

Chapitre 5 : Évolution d'un système chimique

1. Les transformations chimiques

1.1. Les transformations totales

Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique est entièrement consommé, la transformation est dite **totale**.

→ On matérialise ces transformations par une **simple flèche** dans l'équation de réaction : →.

→ L'avancement final de ces transformations chimiques est égal à l'avancement maximal : $x_f = x_{\max}$.

1.2. Les transformations non totales

Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique n'est pas entièrement consommé, la transformation est dite **limitée** ou **non totale**.

→ On matérialise ces transformations par une **double flèche** dans l'équation de réaction : ⇌.

→ L'avancement final de ces transformations chimiques est strictement inférieur à l'avancement maximal : $x_f < x_{\max}$.

→ À l'état final, le système chimique contient à la fois les réactifs et les produits : les réactifs réagissent entre eux pour former les produits et, simultanément, les produits réagissent entre eux pour former les réactifs.

→ Les quantités des espèces chimiques ne varient plus.

→ L'état final est appelé **état d'équilibre chimique**.

1.3. Le taux d'avancement

Il permet de déterminer le caractère total ou non total d'une transformation chimique.

Définition :

Le **taux d'avancement final** d'une réaction, noté τ (« tau »), est le quotient de l'avancement final x_f par l'avancement maximal (théorique) x_{\max} , il n'a pas d'unité et peut s'exprimer en pourcentage :

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

- Si $\tau \cong 1$: la transformation chimique est totale ($x_f = x_{\max}$) ;
- Si $0 < \tau < 1$: la transformation chimique est non totale ($x_f < x_{\max}$).

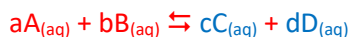
2. Évolution spontanée d'un système chimique

2.1. Quotient de réaction

Le quotient de réaction est une grandeur sans unité qui caractérise le système chimique dans un état donné.

Définition :

Pour une réaction chimique, en solution aqueuse, d'équation :



Le quotient de réaction (pour un état donné) est donné par :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

[C] et [D] = concentrations des produits (en mol.L⁻¹)
c, d = coefficients stœchiométriques des produits
[A] et [B] = concentrations des réactifs (en mol.L⁻¹)
A, b = coefficients stœchiométriques des réactifs

Remarques :

- Par convention, l'eau (solvant) n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de réaction ;
- Par convention, une espèce solide non miscible n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de la réaction.

2.2. Constante d'équilibre

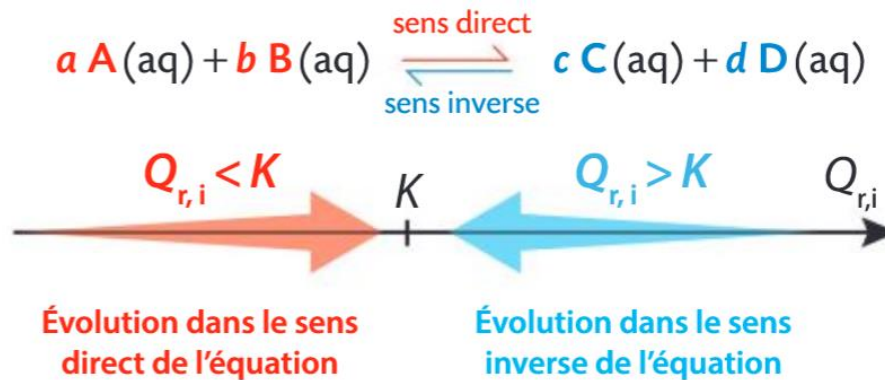
Définition :

Lorsqu'un système chimique, siège d'une transformation chimique associée à une réaction chimique et modélisée par une équation de réaction, atteint un état d'équilibre, indépendant de la composition initiale du système, alors le quotient de réaction, $Q_{r,eq}$, prend le nom de **constante d'équilibre** et se note $K(T)$:

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

2.3. Sens d'évolution d'un système chimique

À une température donnée, la comparaison du coefficient de réaction dans l'état initial, $Q_{r,i}$, à la constante d'équilibre $K(T)$ permet de prévoir l'évolution spontanée du système chimique :



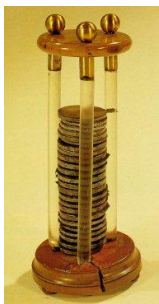
→ Tout système chimique hors équilibre évolue vers un état d'équilibre.

3. Transfert spontané d'électrons

Une **transformation spontanée** peut être modélisée par une réaction d'oxydoréduction : elle s'accompagne d'un transfert spontané d'électrons :

- Direct si l'oxydant et le réducteur sont en contact ;
- Par un circuit extérieur, si les réactifs ne sont pas en contact : c'est l'exemple d'un générateur électrochimique (pile).

