

Évolution spontanée d'un système chimique

TERMINALE

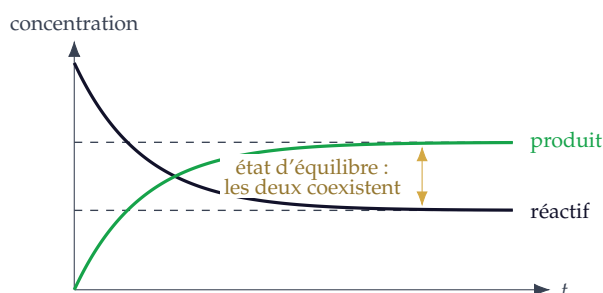
1 Transformation non totale et équilibre chimique

Définition

Une transformation est **non totale** lorsque, dans l'état final, il reste *tous* les réactifs en même temps que *tous* les produits. Le système a atteint un **état d'équilibre chimique** : sa composition n'évolue plus, alors qu'aucun réactif n'a disparu.

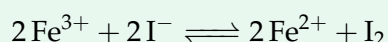
Propriété

Modèle de l'équilibre dynamique. À l'échelle microscopique, rien ne s'arrête : la réaction directe et la réaction inverse continuent de se produire, mais à la **même vitesse**. Les concentrations restent donc constantes, d'où l'écriture avec une double flèche :



Prouver qu'il reste des réactifs

On mélange une solution d'ions fer(III) Fe^{3+} et une solution d'ions iodure I^- :



Le mélange brunit (formation de diiode) puis la teinte se stabilise : l'état final est atteint.

Test : on ajoute alors quelques gouttes de solution d'iodure de potassium. **La coloration s'intensifie** : le système repart, donc il restait des ions Fe^{3+} dans l'état final. La transformation était bien **non totale**.

2 Le taux d'avancement final

Définition

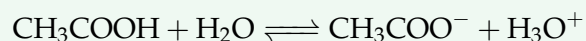
Le **taux d'avancement final** compare l'avancement réellement atteint à celui qu'aurait donné une transformation totale :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad 0 \leq \tau \leq 1$$

$\tau = 1$: transformation **totale**. $\tau < 1$: transformation **non totale** (état d'équilibre).

Méthode — Déterminer un taux d'avancement final

Une solution d'acide éthanóïque de concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ et de volume $V = 100,0 \text{ mL}$ a un pH final de 3,4.



1. Tableau d'avancement (en mol), avec $n_0 = c_0 V = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$:

État	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+
initial	n_0	excès	0	0
en cours	$n_0 - x$	excès	x	x
final	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

2. Le pH donne l'avancement final (chapitre 1) : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, donc

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = 4,0 \times 10^{-4} \times 0,1000 = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

3. Si la transformation était totale, l'acide serait entièrement consommé : $x_{\text{max}} = n_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. D'où :

$$\tau = \frac{4,0 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-3}} = 0,040 = 4,0 \%$$

4. Interprétation : seules 4 molécules d'acide sur 100 ont cédé leur H^+ . La transformation est très largement **non totale**, et la solution contient encore 96 % d'acide éthanóïque non dissocié.

3 Quotient de réaction et constante d'équilibre**Définition**

Pour un système d'équation $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$, le **quotient de réaction** est le nombre *sans unité* :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{C}]}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{[\text{D}]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[\text{A}]}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{[\text{B}]}{c^\circ}\right)^b} \quad c^\circ = 1 \text{ mol/L}$$

Il se calcule à **tout instant**, avec les concentrations de l'instant considéré.

Qui n'apparaît pas dans Q_r ? Les **solides** et le **solvant** (l'eau, en solution aqueuse) n'y figurent pas. Les produits sont toujours au numérateur, les réactifs au dénominateur, chacun affecté de son nombre stœchiométrique en exposant.

Propriété

Constante d'équilibre. Lorsque le système atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction prend une valeur qui ne dépend **que de la température** :

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

Cette valeur est **indépendante de la composition initiale** : deux systèmes partant de concentrations différentes atteignent des états finaux différents, mais de même Q_r .

Méthode — Calculer K et vérifier son indépendance

On reprend l'acide éthanoïque. Attention : l'eau est le solvant, elle *n'apparaît pas*.

