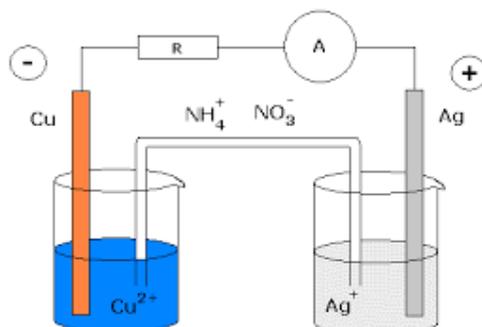




# C5

# Sens d'évolution spontané d'un système chimique

- I. Etat d'équilibre chimique
- II. Le quotient de réaction
- III. Evolution d'un système chimique
- IV. Les piles



# C5 - SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉ D'UN SYSTEME CHIMIQUE

Comment les stalactites et les stalagmites, magnifiques concrétions de carbonate de calcium, ont-elles pu se former dans les grottes calcaires ?

*Elles sont le produit de la réversibilité des réactions.*

## I. Etat d'équilibre chimique

### 1. Transformation non totale

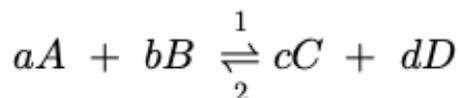
*Une transformation non totale ou limitée est caractérisée par un avancement final à l'équilibre  $x_f$ , inférieur à l'avancement maximale  $x_{max}$ , soit un taux d'avancement  $\tau$  inférieur à 1, avec :*

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

$\tau$  : taux d'avancement sans unité  
 $x_f$  : avancement final (expérimental) en mol  
 $x_{max}$  : avancement maximal (théorique) en mol

### 2. Equilibre dynamique

La transformation chimique est modélisée par une équation notée avec une double flèche :



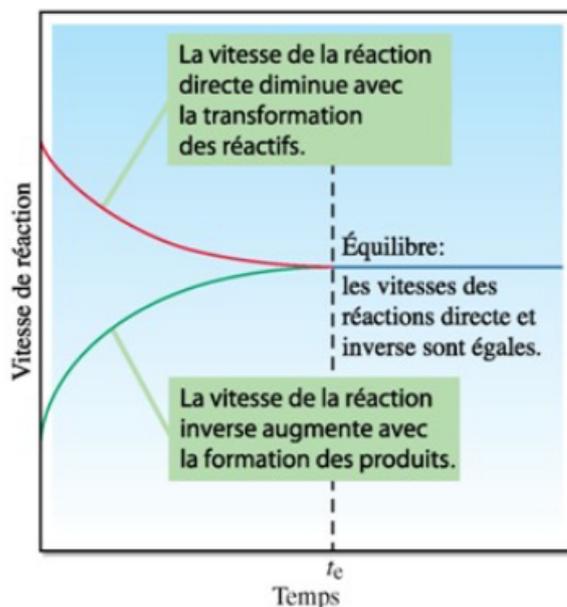
Lorsque les produits commencent à être formés (sens 1, appelé **sens direct**), ils réagissent entre eux pour former à nouveau les réactifs (sens 2, appelé **sens inverse**) : on atteint alors un équilibre chimique dynamique.

Remarques : le symbole  $\rightarrow$  est réservée aux réactions totales, dans ce cas  $\tau = 1$

#### Application :

On dispose d'un volume  $V_1 = 1,0$  L de solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. On mesure le pH de cette solution et on trouve pH = 3,4.

En vous aidant d'un tableau d'avancement, vérifier que la dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau n'est pas une réaction totale.



▲ Équilibre  
 © ÉDITIONS DU RENOUVEAU PÉDAGOGIQUE

## II. Le quotient de réaction

A chaque réaction chimique d'équation :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

( $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  étant les coefficients stoechiométriques), on associe un quotient de réaction  $Q_r$ , défini par :

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

$Q_r$  : sans unité  
 $[X]$  : concentration en quantité de matière en mol.L<sup>-1</sup>  
 $x$  : coefficients stoechiométriques  
 $c^\circ$  : concentration standard égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>

Remarques :

- Si A, B C ou D est un solvant, un gaz non dissous ou un solide, sa concentration n'est pas définie, elle est remplacée par le nombre 1 dans l'expression du quotient de réaction  $Q_r$ .
- Par simplification, on pourra omettre la concentration standard  $c^\circ$  dans l'expression de  $Q_r$ .

