

CH C5 - Evolution spontanée d'un système chimique

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière

3. Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

Le caractère non total des transformations, introduit en classe de première, a été attribué aux transformations pour lesquelles l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal ; en classe terminale, il est modélisé par deux réactions opposées qui conduisent à des vitesses de disparition et d'apparition égales dans l'état final, ce qui correspond à un état d'équilibre dynamique du système. Pour ces transformations, le quotient de réaction Q_r évolue de manière spontanée jusqu'à atteindre, dans l'état final, la valeur de la constante d'équilibre $K(T)$. Dans le cas des transformations totales, la disparition d'un réactif intervient alors que la valeur du quotient de réaction Q_r n'a pas atteint $K(T)$.

La notion de pression partielle n'étant pas abordée, on limite l'étude aux espèces liquides, solides ou dissoutes. Le quotient de réaction est adimensionné.

Le critère d'évolution est appliqué, d'une part, à des systèmes oxydant-réducteur conduisant à étudier le fonctionnement des piles et, d'autre part, à des systèmes acide-base dans l'eau.

Le passage d'un courant au sein d'un système oxydant-réducteur permet de forcer le sens de son évolution ; ceci est illustré par l'étude du fonctionnement des électrolyseurs.

Cette partie permet de sensibiliser aux enjeux de société et d'environnement liés au stockage d'énergie sous forme chimique et à la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Elle fait écho à la thématique abordée dans le programme de l'enseignement scientifique de la classe terminale sur la gestion de l'énergie.

Notions abordées en classe de première (enseignement de spécialité) :

Tableau d'avancement, avancement final, avancement maximal, caractère total ou non total d'une transformation, oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur, demi-équations électroniques, réactions d'oxydo-réduction.

A) Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique. Modèle de l'équilibre dynamique.	Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits. <i>Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.</i>
Quotient de réaction Q_r . Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$. Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.	Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système. 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. <i>Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.</i>
Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.	<i>Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.</i>
Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.	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. Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale. <i>Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.</i>
Oxydants et réducteurs usuels.	Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux. Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.

CH C5 - Evolution spontanée d'un système chimique

1. Etat final d'une transformation chimique

En classe de première nous avons vu qu'une transformation peut être totale ou limitée suivant si l'avancement final x_f a atteint la valeur de l'avancement maximal $x_{\max}$ ou pas. Faisons quelques rappels.

1.1. Transformation totale

Une transformation est **totale** si au moins un des réactifs a été entièrement consommé. Le réactif qui a complètement disparu est appelé réactif limitant, le réactif encore présent à la fin de la transformation est dit « en excès ». L'équation de réaction est modélisée par une **flèche simple** :



L'avancement final atteint la valeur de l'avancement maximal : $x_f = x_{\max}$.

Remarque : Dans la pratique il est difficile d'atteindre parfaitement la valeur de l'avancement maximal, on peut donc nuancer en disant $x_f \approx x_{\max}$.

1.2. Transformation non totale

Une transformation est **non totale** ou **limitée** si tous les réactifs sont encore présents alors que la transformation n'évolue plus. L'équation de réaction est modélisée par une **double flèche** :



L'avancement final n'atteint pas la valeur de l'avancement maximal : $x_f < x_{\max}$.

ATTENTION : Le système est dynamique, c'est-à-dire que les deux réactions inverses s'y produisent **simultanément et continuellement**. L'**état d'équilibre** est alors atteint lorsque les concentrations des espèces n'évoluent plus $x_f = x_{\text{éq}}$.

1.3. Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final τ_f est un outil qui permet de savoir si la transformation peut être considérée comme totale ou non.

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

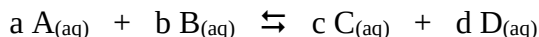
Si $\tau_f < 0,99$ la transformation est considérée comme non totale.

Si $\tau_f \geq 0,99$ la transformation est considérée comme totale.

2. Quotient de réaction

2.1. Définition

Considérons une transformation chimique modélisée par une réaction d'équation :



a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques des réactifs A et B et des produits C et D.