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times c^\circ}$$

Système 1 — $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 3,4$: $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = 1,0 \times 10^{-2} - 4,0 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$K = \frac{(4,0 \times 10^{-4})^2}{9,6 \times 10^{-3}} = 1,7 \times 10^{-5}$$

Système 2 — solution dix fois plus concentrée, $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2,9$: $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = 9,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{(1,3 \times 10^{-3})^2}{9,9 \times 10^{-2}} = 1,7 \times 10^{-5} = K \quad \checkmark$$

Conclusion : les deux états finaux sont différents — le taux d'avancement passe de 1,3 % à 4,0 % quand on dilue — mais K est la même. Diluer déplace l'équilibre, cela ne change pas la constante.

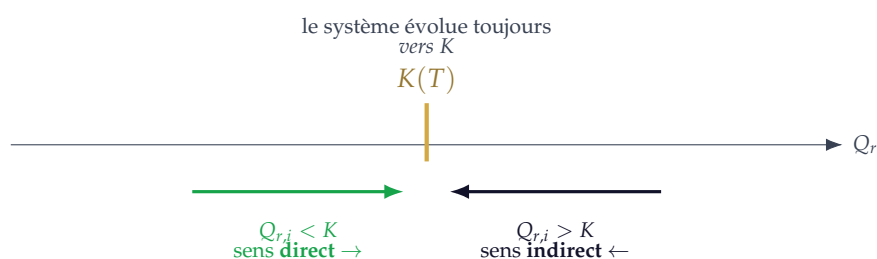
K grande ($K > 10^4$) : la transformation est *presque* totale, $\tau \approx 1$. K petite ($K < 10^{-4}$) : elle est très limitée. Le taux τ , lui, dépend aussi des conditions initiales — ne confondez pas les deux.

4 Le critère d'évolution spontanée

Propriété

On calcule $Q_{r,i}$ dans l'état initial et on le compare à $K(T)$:

- $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le **sens direct** ($\rightarrow$), il forme des produits jusqu'à ce que Q_r augmente jusqu'à K ;
- $Q_{r,i} > K$: le système évolue dans le **sens indirect** ($\leftarrow$), il consomme des produits ;
- $Q_{r,i} = K$: le système est **déjà à l'équilibre**, il n'évolue pas.



Méthode — Prévoir le sens d'évolution

On plonge un clou en fer dans une solution de sulfate de cuivre. Les deux couples en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$:



1. Expression de Q_r : les deux *solides* Cu(s) et Fe(s) n'y figurent pas.

$$Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

2. État initial : $[\text{Cu}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol/L}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

$$Q_{r,i} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{0,10} = 0,10$$

3. Comparaison : $Q_{r,i} = 0,10 \lll K = 10^{26}$, donc le système évolue dans le **sens direct**.

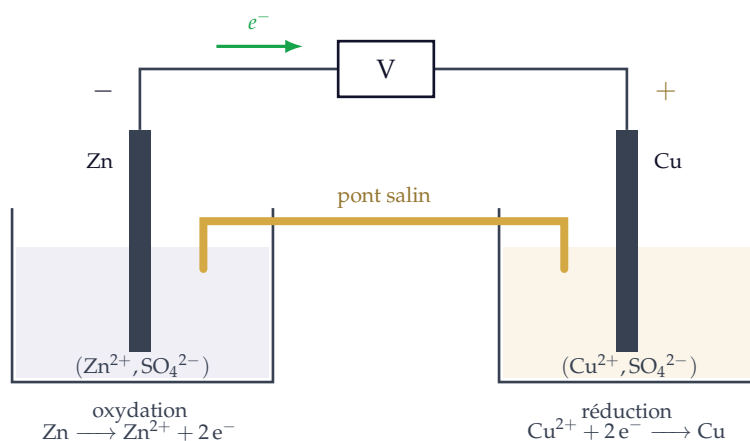
4. Prévision expérimentale : le clou se couvre d'un dépôt rouge de cuivre, le bleu de la solution pâlit et des ions Fe^{2+} (verts pâles) apparaissent. Comme K est immense, la transformation est *quasi* totale : $\tau \approx 1$.

5 Transfert spontané d'électrons : la pile

La transformation précédente est une **oxydo-réduction** : le fer cède deux électrons ($\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, oxydation) que le cuivre capte ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$, réduction). Par contact direct, ce transfert ne produit que de la chaleur. En **séparant les deux réactifs**, on force les électrons à emprunter un fil : c'est une **pile**.