Application :

- Donner les quotients de réaction des réactions suivantes :

Acide éthanoïque et eau ; acide éthanoïque et ammoniac ; ions iodure et eau oxygénée ; dissolution du sulfate de calcium dans l'eau ; ions cuivre (II) et ions hydroxyde ; ions cuivre (II) et le zinc.

A l'état d'équilibre, le quotient de réaction  $Q_{r,eq}$  associé à une équation de réaction est indépendant de la composition initiale du système. Cette grandeur ne dépend que de la température ; elle est appelée constante d'équilibre et elle est notée K :

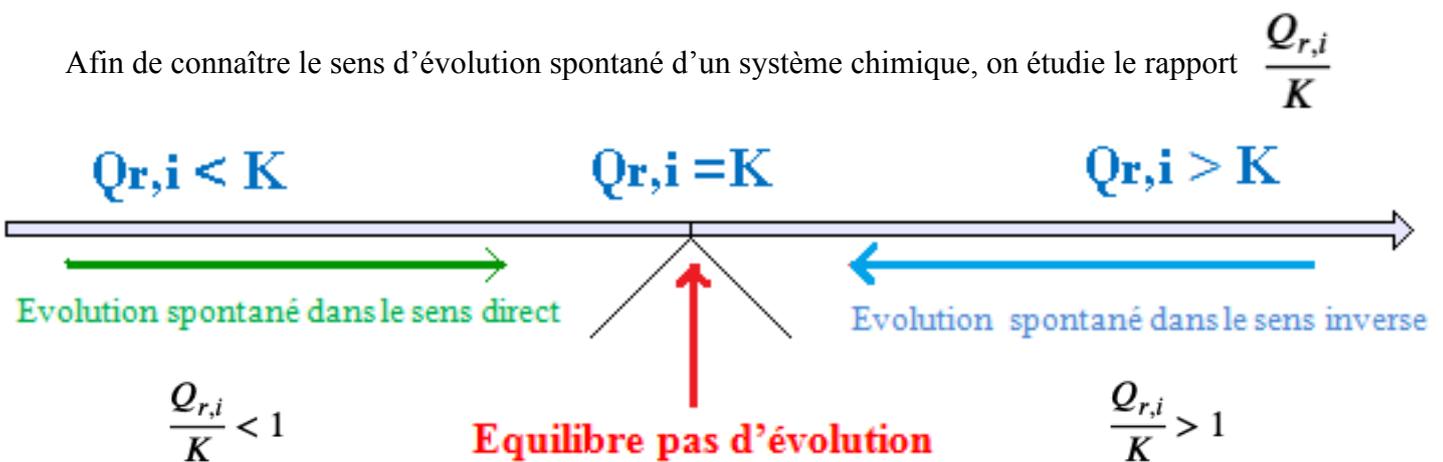
$$K(T) = Q_{r,eq}$$

Remarques :

- Pour le calcul de K, on notera les concentrations  $[X]_f$
- Si  $K > 10^4$ , on considère la réaction comme totale.

### III. Evolution d'un système chimique

Afin de connaître le sens d'évolution spontané d'un système chimique, on étudie le rapport  $\frac{Q_{r,i}}{K}$



Application :

On introduit dans un bécher des ions éthanoate avec de l'acide méthanoïque. La constante d'équilibre de la réaction est  $K = 10$ . Les concentrations des solutions sont toutes égales à  $C = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Etudier le sens spontané de la réaction dans les cas suivants :

Mélange	1	2	3
V (mL) HCOOH acide méthanoïque	10,0	2,0	2,0
V (mL) HCOO <sup>-</sup> ion méthanoate	10,0	10,0	10,0
V (mL) CH <sub>3</sub> COOH acide éthanoïque	10,0	20,0	20,0
V (mL) CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ion éthanoate	10,0	2,0	10,0

#### IV. Les piles

Certaines transformations spontanées peuvent être modélisées par des réactions d'oxydoréduction. Celles-ci s'accompagnent d'un transfert d'électrons :

- Direct si l'oxydant et le réducteur sont en contact (fig. a.);
- Par un circuit extérieur si les réactifs ne sont pas en contact. Le système se comporte alors comme un générateur ou une pile (fig. b.).