3.1. Composition d'une pile



La première pile
(la pile Volta)

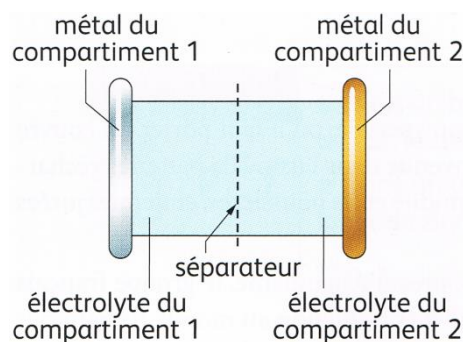


Schéma simplifié d'une
pile électrochimique

Définitions :

- Une **pile** est un **générateur électrochimique** (conversion d'énergie chimique en énergie électrique) dans lequel se déroule une réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox. Il est constitué de deux parties (appelées **demi-piles**), reliées par un **pont salin**, comportant chacune un conducteur métallique (appelés **électrode**) en contact avec un milieu ionique (conducteur) appelé **électrolyte**. L'une des électrodes est la borne \oplus et l'autre la borne \ominus ;
- L'électrode où se produit une **réduction** est appelée la **cathode** ;
- L'électrode où se produit une **oxydation** est appelée **l'anode**.

3.2. Fonctionnement d'une pile

- Une pile est un générateur électrique, elle possède donc une **tension à vide** ;
- À l'**intérieur de la pile**, le passage du courant électrique est assuré par des ions (porteurs de charges) : les cations se déplacent dans le sens du courant (vers la borne \oplus) et les anions se déplacent en sens inverse (vers la borne \ominus) ;
- À l'**extérieur de la pile**, le passage du courant électrique est assuré par des électrons (porteurs de charge) : ils se déplacent de la borne \ominus vers la borne \oplus (sens inverse du sens conventionnel du courant) ;
- Le **pont salin** assure la continuité électrique et la neutralité électrique entre les deux demi-piles.

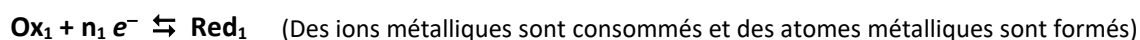
Réactions aux électrodes :

Les réactions aux électrodes se déduisent du sens de déplacement des électrons :

- Au pôle **néгатif** de la pile, **des électrons sont libérés** selon la demi-réaction suivante (**oxydation**) :

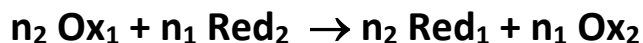


- Au pôle **positif** de la pile, les **électrons** qui arrivent **sont captés** selon la demi-réaction suivante (**réduction**) :



Réaction de fonctionnement :

Lorsque la pile fonctionne, une réaction chimique a lieu dont l'équation correspond au bilan des réactions électrochimiques qui se déroulent à chacune des électrodes de la pile :



⇒ La pile transforme donc de l'énergie chimique en énergie électrique qu'elle transfère au circuit extérieur : c'est un générateur électrochimique. Une partie de l'énergie libérée est dissipée par effet Joule.

