SENS D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

On souhaite prévoir le sens d'évolution spontané d'un système chimique en appliquant un critère d'évolution.
Les transformations non totales vues en première vont être modélisées par deux réactions opposées conduisant à un équilibre chimique.

I- État d'équilibre chimique

1. Transformations non totales

Ce sont les transformations pour lesquelles $x_f < x_{max}$. L'équation s'écrit avec une double flèche.
Pour une transformation non totale, à l'état final :

- les quantités des espèces ne varient plus
- **tous les réactifs et tous les produits** coexistent

L'état final est appelé **état d'équilibre chimique**. ($x_f=x_{eq}$)

Une transformation non totale est modélisée par deux réactions opposées l'une de l'autre.
L'équation s'écrit $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$.

Exemple : $Ag^+ + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ag$

2. Équilibre dynamique

Un état d'équilibre chimique est qualifié **d'équilibre dynamique** car la vitesse d'apparition de toute espèce chimique intervenant dans l'équation est égale à sa vitesse de disparition.

$$v_{app}(C)_{(t)} = \frac{d[C]}{dt} = v_{disp}(C)_{(t)} = -\frac{d[C]}{dt} \quad \text{donc } \frac{d[C]}{dt} = 0 \text{ et } [C] = cste$$

on retrouve bien que la composition du système ne varie plus

3. Taux d'avancement final *exercice 6 page 145*

Le taux d'avancement final d'une réaction, noté τ, est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal. Il peut s'exprimer en pourcent.

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

Si $\tau = 1$, la transformation est totale. Sinon, $0 < \tau < 1$.

II- Évolution spontanée d'un système

1. Quotient de réaction Q_r (*exercice 8 page 145)*

Le quotient de réaction Q_r caractérise l'état du système chimique.
Pour une réaction chimique en solution aqueuse d'équation

$$a\,A_{(aq)} + b\,B_{(aq)} \rightleftarrows c\,C_{(aq)} + d\,D_{(aq)},$$

Le quotient de réaction s'écrit : $\boxed{Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^\circ}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b}}$

Les concentrations s'expriment en $mol.L^{-1}$, $c°=1\ mol.L^{-1}$; Le quotient de réaction est sans dimension
a, b, c et d sont les nombres stœchiométriques associés aux réactifs et aux produits.

Attention, l'eau (solvant) n'intervient pas dans l'écriture du quotient de réaction même si elle figure dans l'équation de la réaction. Idem pour une espèce solide (repérée par (s)).

2. Constante d'équilibre K

À l'état d'équilibre, le quotient de réaction $Q_{r,éq}$ associé à une équation de réaction **est indépendant** de la composition initiale du système. Il est appelé constante d'équilibre, notée K, et ne dépend que de la température.

$$Q_{r,éq} = K$$

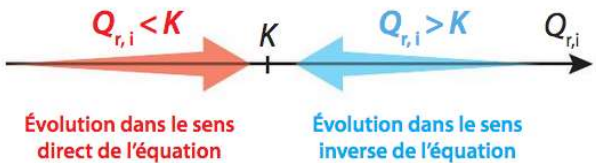
Remarques :

- Si $K>10^4$, la réaction est considérée comme totale.
- Si un réactif disparaît alors que $Qr \neq K$, la réaction est totale.

3. Critère d'évolution spontanée d'un système *exercice 10 page 145*

Un système hors équilibre évolue **spontanément** vers un état d'équilibre.
Pour prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système, il faut comparer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$ et la constante d'équilibre K.

$$aA + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

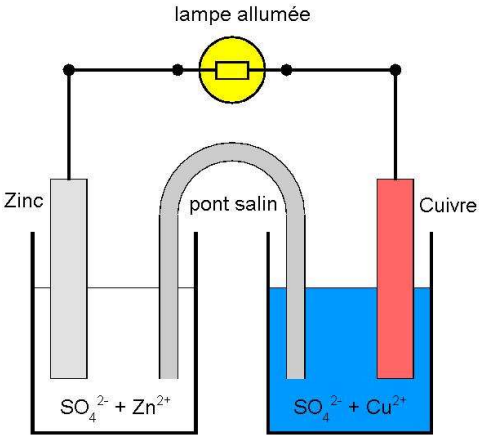


III- Transfert spontané d'électrons

1. Réaction d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction s'accompagne d'un transfert spontané d'électrons.
Si l'oxydant et le réducteur sont en contact, ce transfert est direct.
Si les réactifs ne sont pas en contact, ce transfert peut avoir lieu par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.
C'est le cas de la pile.