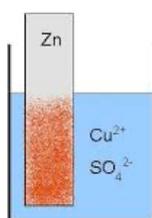


Fig a.

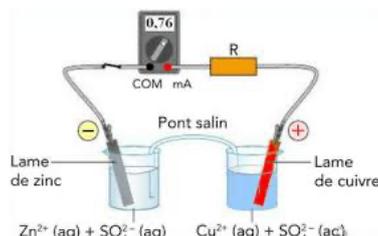
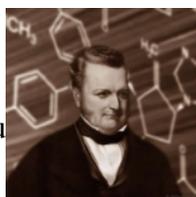


Fig b.



Michael Faraday (1791-1867) ou



John Frederic Daniell (1790-1845)

ont eu l'idée géniale de récupérer l'énergie chimique libérée par le transfert d'électrons et de la transformer en énergie électrique : la pile électrochimique naissait !

##### 1. Constitution d'une pile

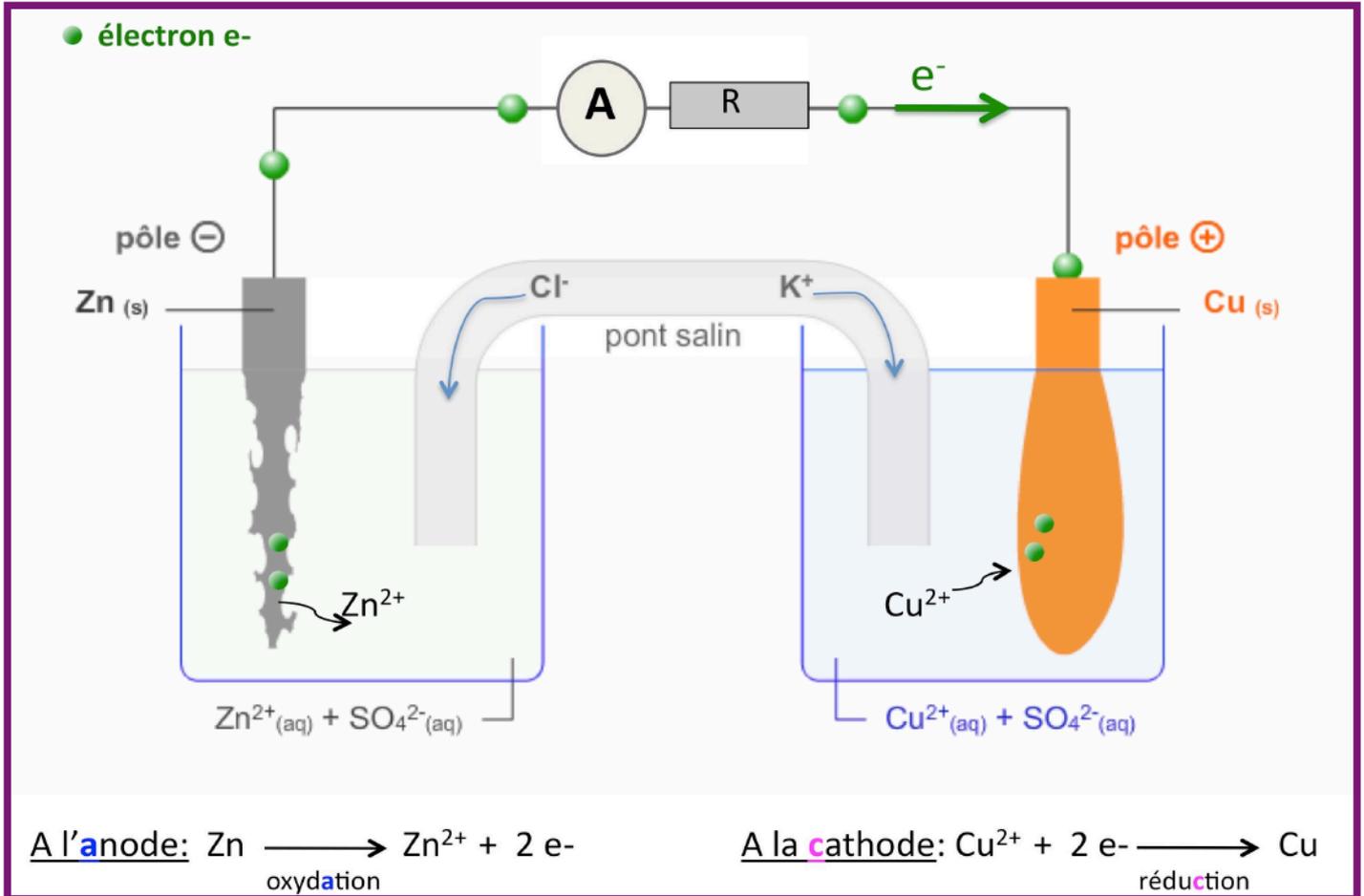
- Une pile est un générateur électrochimique composée de deux demi piles.
- A chaque demi pile, on associe un couple oxydant – réducteur noté Ox/Réd
- Les espèces de chaque couple sont dans un compartiment.
- Le pont salin assure l'électroneutralité des deux solutions en permettant le transfert d'ions.
- Une pile possède deux électrodes :
  - une cathode (pôle positif) où se produit une réduction.
  - une anode (pôle négatif) où se produit une oxydation.
- Les deux électrodes sont reliées par un circuit externe qui permet la circulation des électrons.

