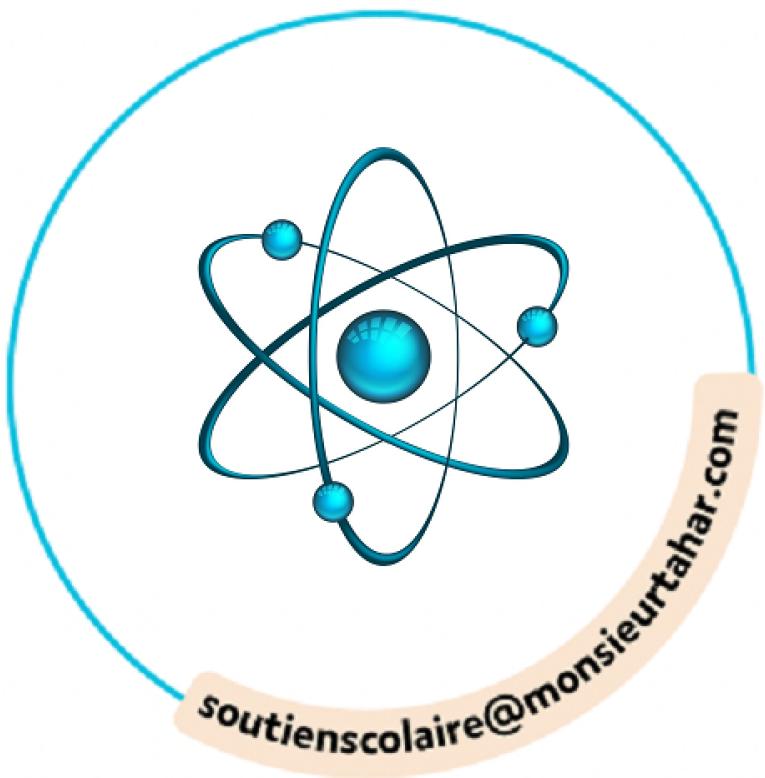


PHYSIQUE-CHIMIE



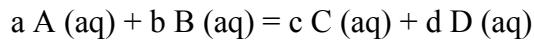
CHAPITRE 9

Chapitre 9 Evolution spontanée d'un système chimique

I. QUOTIENT DE REACTION

1) Cas général

Le quotient de réaction Q_r associé à la réaction en solution aqueuse d'équation :



est défini par :

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

La valeur de Q_r est sans dimension (pas d'unité), les concentrations s'expriment en mol/L.

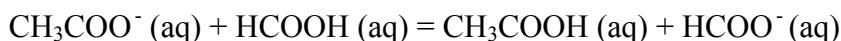
Dans l'écriture de Q_r n'interviennent que les concentrations molaires des espèces dissoutes.

Le solvant eau n'intervient pas et les solides n'interviennent pas non dans cette expression.

2) Exemples.

a) Réaction, en solution aqueuse, entre la base éthanoate et l'acide méthanoïque.

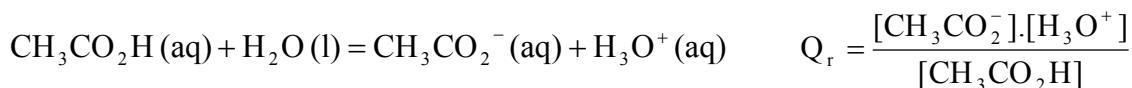
L'équation de la réaction s'écrit :



Dans ce cas, toutes les espèces chimiques sont dissoutes dans le solvant eau et interviennent dans l'expression du quotient de réaction Q_r :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HCOOH}]}$$

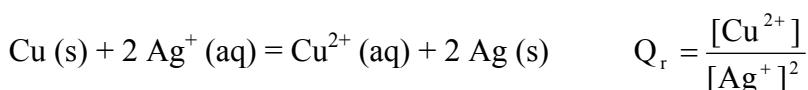
b) Réaction dans laquelle le solvant eau :



Le solvant, en large excès, figure dans l'équation de la réaction mais ne figure pas dans l'expression de Q_r .

c) Réaction dans laquelle interviennent des solides.

