

# Sens spontanée d'évolution d'un système chimique

Quotient de réaction, constante d'équilibre, pile

Classe de Terminale – Spécialité SPC

- 1 Equilibre chimique, transformation partielle
- 2 Quotient de réaction et constante d'équilibre
- 3 Sens spontané d'évolution du système chimique
- 4 Réaction spontanée d'oxydoréduction
- 5 Fonctionnement d'une pile

- 1 Equilibre chimique, transformation partielle
- 2 Quotient de réaction et constante d'équilibre
- 3 Sens spontané d'évolution du système chimique
- 4 Réaction spontanée d'oxydoréduction
- 5 Fonctionnement d'une pile

## Notations

$x_f$  = avancement **final** d'une réaction

$x_{\max}$  = avancement **maximal** d'une réaction

Avancement  $x$  de la réaction :  $0 \leq x \leq x_f$

Avancement final :  $x_f \leq x_{\max}$

## Définition

$x_f = x_{\max}$	$x_f < x_{\max}$
réaction <b>totale</b>	réaction <b>partielle</b>
1 réactif limitant (ou tous)	état d' <b>équilibre chimique</b> coexistence produits et réactifs
$\longrightarrow$	$\rightleftharpoons$

Un équilibre chimique est un équilibre **dynamique** : les deux réactions continuent, mais les concentrations sont **constantes**.

## Définition

On appelle **taux d'avancement** d'une réaction le rapport

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

- $\tau$  est la lettre grecque tau.
- $\tau = 1$  : la réaction est totale
- $0 \leq \tau < 1$  : la réaction est partielle
- on peut exprimer  $\tau$  en pourcentage
- $\tau$  n'a pas d'unité

Soit la réaction  $a A + b B \rightarrow c C + d D$

## Quotient de réaction $Q_r$

$$Q_r = \frac{(\text{activité}(C))^c (\text{activité}(D))^d}{(\text{activité}(A))^a (\text{activité}(B))^b}$$

type d'espèce chimique	activité
solide	1
solvant (eau)	1
espèce chimique $X$ en solution	$[X]/c_0$

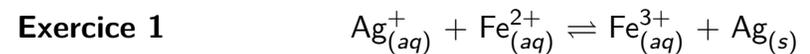
avec  $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$Q_r$  n'a pas d'unité!

- 1 Equilibre chimique, transformation partielle
- 2 Quotient de réaction et constante d'équilibre
- 3 Sens spontané d'évolution du système chimique
- 4 Réaction spontanée d'oxydoréduction
- 5 Fonctionnement d'une pile

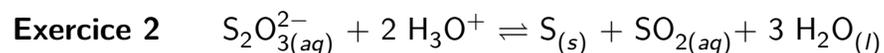
## Exercices

Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$



$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{c_0}\right)^1 \times 1}{\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c_0}\right)^1 \times \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c_0}\right)^1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Fe}^{2+}]}$$

Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$



$$Q_r = \frac{1^1 \times \left(\frac{[SO_2]}{c_0}\right)^1 \times 1^3}{\left(\frac{[S_2O_3^{2-}]}{c_0}\right)^1 \times \left(\frac{[H_3O^+]}{c_0}\right)^2} = \frac{[SO_2]}{[S_2O_3^{2-}] \times [H_3O^+]^2}$$

- 1 Equilibre chimique, transformation partielle
- 2 Quotient de réaction et constante d'équilibre
- 3 Sens spontané d'évolution du système chimique
- 4 Réaction spontanée d'oxydoréduction
- 5 Fonctionnement d'une pile

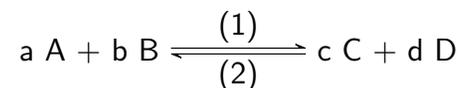
Définition : constante d'équilibre chimique

$$K = Q_{r,\text{équilibre}}$$

$$Q_r = \frac{[SO_2]}{[S_2O_3^{2-}] \times [H_3O^+]^2} \rightarrow K = \frac{[SO_2]_f}{[S_2O_3^{2-}]_f \times [H_3O^+]_f^2}$$

- $K$  indépendant composition initiale du mélange chimique
- $K$  ne dépend que de la température
- $K < 10^3$  : réaction partielle
- $K \geq 10^3$  : réaction totale ou quantitative

