

Chapitre 6

Évolution spontanée d'un système chimique

Paragraphe 1 – Transformation non totale

Système chimique à l'état final

Pour un système chimique siège d'une transformation non totale, tous les réactifs et tous les produits de l'équation de la réaction modélisant la transformation sont présents en quantités non négligeables à l'état final.

L'état final correspond à un état d'**équilibre chimique**.

Afin de mettre en évidence le caractère non total d'une transformation, il est possible de procéder à un nouvel ajout de n'importe lequel des réactifs dans le système à l'état final. Le réactif nouvellement ajouté réagit avec les réactifs non consommés : les quantités de produits augmentent.

Vocabulaire

À l'état final, lorsque les quantités des réactifs limitants sont très petites devant celles des autres réactifs, la transformation peut être qualifiée de **quasi-totale**.

Remarque

Par convention, les espèces chimiques notées à gauche de la double flèche sont appelées réactifs et les espèces à droite de la double flèche les produits.

Équation de réaction

Une transformation non totale est modélisée par deux réactions s'effectuant dans des sens opposés :

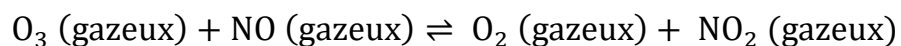
les réactifs réagissent pour former les produits (réaction en **sens direct**) ;

les produits réagissent pour former les réactifs (réaction en **sens indirect**).

L'équation de la réaction modélisant une telle transformation tient compte de cette double évolution. La flèche simple (\rightarrow) est donc remplacée par une double flèche (\rightleftharpoons).

Exemple

L'ozone O_3 (gazeux) et le monoxyde d'azote NO (gazeux) réagissent suivant une transformation non totale. L'équation de réaction modélisant cette transformation s'écrit :



Modèle de l'équilibre dynamique

Pour une transformation non totale, à l'état final :

les quantités des espèces chimiques n'évoluent plus à l'échelle macroscopique ;

à l'échelle des entités, des chocs efficaces ont toujours lieu ; les chocs efficaces conduisant aux produits compensent exactement les chocs efficaces conduisant aux réactifs.

Pour une transformation non totale, l'état final correspond à un état d'**équilibre chimique dynamique**.

Vocabulaire

Le mot équilibre caractérise le système chimique d'un point de vue macroscopique. L'adjectif dynamique traduit une propriété du système à l'échelle microscopique (échelle des entités).

Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final (noté par la lettre grecque tau : τ) d'une transformation est le quotient de l'avancement final x_f par l'avancement maximal x_{\max} .

Unités :

τ sans unité

x_f et x_{\max} dans la même unité

Pour une transformation non totale, $\tau < 1$.

Pour une transformation totale, $\tau = 1$.

Le taux d'avancement final dépend de l'état initial du système.

Remarque

Le taux d'avancement final s'exprime le plus souvent en pourcentage.

Rappel de première

Pour une transformation non totale, l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal : $x_f < x_{\max}$.

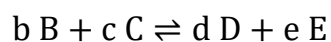
Paragraphe 2 – Évolution spontanée

Quotient de réaction

Remarque

La grandeur a_X désigne l'activité de l'espèce chimique X.

Pour une transformation modélisée par la réaction d'équation :



le quotient de réaction Q_r a pour expression :

$$Q_r = \frac{a_D^d + a_E^e}{a_B^b + a_C^c}$$

Unités :

Q_r est adimensionné, donc sans unité

a_D , a_E , a_B , et a_C sans unités.

Pour une espèce X :

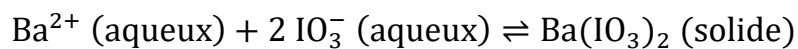
$a_x = \frac{[X]}{c^\circ}$ si l'espèce X est dissoute, avec $c^\circ = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ exactement ;

$a_x = 1$ si l'espèce X est un solide pur ;

$a_x = 1$ si l'espèce X est le solvant.

Exemples

La précipitation de l'iodate de baryum est modélisée par la réaction d'équation :



Le quotient de réaction pour un état quelconque du système a pour expression :

$$Q_r = \frac{1}{\left(\frac{[\text{Ba}^{2+}]}{c^\circ}\right) \times \left(\frac{[\text{IO}_3^-]}{c^\circ}\right)^2} = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2}$$

Lorsque le système est dans un état final d'équilibre, le quotient de réaction prend la valeur $Q_{r,\text{éqb}}$ appelée **quotient de réaction à l'équilibre**.

Point maths

Pour tout réel a et tous réels b, c et d non nuls :

l'inverse du quotient de d par c est égal au quotient de c par d :

$$\frac{1}{\frac{d}{c}} = \frac{c}{d}$$

le quotient du rapport a sur b par le rapport c sur d est égal au quotient de a multiplié par d par le produit b avec c :

$$\frac{\frac{a}{b}}{\frac{c}{d}} = \frac{a}{b} \times \frac{d}{c} = \frac{a \times d}{b \times c}$$

Constante d'équilibre

À toute réaction chimique est associée une constante caractéristique sans unité K de T : $K(T)$, appelée **constante d'équilibre**, qui ne dépend que de la température T.