Une pile est un système hors état d'équilibre :  $Q_r \neq K$  et spontanément, le transfert d'électrons a lieu du réactif réducteur 1 vers le réactif oxydant 2 si  $Q_{r,i} < K$ . Dans ce cas la pile se note :



## 2. Fonctionnement d'une pile

### Exemple de la pile Daniell (transfert indirect d'électrons)



#### Application :

Dans des tables de données, la valeur de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction d'oxydo-réduction  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+}$  est  $K = 16,4 \times 10^{37}$

En considérant que dans les conditions initiales, les concentrations en ions  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$  sont égales, montrer que le sens direct (vers la droite) de cette transformation est très privilégié.

## 3. Caractéristique d'une pile

Une pile « usée », qui ne débite pas de courant est un système à l'état d'équilibre :  $Q_r = K$

Pour adapter la pile à l'usage souhaité, il convient d'évaluer sa capacité électrique  $Q_{\max}$  :

$$Q_{\max} = n_{e^-, \max} \times N_A \times e = n_{e^-, \max} \times F$$

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

$n_{e^-, \max}$  : Quantité maximale d'électrons échangés en mol

$N_A$  : Constante d'Avogadro en mol<sup>-1</sup>  
( $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$e$  : Charge élémentaire en C

( $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )

$F$  : Le Faraday ( $1F = 96\,500 \text{ C}$ )

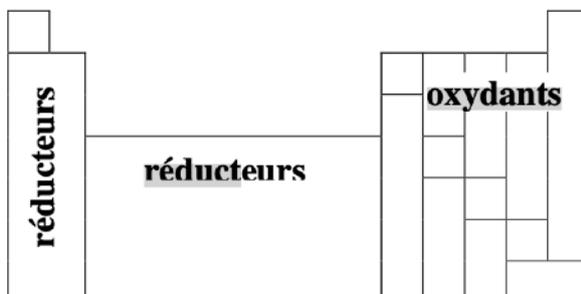
#### Application :

Une pile alcaline de capacité de charge  $Q_{\max} = 8 \text{ A.h}$  se décharge complètement en 30 h.

1. Quelle intensité peut-elle débitée ?
2. Quelle quantité d'électrons ont circulé ?
3. Combien d'électrons ont circulé ?

#### 4. Les oxydants et les réducteurs usuels

- Pour optimiser les piles, il est nécessaire de choisir comme électrode des métaux très réducteurs cédant facilement des électrons.
- Les métaux du bloc s sont très réducteurs.
- Le dihydrogène  $H_{2(g)}$  ou les autres métaux sont aussi de bons réducteurs
- Un bon oxydant est une espèce chimique capable de capter facilement des électrons.



Quelques oxydants à connaître :

Espèce oxydante	Nom de l'espèce	Milieu
$O_{2(g)}$	Dioxygène	Air
$ClO^{-(aq)}$	Ion hypochlorite	Eau de Javel
$Cl_{2(g)}$	Dichlore	
Acide ascorbique	Vitamine C	Agrumes