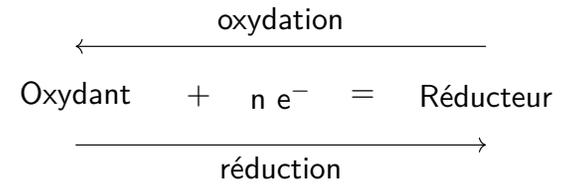
$Q_{r,i}$  = quotient de réaction **initial** (avant que la réaction commence)



Sens spontané d'évolution

- $Q_{r,i} < K$  : évolution dans le **sens direct (1)**
- $Q_{r,i} > K$  : évolution dans le **sens indirect (2)**
- $Q_{r,i} = K$  : système chimique à l'équilibre

- 1 Equilibre chimique, transformation partielle
- 2 Quotient de réaction et constante d'équilibre
- 3 Sens spontané d'évolution du système chimique
- 4 Réaction spontanée d'oxydoréduction
- 5 Fonctionnement d'une pile



Une réaction d'oxydoréduction est une réaction dans laquelle il y a un transfert d'**électrons** entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

On utilise un circuit électrique pour les électrons si les réactifs sont dans des compartiments **séparés** → pile

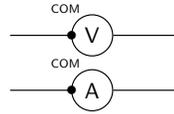
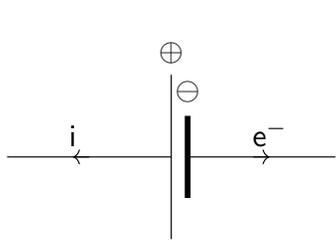
(comment relier les 2 compartiments?)

- 1 Equilibre chimique, transformation partielle
- 2 Quotient de réaction et constante d'équilibre
- 3 Sens spontané d'évolution du système chimique
- 4 Réaction spontanée d'oxydoréduction
- 5 Fonctionnement d'une pile

On utilise une pile (ou une batterie, ou un accu) pour avoir ... du courant électrique.

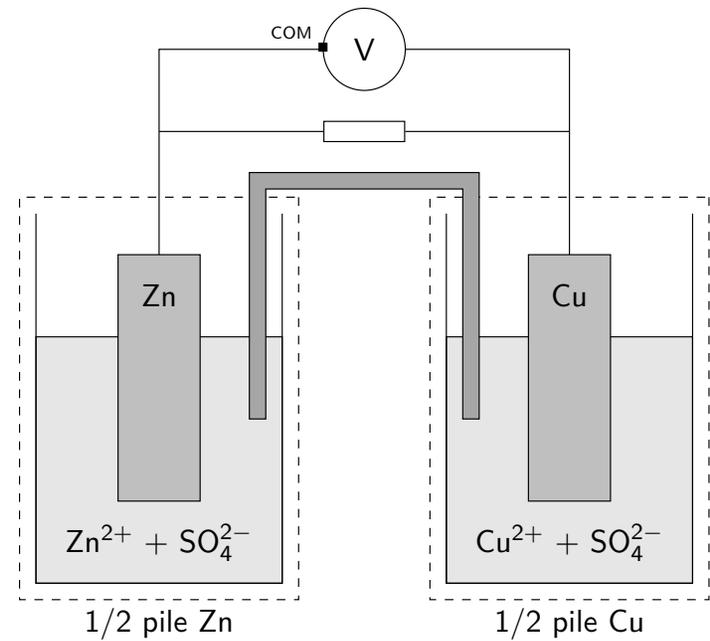
Pour cela, il y a une réaction d'oxydoréduction (transfert d'électrons) cachée derrière une pile.

Il suffit juste de canaliser les électrons via des fils lors de l'échange pour faire une pile.



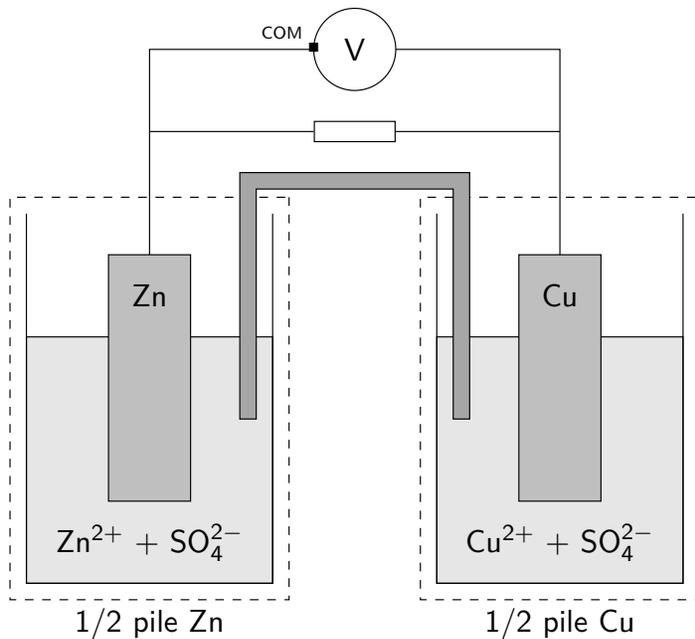
L'indication du voltmètre ou de l'ampèremètre est **positive** si COM du côté du  $\ominus$  de la pile

Les électrons sortent par la borne  $\ominus$  de la pile.