2. Constituants d'une pile



Animation : voir ENT ou http://www.ostralo.net/3_animations/swf/pile.swf

Une pile électrochimique convertit de l'**énergie chimique** en **énergie électrique**.

Une pile est constituée de **:**

- **deux** compartiments appelés **demi-piles**. Chaque demi-pile est constituée d'**une électrode** (en métal :$M_{(s)}$) et d'**une solution électrolytique** (solution d'ions métallique$M^{n+}_{(aq)}$). Chacune fait référence au **couple oxydant/réducteur** $M^{n+}_{(aq)}/M_{(s)}$.
- un **pont salin** qui relie les deux solutions électrolytiques.

Les deux métaux M_1 et M_2, appelés électrodes, constituent les bornes ou les pôles de la pile.

Le pont salin est composé d'une solution aqueuse ionique concentrée gélifiée ($K^+ + Cl^-$ ou $K^+ + NO_3^-$ ou $NH_4^+ + NO_3^-$)

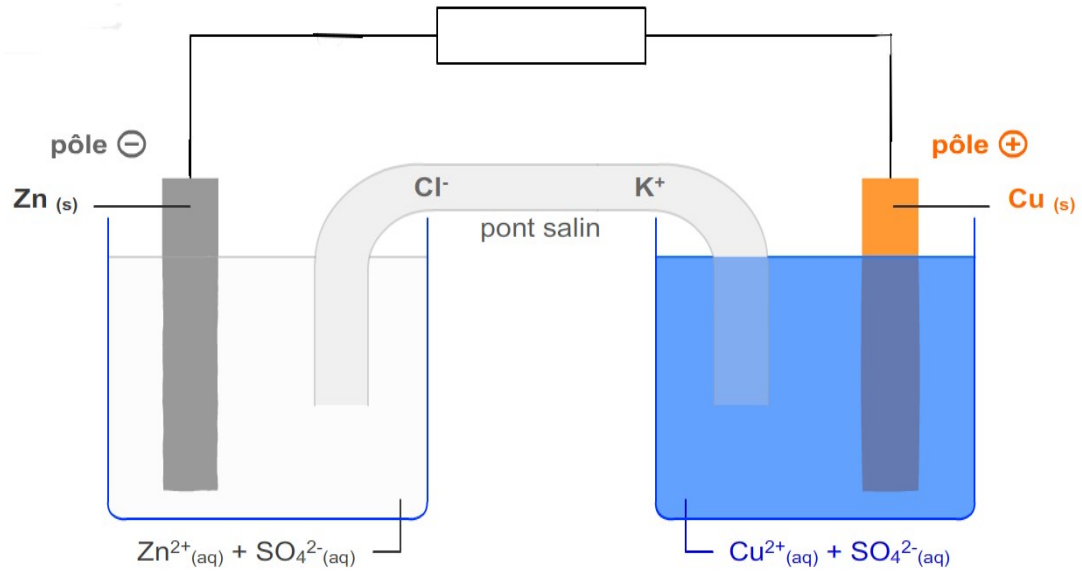
Les rôles du pont salin sont :

- **fermer le circuit électrique**
- **assurer l'électroneutralité des deux solutions électrolytiques grâce à la migration des ions contenus dans le pont.**

Les ions contenus dans le pont n'interviennent pas dans l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

3. <u>Fonctionnement d'une pile</u>

La tension aux bornes de la pile est appelée **tension à vide**. Sa mesure permet de déterminer la polarité de la pile.



