



SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉ

Le but de ce chapitre est d'étudier comment plusieurs réactifs mis en contact vont spontanément réagir ensemble jusqu'à un état final. Nous étudierons en particulier le cas des piles à l'intérieur desquelles se produit des réactions spontanées dès qu'elle délivre un courant dans un circuit.

PREMIERE PARTIE: REACTION NON TOTALE OU EQUILIBREE

1) Qu'est ce qu'une réaction totale?

Toutes les réactions chimiques étudiées jusqu'ici étaient totales. On les définit ainsi lorsque le **réactif limitant est entièrement consommé**.

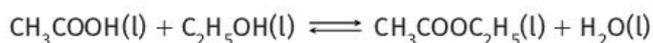
2) Qu'est ce qu'une réaction non totale (ou équilibrée)?

Lorsqu'une transformation n'est pas totale, il y a coexistence des produits et des réactifs à l'état final.

Aucun des réactifs n'est totalement consommé. Pour une réaction donnée, on sépare les réactifs des produits avec le symbole \rightleftharpoons :



Exemple : La synthèse de l'acétate d'éthyle est une réaction non totale :



Éviter les erreurs 

- Quand la réaction est non totale, il n'y a pas de réactif limitant.
- Une réaction non totale se note avec le symbole \rightleftharpoons

3) Equilibre d'une réaction équilibrée

À l'état final d'une réaction non totale, les réactifs et les produits se retrouvent ensemble et la réaction chimique s'effectue dans les deux sens :

- sens direct : $a A + b B \rightarrow c C + d D$
- sens indirect : $c C + d D \rightarrow a A + b B$

Lorsque l'on met A et B en contact, la réaction chimique commence dans le sens direct. A et B sont consommés et la vitesse de disparition de A et de B diminue. En parallèle, C et D se forment. La réaction dans le sens indirect débute, ce qui fait apparaître de nouvelles molécules A et B.

L'état d'équilibre est atteint lorsque les vitesses d'apparition et de disparition s'égalisent. Les deux réactions se produisent mais les quantités de matière de chaque espèce n'évoluent plus. L'équilibre chimique est un équilibre dynamique.

4) Taux d'avancement

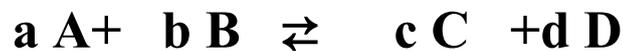
On définit le taux d'avancement d'une réaction par le rapport :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad \left| \begin{array}{l} \tau : \text{taux d'avancement} \\ x_f : \text{avancement final (mol)} \\ x_{\max} : \text{avancement maximal (mol)} \end{array} \right.$$

Si $\tau = 1$, alors la transformation est totale. Si le taux d'avancement est inférieur à 1, la transformation est non totale.

5) Constante d'équilibre

Pour comprendre la constante d'équilibre, il faut d'abord définir le **quotient de réaction** Q_R . Dans le cas d'une réaction chimique d'équation :



$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^\circ}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b} \quad \left| \begin{array}{l} Q_r : \text{quotient de réaction} \\ [A], [B], [C] \text{ et } [D] : \text{concentrations des espèces} \\ \text{en solution (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} \\ a, b, c, d : \text{coefficients stœchiométriques} \\ c^\circ : \text{concentration standard égale} \\ \text{à } c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

Le quotient de réaction Q_r ne dépend que des concentrations des espèces en solution. Les espèces solides ou le solvant n'interviennent pas dans l'expression.

Dans le cas d'une réaction non totale, lorsque l'état d'équilibre est atteint, la valeur de $Q_{R,\text{éq}} = K$ constante d'équilibre.

Comme son nom l'indique, cette constante est une valeur fixe **qui ne dépend uniquement de la réaction et de la température T** et non pas des quantités initiales de réactifs.

 Applications: **Exercices 11 p.163 et 12 p.164**

.....

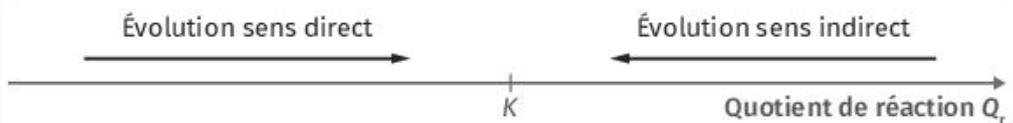
.....

.....

DEUXIEME PARTIE: SENS D'EVOLUTION D'UNE REACTION CHIMIQUE

Pour savoir dans quel sens va évoluer une réaction chimique, il faut comparer la valeur du quotient de réaction à celle de la constante d'équilibre. En effet, le système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre ; son quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K . Trois situations sont possibles :

- $Q_r = K$: la réaction a atteint l'équilibre, le système n'évolue plus ;
- $Q_r < K$: la réaction évolue spontanément dans le sens direct, le sens qui fait augmenter la concentration des produits et diminuer celle des réactifs ;
- $Q_r > K$: la réaction évolue spontanément dans le sens indirect, le sens qui fait diminuer la concentration des produits et augmenter celle des réactifs.