Les valeurs de $K(T)$ sont répertoriées dans des tables de données.

Critère d'évolution spontanée

Un système chimique **évolue spontanément** dans le sens qui modifie la valeur du quotient de réaction pour le rapprocher de la constante d'équilibre $K(T)$.

Le calcul du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ permet de déterminer le sens d'évolution depuis l'état initial dans le sens direct (\rightarrow) ou dans le sens indirect (\leftarrow) du système chimique.

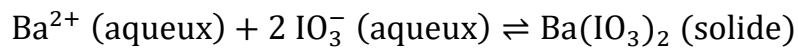
Pour une transformation non totale, l'état final est un état d'équilibre chimique qui peut être caractérisé par la loi d'équilibre : $Q_{r,éqb} = K(T)$.

Si une transformation fait intervenir une espèce solide et que celle-ci est totalement consommée avant que Q_r n'atteigne $K(T)$, la transformation est totale.

Exemple

Une solution d'ion iodate IO_3^- (aqueux) est mélangée à une solution d'ion baryum Ba^{2+} (aqueux) de manière à ce que la concentration initiale de chaque ion soit $c_i = 10 \text{ mmol. L}^{-1}$.

L'équation de la réaction susceptible de se produire, de constante d'équilibre $K(T) = 6,3 \times 10^8$ à 25 degrés Celsius (25 °C), s'écrit :



Le quotient de réaction à l'état initial vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{(c^0)^3}{(c_i)^3} = \frac{(1 \text{ mol. L}^{-1})^3}{(1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1})^3} = 1,0 \times 10^6$$

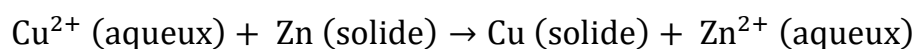
$Q_{r,i} < K(T)$; donc le système évolue dans le sens de formation du solide.

Paragraphe 3 – Évolution et oxydoréduction

Transfert d'électrons et modélisation

Lors d'une oxydoréduction, quand les réactifs sont en contact, le transfert d'électrons a lieu directement du réactif réducteur vers le réactif oxydant.

Pour la transformation modélisée par la réaction d'équation :



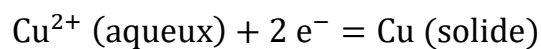
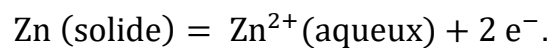
le transfert d'électrons du réactif réducteur vers le réactif oxydant peut se faire :

Directement quand les réactifs sont en contact ;

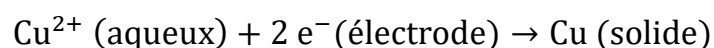
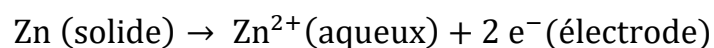
Ou par l'intermédiaire de conducteurs électriques quand les réactifs ne sont pas en contact.

Lorsque les réactifs sont en contact, un atome Zn d'une plaque de zinc solide transfère deux électrons à un ion Cu^{2+} en solution aqueuse, pour former un ion Zn^{2+} en solution et un atome de cuivre sur la plaque de zinc.

Les deux demi-équations électroniques traduisent la conservation des éléments et de la charge. Aucune phase n'est précisée pour les électrons qui n'existent pas en solution et les demi-équations sont écrites avec le signe égal.



Lorsque les réactifs ne sont pas en contact, un atome Zn d'une plaque de zinc transfère deux électrons à un ion Cu^{2+} en passant par un fil électrique, pour former un ion Zn^{2+} en solution d'un côté et un atome de cuivre de l'autre. Les deux équations des deux réactions électrochimiques aux électrodes modélisent chacune une transformation. Les électrons qui circulent sont signalés par le mot électrode écrit entre parenthèses et les réactions électrochimiques sont écrites avec une flèche de réaction.



La combinaison des demi-équations électroniques ou des équations de réaction aux électrodes permet de retrouver l'équation de la réaction d'oxydoréduction.

Oxydants et réducteurs usuels

L'ion hypochlorite ClO^- , le dioxygène O_2 et le dichlore Cl_2 sont des espèces chimiques à fort caractère oxydant.

L'acide ascorbique (vitamine C), le dihydrogène H_2 , le lithium Li et le magnésium Mg sont des espèces chimiques à fort caractère réducteur.

Les métaux présents dans le bloc s du tableau périodique, comme le lithium, le sodium, le magnésium etc., ont un fort caractère réducteur dû à la présence d'un ou plusieurs électrons sur leur couche de valence qu'ils cèdent facilement.

Paragraphe 4 – Fonctionnement d'une pile

Demi-pile, pile et tension à vide

Une **demi-pile** est constituée d'un solide conducteur de courant, appelé électrode, pouvant être relié à un circuit électrique, et plongeant dans un milieu contenant des ions. Une demi-pile contient l'oxydant et le réducteur d'un même couple.