On définit le quotient de réaction Q_r par le nombre sans unité :

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

[A], [B], [C] et [D] sont les concentrations en quantité de matière des espèces A, B, C et D en mol.L^{-1} .

Remarque : Si une espèce X est à l'état solide ou s'il s'agit du solvant on remplace sa contribution par la valeur 1.

De plus, si l'on veut être parfaitement rigoureux dans les notations et avoir Q_r sans unité il faudrait le définir par :

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

$$c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2. Constante d'équilibre

Lorsque le système chimique n'évolue plus, il atteint l'état d'équilibre. Le quotient de réaction Q_r garde alors une valeur constante $Q_{r,\text{eq}}$ que l'on note **K** et que l'on appelle **constante d'équilibre**.

$$Q_{r,\text{eq}} = K$$

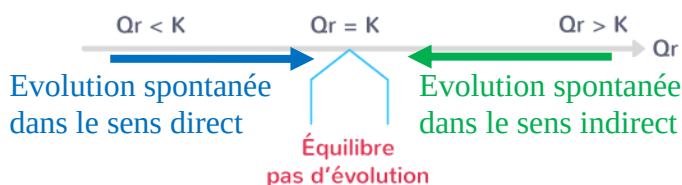
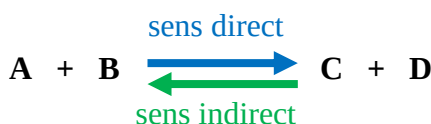
Remarque : K ne dépend que de la température et non des conditions initiales. On la note donc souvent K(T).

2.3. Evolution spontanée

Quand le système chimique n'est pas à l'équilibre, il va vouloir évoluer spontanément (sans intervention extérieur) vers cet équilibre. Pour déterminer dans quel sens la transformation va avoir lieu, il suffit de comparer Q_r à K :

Si $Q_r < K$ alors Q_r va augmenter, on dit que le système évolue dans le **sens direct** de l'équation.

Si $Q_r > K$ alors Q_r va diminuer, on dit que le système évolue dans le **sens indirect** de l'équation.



3. Cas des réactions d'oxydo-réduction

3.1. Rappels de 1^{ère}

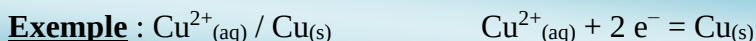
Un **oxydant** est une espèce chimique qui **gagne** un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce chimique qui **perd** un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est réduit lors d'une transformation appelée **réduction**.

Un réducteur est oxydé lors d'une transformation appelée **oxydation**.

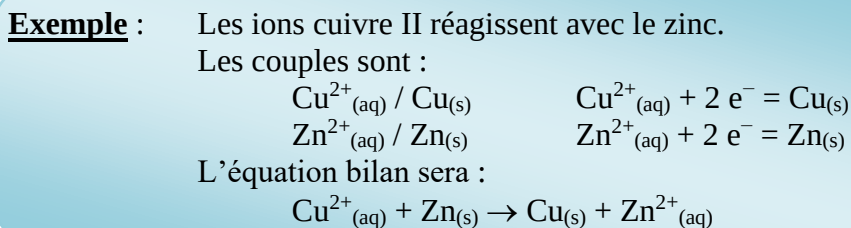
A chaque oxydant est associé un réducteur, ils forment un **couple oxydant/réducteur** noté Ox/Red. Ils sont liés par une demi-équation.



Attention : D'autres espèces peuvent intervenir dans l'écriture d'une demi-équation comme l'eau ou les ions hydrogène.

Une oxydation et une réduction se déroulent toujours simultanément : c'est une **réaction d'oxydoréduction**.

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples. L'équation de la réaction s'obtient en combinant les 2 demi-équations des 2 couples. Les électrons ne figurent **jamais** dans l'équation de réaction d'oxydoréduction.



3.2. Couples usuels

Voici quelques couples à connaître :

Eau de Javel :

L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{ClO}^{-}_{(\text{aq})}$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) qui a des propriétés désinfectantes.

L'ion hypochlorite est l'oxydant de 2 couples possibles :



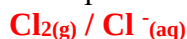
Dioxygène :

Présent dans l'air, il participe aux combustions et oxyde les métaux et les aliments.



