

$$K = Q_{req} = \frac{([C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d)}{([A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b)}$$

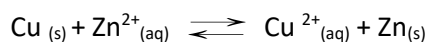
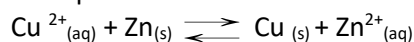
**Attention :**

- la constante d'équilibre K ne dépend pas des concentrations initiales mais uniquement de la température.

- L'indice "eq" signifie qu'il s'agit des concentrations des espèces chimiques lorsque l'équilibre chimique est atteint.

- Plus la constante d'équilibre est élevée plus l'avancement final x<sub>f</sub> tend vers x<sub>max</sub>

Exemple :



la constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{(eq)}}{[\text{Cu}^{2+}]_{(eq)}} = 10^{37}$$

la constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K' = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{(eq)}}{[\text{Zn}^{2+}]_{(eq)}} = 10^{-37}$$

### II.4 Sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique

Soit l'équation chimique suivante :  $a \text{A}_{(aq)} + b \text{B}_{(aq)} \rightleftharpoons c \text{C}_{(aq)} + d \text{D}_{(aq)}$

Si Q<sub>r</sub> < K, il n'y a pas assez de produits. Il faut donc que la réaction chimique se produise dans le sens direct (sens 1).

Si Q<sub>r</sub> = K : l'équilibre est atteint, les concentrations des espèces chimiques ne varient pas

Si Q<sub>r</sub> > K, il y a trop de produits, la réaction se déroule dans le sens inverse (2), des produits sont consommés.

**Exercice** : Dans un bécher, on introduit :

- 0,15 g de poudre de fer ;
- 0,15 g de poudre de cuivre ;
- 25 mL d'une solution contenant des ions Fe<sup>2+</sup> de concentration c<sub>1</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup> ;
- 25 mL d'une solution contenant des ions Cu<sup>2+</sup> de concentration c<sub>2</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup> ;



Il se produit la réaction :  $\text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)}$

Sa constante d'équilibre est égale à K = 1,0 × 10<sup>-26</sup>.

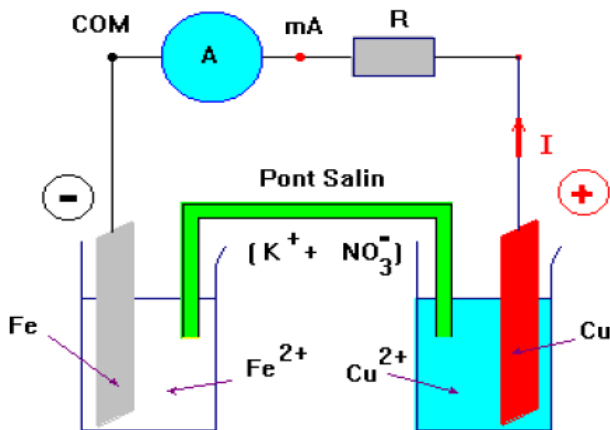
Calculer le quotient de réaction à l'état initial Q<sub>r,i</sub> et en déduire le sens d'évolution spontanée du système.

### III. La pile : transfert spontané d'électrons

#### III.1 Transfert d'électron

- Une réaction d'oxydo réduction modélise une transformation chimique au cours de laquelle des électrons sont échangés entre un oxydant et un réducteur appartenant à 2 couples différents.
- Le transfert est DIRECT si l'oxydant et le réducteur sont en contact direct (entre réactifs dans une solution)
- Le transfert se fait grâce à un circuit extérieur si l'oxydant et le réducteur sont placés dans des compartiments séparés (1/2 piles)

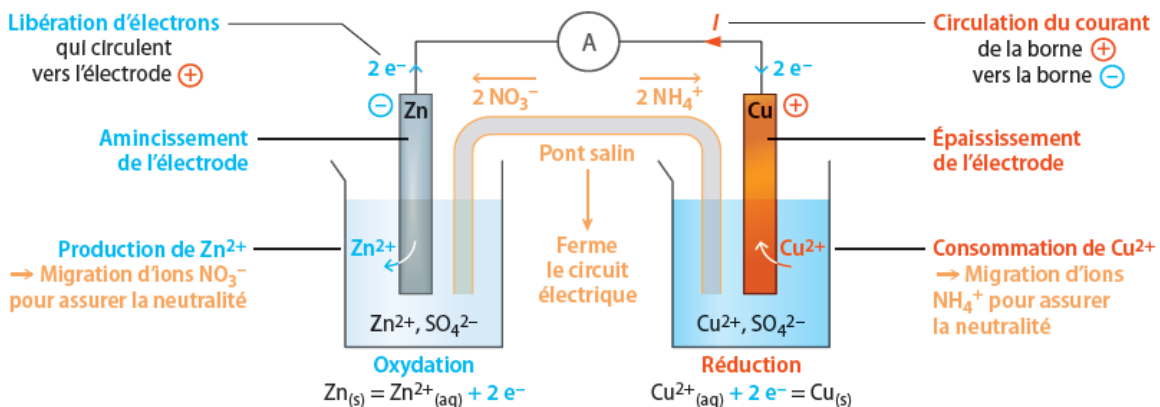
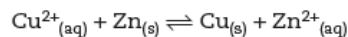
#### III.2 Qu'est-ce qu'une pile ?