À l'extérieur de la pile, sens de déplacement des électrons :

A la borne – :

À la borne + :

L'équation de fonctionnement de la pile :

On appelle anode l'électrode où a lieu l'oxydation.
On appelle <u>C</u>athode l'électrode où a lieu la réduC<u>C</u>tion.

Donc ici : l'anode est l'électrode ..... ; la cathode l'électrode .....

<u>Remarque :</u> dans les métaux (électrodes et fils), les porteurs de charge sont les électrons, dans les solutions, les porteurs de charge sont les ions.

4. <u>Caractéristique d'une pile</u>

Une pile qui débite est un système qui n'est pas à l'équilibre : $Q_r \neq K$.
Une pile usée est un système qui a atteint un état d'équilibre : $Q_r = K$.

La capacité électrique d'une pile est la charge électrique maximale que la pile peut débiter pendant toute sa durée de vie :
Elle s'exprime en Coulomb (C).

$$\boldsymbol{Q_{max} = N(e^-) \times e = n(e^-)_{max} \times N_A \times e}$$

$N(e^-)$ est le nombre d'électrons échangés
$N_A = 6{,}02 \times 10^{23} mol^{-1}$ est la constante d'Avogadro.
$e = 1{,}6 \times 10^{-19} C$ est la charge élémentaire.
$n(e^-)_{max}$ est la quantité maximale d'électrons échangés en mol.
<u>Rque :</u> le Faraday F est la charge d'une mole d'électron : F = $N_A$xe

La quantité maximale d'électrons échangés $n(e^-)_{max}$ se détermine à partir de la quantité de réactif limitant.
$n(e^-)_{max} = 2\, n(Cu^{2+})$ si l'ion Cu^{2+} est le réactif limitant de la pile Daniell
Exemple : exercice 15 et 16 page146

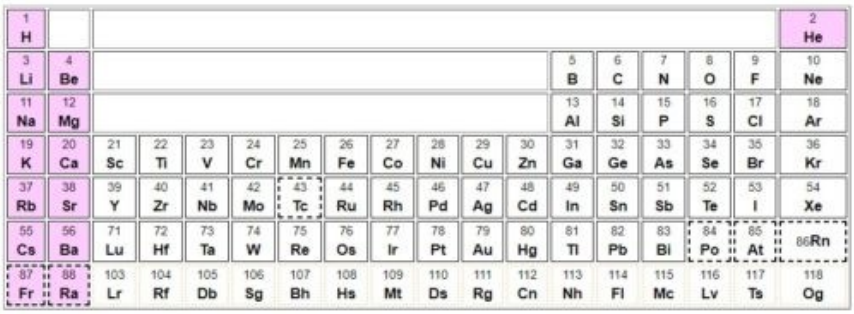
La capacité électrique permet de calculer la durée de vie d'une pile. La capacité électrique Q_{max} d'une pile qui débite un courant d'intensité constante I a une durée de vie

$$\boxed{\Delta t = \frac{Q_{max}}{I}}$$

Δt en seconde (s) ; Q_{max} en Coulomb(C) et I en Ampère (A)

5. <u>Les oxydants et réducteurs usuels (à connaître)</u> ♥

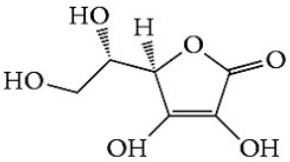
Pour optimiser les piles, il faut choisir comme électrode des métaux très réducteurs (qui cèdent facilement des électrons) comme les métaux dont les éléments appartiennent aux colonnes 1 et 2 du tableau périodique (appelées bloc s).



Eléments du bloc s

Exemple : pile au lithium

- Réducteurs à connaître : le dihydrogène H_2, les métaux (Zn, Fe, …), acide ascorbique $C_6H_8O_6$ (vitamine C, dans les agrumes)
- Oxydants à connaître : le dioxygène O_2 (dans l'air par exemple), l'ion hypochlorite $Cl\!O^-$ (dans l'eau de Javel), le dichloreCl_2 (gaz de combat),



A : acide ascorbique