Définition

Une **pile** est constituée de deux **demi-piles**, chacune contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur et une **électrode** conductrice. Elles sont reliées par un **pont salin** (ou une membrane) et par un circuit électrique extérieur.



Propriété

Fonctionnement.

- L'électrode où se produit l'**oxydation** libère les électrons : c'est la borne **négative** de la pile.
- L'électrode où se produit la **réduction** les consomme : c'est la borne **positive**.
- Dans le circuit extérieur, les électrons vont du **-** vers le **+** ; le **courant** circule en sens inverse.
- Le **pont salin** ferme le circuit et maintient la **neutralité électrique** de chaque demi-pile en libérant ses propres ions ; sans lui, l'accumulation de charges arrêterait immédiatement la réaction.

Tension à vide. On la mesure au voltmètre, *sans débit de courant* : sa valeur U_0 caractérise la pile et son signe donne la polarité des électrodes.

Une pile fonctionne *parce que* $Q_{r,i} \neq K$. Elle s'**use** lorsque le réactif limitant est épuisé : le système a alors atteint son équilibre, $Q_r = K$, et la tension tombe à zéro.

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ (charge d'une mole d'électrons). Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$, $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$.

Méthode — Capacité électrique d'une pile

Pile Daniell : électrode de zinc de masse $m = 6,5 \text{ g}$ plongée dans Zn^{2+} , électrode de cuivre plongée dans $V = 100,0 \text{ mL}$ de solution de Cu^{2+} à $0,50 \text{ mol/L}$.



1. Quantités initiales des deux réactifs :

$$n(\text{Zn}) = \frac{6,5}{65,4} = 9,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad n(\text{Cu}^{2+}) = 0,50 \times 0,1000 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2. Les nombres stœchiométriques valent 1 : le réactif limitant est Cu^{2+} (la plus petite quantité). C'est lui qui fixe l'usage.

3. L'équation d'oxydo-réduction échange **2 électrons** par ion Cu^{2+} réduit :

$$n(e^-) = 2 \times n(\text{Cu}^{2+}) = 2 \times 5,0 \times 10^{-2} = 0,10 \text{ mol}$$

4. Capacité électrique : $Q = n(e^-) \times F$.

$$Q = 0,10 \times 9,65 \times 10^4 = 9,7 \times 10^3 \text{ C}$$

5. Durée de fonctionnement sous un courant constant $I = 50 \text{ mA}$, avec $Q = I \times \Delta t$:

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{9,7 \times 10^3}{50 \times 10^{-3}} = 1,9 \times 10^5 \text{ s} \approx 54 \text{ heures}$$

Ordre de grandeur cohérent avec une pile de laboratoire. ✓

6 Oxydants et réducteurs usuels

Propriété

Oxydants usuels	Formule	Où les rencontre-t-on ?
Eau de Javel	ClO^-	désinfection, blanchiment
Dioxygène	O_2	corrosion, combustions
Dichlore	Cl_2	traitement des eaux
Réducteurs usuels	Formule	
Acide ascorbique	vitamine C	antioxydant alimentaire
Dihydrogène	H_2	piles à combustible
Métaux	Fe, Zn, Al	anodes, protection cathodique

Pourquoi les métaux du bloc s sont-ils de bons réducteurs ? Ils ne possèdent qu'un ou deux électrons de valence, faiblement retenus par le noyau. Les céder leur permet d'atteindre la configuration stable du gaz noble précédent : $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$, $\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$. C'est pourquoi le sodium réagit violemment avec l'eau.

À retenir

- Transformation **non totale** : tous les réactifs *et* tous les produits coexistent à l'état final ; l'équilibre est **dynamique**.
- **Taux d'avancement** $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$; $\tau = 1$ si la transformation est totale.
- **Quotient de réaction** : produits au numérateur, réactifs au dénominateur, exposants = nombres stoechiométriques, **ni solides ni solvant**.
- À l'équilibre $Q_{r,\text{éq}} = K(T)$, indépendant de la composition initiale.
- **Critère d'évolution** : $Q_{r,i} < K \rightarrow$ sens direct ; $Q_{r,i} > K \rightarrow$ sens indirect. Le système va toujours *vers* K .
- **Pile** : oxydation au $-$, réduction au $+$; capacité $Q = n(e^-) \times F$ avec $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, calculée sur le **réactif limitant**.
- **Piège** : τ dépend des conditions initiales, K non — seule la température la modifie.