- Une pile est constituée de 2 compartiments distincts : les 1/2 piles
- Ces 2 compartiments sont reliés par un pont salin : il permet la fermeture du circuit électrique et l'électroneutralité des 1/2 piles par déplacement d'ions.
- **Les ions** circulent dans la pile.
- **Les électrons** circulent en dehors de la pile.
- Les bornes de la pile dépendent de la nature des 1/2 piles.
- La tension à vide dépend de la nature des 1/2 piles (couple et concentration)

#### III.3 Fonctionnement d'une pile

Le schéma annoté suivant décrit le fonctionnement de la pile d'équation :



- Il y a une oxydation à l'Anode :  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Il y a une réduction à la Cathode :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- Le pont salin est constitué d'ions qui, en se déplaçant, assurent le passage du courant électrique. **Les ions du pont salin se déplacent de manière à assurer l'électroneutralité des électrolytes.**
- Les plaques de métal sont appelées les électrodes. La pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique.
- On appelle **tension à vide E**, la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant.

On écrit le bilan suivant pour cette pile :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

### III.4 Grandeurs caractéristiques d'une pile

Lorsque le quotient de réaction  $Q_r$ , correspondant à l'équation de fonctionnement de la pile, est égal à la constante d'équilibre  $k$  de la réaction, l'équilibre est atteint, la pile ne débite plus de courant. Elle est complètement déchargée. **Si  $Q_r = k$  alors  $I = 0$**

La **capacité électrique** d'une pile est égale à la quantité maximale  $Q_{\max}$  de charge électrique qu'elle peut fournir à un circuit avant d'être complètement déchargée :

$$Q_{\max} = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$$

$Q_{\max}$  : capacité de la pile en coulomb (C)

$I$  : intensité du courant dans le circuit en ampère (A)

$\Delta t$  : durée de fonctionnement de la pile en seconde (s)

$n(e^-)$  : quantité maximale d'électrons échangée en mole avec le circuit

$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , nombre d'Avogadro

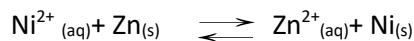
$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$  : charge élémentaire en coulomb (C)

**Remarque** : on peut utiliser également le Faraday, noté,  $F$  qui correspond à la quantité de charge électrique fournie par mole d'électrons :

$$1 \text{ F} = N_A \times e = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{\max} = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot N_A \cdot e = n(e^-) \times F$$

**Exercice** : On réalise une pile à partir des couples oxydant-réducteur  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  et  $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ . Chaque solution a pour volume  $V = 100 \text{ mL}$  et la concentration initiale en ion positif vaut  $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les métaux constituent les réactifs en excès. L'équation chimique de la réaction est :



La constante d'équilibre vaut  $K = 10^{18}$ .

On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique

a) Comment varie la concentration des ions positifs dans chaque bêcher ?

En déduire l'évolution du quotient de réaction  $Q_r$ .

b) La réaction étant considérée comme totale, calculer l'avancement maximal  $x_{\max}$  de la réaction.

c) Quelle relation existe-t-il entre  $x_{\max}$  et la quantité de matière d'électrons qui ont circulé ?

En déduire la capacité  $Q_{\max}$  de la pile.

**Donnée**:  $1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

### III.5 Quelques oxydants et réducteurs usuels

- Pour optimiser les piles, il est nécessaire de trouver des métaux très réducteurs cédant facilement des électrons. Ces métaux appartiennent généralement à la colonne I (métaux alcalins) et à la colonne II (métaux alcalino-terreux) du tableau périodique. Ils peuvent perdre respectivement 1 ou 2 électrons.
- Les principaux oxydants sont les corps simples correspondant aux éléments situés à droite du tableau périodique des éléments ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , ...).