Éviter les erreurs 

- ➔ Q_r est une grandeur adimensionnée, c'est-à-dire qu'elle s'exprime sans unité.
- ➔ La constante K et le quotient de réaction Q_r ne sont égaux qu'à l'équilibre.

Pour une réaction chimique donnée, lorsqu'on mélange les réactifs à l'état initial, le quotient de réaction est nul car il n'y a pas encore de produits formés. La réaction se fait donc dans le sens direct pour que Q_r augmente et atteigne K .

La réaction est considérée comme **totale si $K \geq 10^4$ et non totale dans le cas contraire.**

 Application: *Exercice 15 p.164*

.....
.....

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

TROISIEME PARTIE: LES PILES ELCTROCHIMIQUES

1) Première application:

 *Application:*

L'équation de fonctionnement de la pile cuivre-zinc est :



La constante d'équilibre de cette réaction est égale à $K = 1,9 \times 10^{37}$.

1. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r .

2. Calculer ce quotient à l'instant initial sachant que $[\text{Cu}^{2+}]_i = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Zn}^{2+}]_i = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

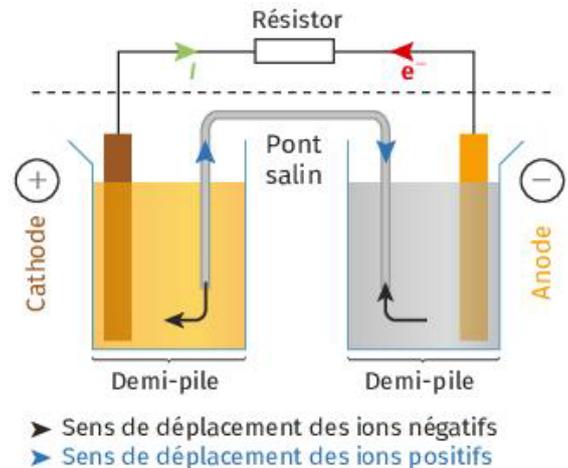
3. Déterminer le sens d'évolution spontanée de cette réaction.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2) Fonctionnement d'une pile

Rappel : le courant électrique dans les solides est dû au déplacement d'électrons libres (ici les électrodes en métal et les fils de connexion) tandis que dans les liquides il est dû au déplacement des ions positifs et négatifs (pont salin et solution des demi piles). Le pont salin est donc indispensable pour la circulation d'un courant.

- l'anode est le siège de l'oxydation, c'est là que les électrons sont produits ;
- la cathode est le siège de la réduction, c'est là que les électrons sont récupérés après avoir circulé dans le circuit.



D'après le sens conventionnel du courant, la cathode est pôle positif de la pile.

Complément : Les piles les plus utilisées sont les piles alcalines mais on essaye aujourd'hui de ne plus les utiliser et les remplacer par des piles rechargeables. En effet, les transformations chimiques des piles rechargeables peuvent se faire dans les sens direct et indirect tandis que celles d'une pile ne peuvent se faire que dans le sens direct.

3) Caractéristiques des piles

Les différentes caractéristiques d'une pile sont :

☞ Sa tension à vide

La tension à vide, notée E , aussi appelée force électromotrice, correspond à la tension entre les bornes positive et négative de la pile en circuit ouvert.

☞ Sa capacité électrique Q_{\max} c'est-à-dire la quantité d'électricité en coulomb (unité de la charge électrique) qu'elle est capable de fournir

$$Q_{\max} = n_e \cdot F$$

Q_{\max} : capacité électrique de la pile (C)
n_e : quantité de matière d'électrons mis en jeu (mol)
F : constante de Faraday égale à
$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

☞ Sa durée de fonctionnement. Si on connaît l'intensité que doit délivrer la pile dans le circuit de fonctionnement, on peut alors calculer sa durée de fonctionnement à l'aide de la relation suivante.

Remarque : l'unité Ampère correspond à des coulombs par seconde. L'unité de charge électrique est le coulomb mais on utilise aussi pour les piles l'ampère heure Ah. Cette unité est du même type que les kWh utilisés pour mesure une énergie dans une autre unité que les Joules. Sachant que 1A correspond à 1 coulomb par seconde, 1 Ah correspond à $1 \times 3600 = 3600 \text{ C}$

$$I = \frac{Q_{\max}}{\Delta t} \quad \left| \begin{array}{l} I : \text{intensité du courant (A)} \\ Q_{\max} : \text{capacité électrique de la pile (C)} \\ \Delta t : \text{durée de fonctionnement (s)} \end{array} \right.$$

Remarque : Pour le calcul de la capacité électrique, attention de bien regarder les demis équations redox équilibrées pour connaître la quantité de matière d'électrons mise en jeu. Dans le cas de la pile alcaline, 1 mol de zinc fournit 2 mol d'électrons.

Souvent Q_{\max} réel est inférieur à la valeur théorique car la réaction n'arrive pas à être tout à fait totale.

 **Applications: Exercices 23 p.168 et 33 p.170**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