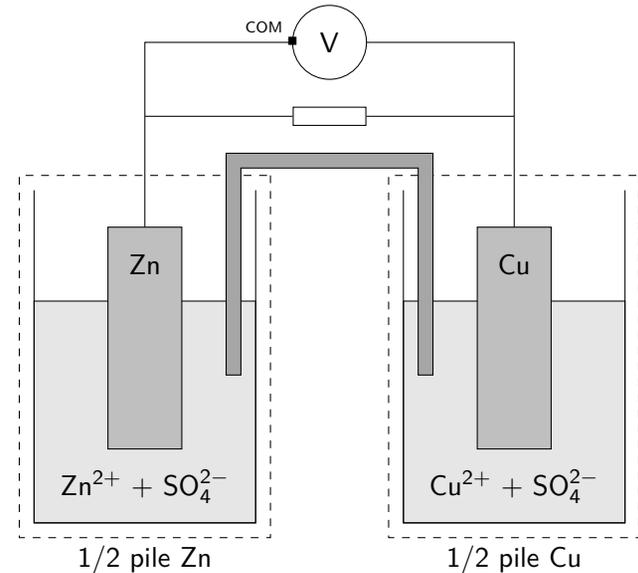


Chaque lame métallique est une **électrode**.  
Chaque électrode est une borne de la pile.

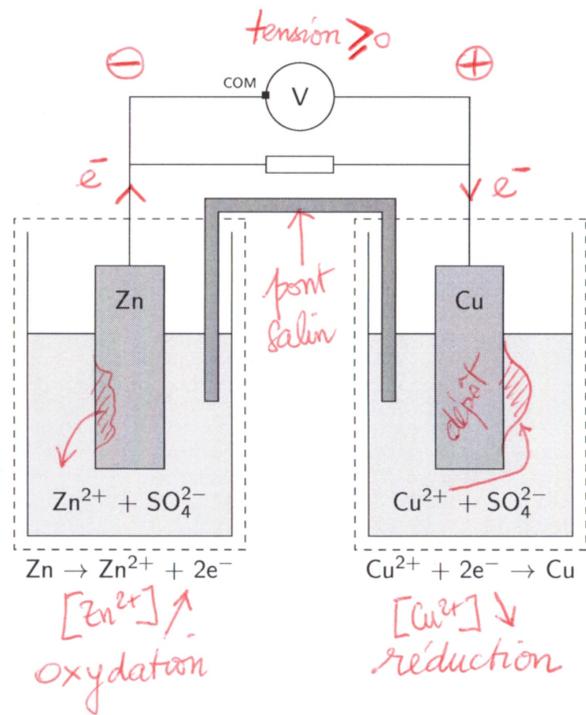
## Exercice



Le pont salin assure le transfert de charge entre les deux 1/2 piles.



L'indication du voltmètre est positive. Expliquer comment fonctionne la pile : quelles réactions (et où) ont lieu.



A partir des 1/2 équations de chaque 1/2 pile, trouver la réaction globale :



Quel est le quotient de réaction à l'état initial si les concentrations sont de 0.1 mol.L<sup>-1</sup> initialement ?

$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad Q_{r,0} = 1$$

Sachant qu'à 25°C, la constante d'équilibre est  $K = 10^{37}$ , dans quel sens a lieu spontanément la réaction ? Comment qualifier une telle réaction ?

$$Q_{r,0} < K \quad \text{donc dans le sens direct}$$

- une pile qui débite du courant est un système **hors équilibre** :  
 $Q_r \neq K$
- une pile **à l'équilibre**  $Q_r = K$  ne débite plus de courant : il faudra éventuellement la recharger.

### Définition

La **capacité** électrique d'une pile est la charge maximale  $Q_{\max}$  qu'elle peut stocker :

$$Q_{\max} = n(e^-) \times \mathcal{N}_A \times e$$

$\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  : nombre d'Avogadro

$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  : charge électrique élémentaire