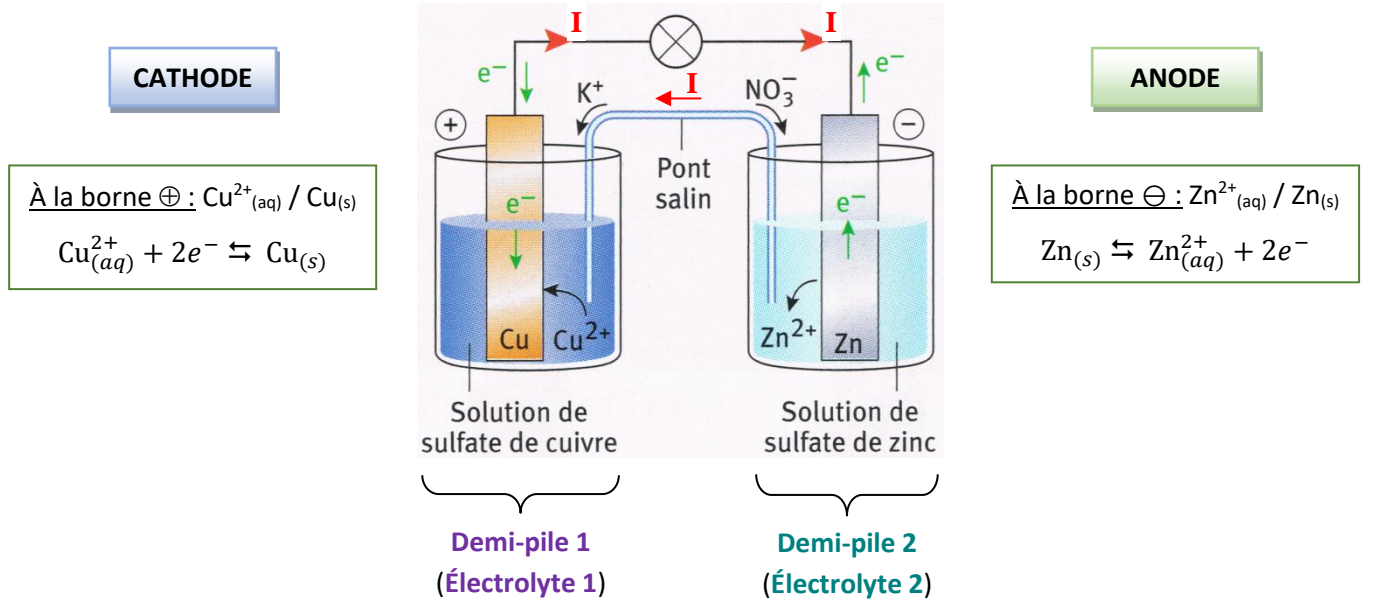
Une pile est donc un système hors équilibre ($Q_r \neq K(T)$) qui va évoluer spontanément vers un état d'équilibre : l'énergie chimique est transformée en énergie électrique et le courant électrique est dû à un transfert spontané d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

Remarques :

- Une pile « usée », qui ne débite plus de courant, a atteint son état d'équilibre : $Q_r = K(T)$;
- Lorsqu'on recharge un **accumulateur**, les espèces chimiques qui ont été consommées aux électrodes sont régénérées : le sens de la réaction d'oxydoréduction est inversé grâce à un apport d'énergie.

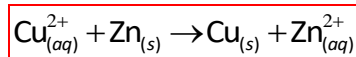
Exemple : La pile Daniell

En 1836, John Frederic Daniell mit au point une pile à deux compartiments. Cette « pile Daniell » fut utilisée pendant plusieurs décennies et servit même de pile étalon de tension électrique car à 25°C, elle fournit toujours une tension stable de 1,1 V. Facile à étudier au laboratoire, elle n'est cependant plus utilisée de nos jours car l'électrolyte qu'elle contient est liquide.



Borne ⊕ (REDUCTION)	Pont salin :	Borne ⊖ (OXYDATION)
<p>Lame de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre (II) :</p> <p style="text-align: center;">$(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}^{2-}_{4(aq)})$</p> <p>Réaction à l'électrode :</p> <p style="text-align: center;">$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$</p>	<p>Gel de nitrate de potassium ou de nitrate d'ammonium</p>	<p>Lame de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc (II) :</p> <p style="text-align: center;">$(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}^{2-}_{4(aq)})$</p> <p>Réaction à l'électrode :</p> <p style="text-align: center;">$\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$</p>

Réaction globale d'oxydoréduction :



⇒ Deux moles d'électrons sont échangées au cours de la réaction, entre une mole d'ions cuivre (II) et une mole d'atomes de zinc.

3.3. Capacité électrique d'une pile

L'intensité I du courant délivré par une pile est liée à la quantité d'électricité transférée et à la durée de fonctionnement Δt :

$$Q = I \times \Delta t$$

D'autre part, la quantité d'électricité délivrée est la charge électrique correspondant au nombre d'électrons ayant traversé le circuit pendant la durée Δt :

Nombre de moles d'électrons

↑

Nombre d'électrons

$Q = n(e^-) \times N_A \times e = n(e^-) \times F$

Nombre d'Avogadro

↑

Charge d'un électron (charge électrique élémentaire)

↑

Constante de Faraday

$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

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

$F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

→ La **capacité électrique** d'une pile correspond à la quantité d'électricité maximale Q_{max} qu'elle peut faire circuler dans un circuit électrique jusqu'à ce qu'elle soit à l'équilibre chimique.

4. Oxydants et réducteurs usuels

Pour optimiser le fonctionnement d'une pile, on utilise, pour les électrodes, des métaux très réducteurs (exemple : le lithium (Li), le zinc ...) ; le gaz dihydrogène ($H_{2(g)}$) est aussi un bon réducteur. Il en va de même pour les oxydants.

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