Une **pile** est constituée de deux demi-piles reliées entre elles par un séparateur (pont salin rempli d'un gel imbibé d'ions ou membrane perméable à des ions), conducteur de courant. Ce séparateur empêche le contact direct entre les réactifs de chaque demi-pile et oblige un transfert indirect d'électrons.

Une pile permet ainsi la circulation d'entités chargées dans un circuit électrique extérieur fermé branché aux électrodes des deux demi-piles.

Remarque

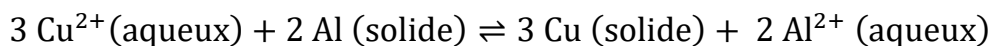
Dans les piles commerciales, le milieu contenant des ions est le plus souvent solide afin de faciliter leur utilisation

La tension à vide d'une pile est la valeur absolue de la tension mesurée entre ses électrodes en circuit ouvert, c'est-à-dire quand aucun courant électrique ne la traverse. Cette tension à vide est mesurée en branchant les électrodes aux bornes d'un voltmètre.

Sens d'évolution spontanée et polarité

Une pile en fonctionnement renferme un système chimique hors équilibre qui suit le critère d'**évolution spontanée**.

Pour la pile cuivre-aluminium, la transformation est modélisée par la réaction d'équation :



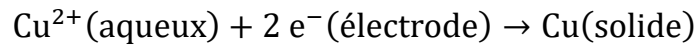
À 25 degrés Celsius (25 °C) : $K(T) = 2 \times 10^{203}$.

À l'état initial, $[\text{Cu}^{2+}]_i = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ et $[\text{Al}^{3+}]_i = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$

Le quotient de réaction à l'état initial est :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_i^2 \times c^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]_i^3} = 2,0.$$

$Q_{r,i} < K(T)$, donc la réaction a lieu en sens direct et les deux réactions électrochimiques aux électrodes sont :



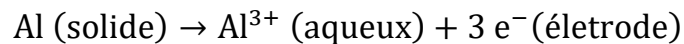
Et



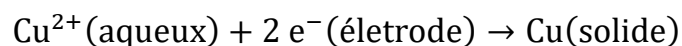
À l'électrode de cuivre a lieu une réduction et à l'électrode d'aluminium, une oxydation. Il s'en déduit le sens de déplacement des électrons, du courant des ions et la polarité des électrodes : l'électrode de cuivre est le pôle positif et l'électrode d'aluminium est le pôle négatif.

Étude quantitative d'une pile

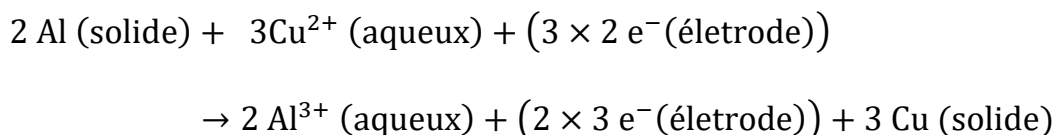
L'équation de fonctionnement de la pile est obtenue à partir des deux réactions électrochimiques aux électrodes. Sur l'exemple précédent :



Et



En multipliant la première équation par deux et la deuxième équation par trois, l'équation de fonctionnement est :



À l'avancement maximal x_{max} de la réaction correspond une quantité maximale d'électrons échangés $n_{\text{e}^{-},\text{éch},\text{max}} = 6 x_{\text{max}}$.

La capacité électrique q_{pile} d'une pile est la charge électrique maximale que la pile est susceptible de faire circuler dans un circuit extérieur.

Il s'agit de la charge électrique totale, en valeur absolue, des électrons transférés entre l'état initial du système chimique de la pile neuve et l'état de ce même système où le réactif limitant est totalement consommé.

La capacité électrique d'une pile peut être calculée par la relation :

$$q_{\text{pile}} = n_{e^-, \text{éch}, \text{max}} \times N_A \times e = n_{e^-, \text{éch}, \text{max}} \times \mathcal{F}$$

Unités S I

q_{pile} en coulomb, de symbole C.

$n_{e^-, \text{éch}, \text{max}}$: quantité maximale d'électrons échangés en mole

N_A : constante d'Avogadro, environ égale à 6 virgule zéro deux multiplié par 10 puissance 23 mole à la puissance moins un ($N_A \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

e : charge élémentaire, environ égale à 1 virgule soixante multiplié par 10 puissance moins 19 coulombs ($e \approx 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$).

\mathcal{F} : constante de Faraday, environ égale à quatre vingt seize virgule cinq multiplié par 10 puissance 3 coulombs par mole ($\mathcal{F} \approx 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Remarque

La pile peut ainsi débiter un courant d'intensité I constante pendant une durée de vie notée Δt_{\max} telle que $q_{\text{pile}} = I \times \Delta t_{\max}$

Dans l'ensemble considéré plus haut

$$\Delta t_{\max} = \frac{6x_{\max} \times \mathfrak{F}}{I}$$