Dichlore :

Gaz jaune-vert très toxique il est l'oxydant du couple :



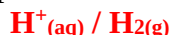
Acide ascorbique :

Aussi appelé vitamine C de formule $C_6H_8O_6$ il a des propriétés anti oxydantes (c'est un réducteur) :



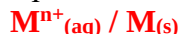
Dihydrogène :

Gaz inflammable, il est le réducteur du couple :



Métaux :

Comme nous l'avons vu en seconde, les éléments du tableau périodique sont classés en colonne par famille. Les métaux du bloc s sont ceux des 2 premières colonnes, il s'agit de la famille des métaux alcalins (1^{ère} colonne sauf H) et de la famille des métaux alcalino-terreux (2^{ième} colonne). A l'état atomique ces métaux ne sont pas stables car ils ont 1 ou 2 électrons de valence qu'ils vont essayer de perdre, ce sont donc des réducteurs dont le couple général peut s'écrire :



3.3. Les piles

3.3.1. Constitution

Une **pile** est constituée de deux compartiments (les **demi-piles**). Chaque demi-pile comporte une **électrode**, le plus souvent en métal, plongeant dans une substance conductrice qui contient des ions : un **électrolyte**.

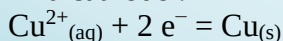
L'électrode qui porte le signe $\oplus$ est appelée la **cathode** ; celle qui porte le signe $-$ est appelée **anode**.

Les deux compartiments sont reliés par une **jonction** (**pont salin** ou **membrane**) assurant le passage des ions et garantissant ainsi l'électroneutralité des substances conductrices.

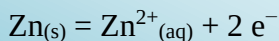
Attention : Les électrons se déplacent dans les métaux (fils, électrodes,...) mais ce sont des ions qui se déplacent dans les solutions.

Exemple : la pile Daniell :

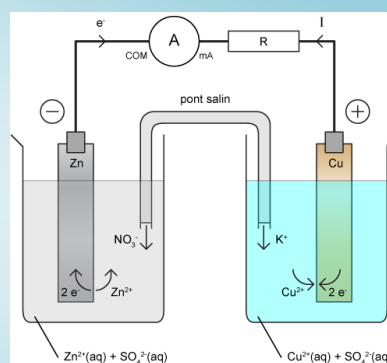
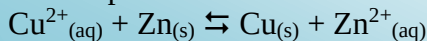
A la cathode :



A l'anode :



Pour la pile :



3.3.2. Fonctionnement

La **tension à vide** ou f.e.m (force électro motrice) est la tension maximale que peut fournir la pile lorsqu'aucune charge n'est reliée.

Lorsque la pile débite, il y a une circulation d'électrons qui proviennent des **réactions électrochimiques aux électrodes**.

Quand l'équilibre est atteint ($Q_r = K$), la pile ne débite plus, elle est **usée**.

3.3.3. Capacité

La **capacité électrique d'une pile** correspond à la quantité d'électricité maximale $Q_{\max}$ qu'elle peut délivrer.

On sait que :

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

C'est sous cette forme que l'indication est signalée sur les emballages des piles commerciales.

Exemple : Sur une pile il est indiqué 2 100 mAh ce qui signifie qu'elle peut débiter 2 100 mA en 1 heure, soit 2,1 A en 1h ou 3 600s. D'où $Q = 2,1 \times 3\,600 = 7\,560$ C.

Pour déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale il faut connaître le nombre d'électrons échangés :

$$Q = N \times e$$

N : nombre d'électrons

e : charge élémentaire
 $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C

On peut relier le nombre d'électrons échangés à l'avancement final de la réaction par :

$$N = n(e^-) \times N_A$$

$n(e^-)$: quantité de matière d'électrons

N_A = Constante d'Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹

$$n(e^-) = n \times x_f$$

n : nombre d'électrons échangés pour la réaction
 x_f : avancement final

Ainsi on a :

$$Q = n \times x_f \times F$$

F : constante de Faraday = $N_A \times e = 9,65 \times 10^4$ C