Les solides figurent dans l'équation de la réaction mais ne figurent pas dans l'expression de Q_r



3) Constante d'équilibre

On peut calculer le quotient de réaction à tout moment du déroulement d'une réaction.
Par exemple, on peut calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$:

$$Q_{ri} = \frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b}$$

Quand le système chimique à terminé d'évoluer, l'équilibre est atteint et le quotient de réaction est alors noté $Q_{r,eq}$.

$$Q_{re} = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$$

Le quotient de réaction à l'équilibre est **caractéristique de la réaction chimique** étudié, c'est une valeur constante.

On l'appelle constante d'équilibre et on le note :

$$Q_{re} = K = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$$

K ne dépend pas de la composition initiale, c'est-à-dire des concentrations initiales.

K dépend que de la température.

II CRITERE D'EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE

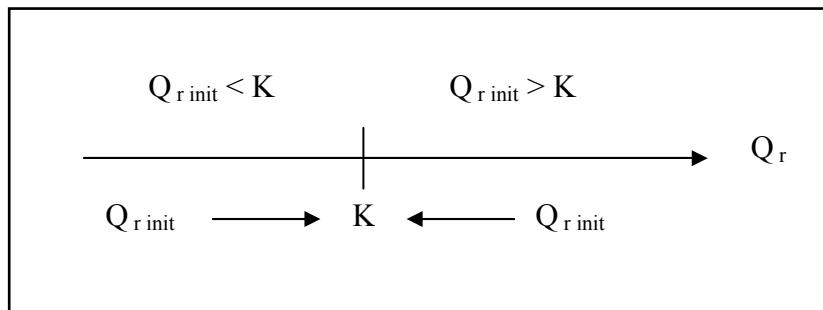
1) Enoncé du critère:

Enoncé du critère d'évolution spontanée :

Tout système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre. Au cours du temps, la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K .

Pour déterminer le sens d'évolution spontané d'un système chimique, on compare le quotient de réaction initial du système à la constante d'équilibre de la réaction.

- Si $Q_{r,i} < K$: la réaction se produit dans le sens direct, Q_r à tendance à augmenter.
- Si $Q_{r,i} > K$: la réaction se produit dans le sens inverse, Q_r à tendance à diminuer.
- Si $Q_{r,i} = K$: le système n'évolue pas, il est déjà à l'équilibre.

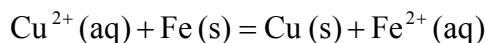


2) Exemple:

On étudie la réaction mettant en jeu les couples redox :

- ion cuivre II / cuivre métallique Cu^{2+} / Cu
- ion fer II / fer métallique Fe^{2+} / Fe

Sans préjuger du sens dans lequel se déroule la transformation, l'équation de la réaction s'écrit :



Constante d'équilibre associée à cette équation $K = \frac{[Fe^{2+}]_f}{[Cu^{2+}]_f} = 10^{26,5}$

Expérience n°1 On verse de la limaille de fer dans une solution de sulfate de cuivre II
Le filtrat passe de la couleur bleue au vert très pâle. Le fer se recouvre d'un dépôt.
Il se produit la réaction d'équation $Cu^{2+} (aq) + Fe (s) \rightarrow Cu (s) + Fe^{2+} (aq)$

$$Q_{r,init} = \frac{[Fe^{2+}]_0}{[Cu^{2+}]_0} = 0$$

$Q_{r,init} < K$ ($0 \rightarrow 10^{26,5}$) \Rightarrow le sens spontané de la transformation est le sens direct

Expérience n°2 on plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfatate de fer II
On ne perçoit aucune évolution. La transformation inverse n'est pas observable.

$$Q_{r,init} = \frac{[Fe^{2+}]_0}{[Cu^{2+}]_0} \rightarrow \infty \text{ car } [Cu^{2+}]_0 \text{ tend vers } 0$$

Or $K = 10^{26,5} \rightarrow \infty$ Par conséquent $Q_{r,init} \approx K$ le système n'évolue pas.

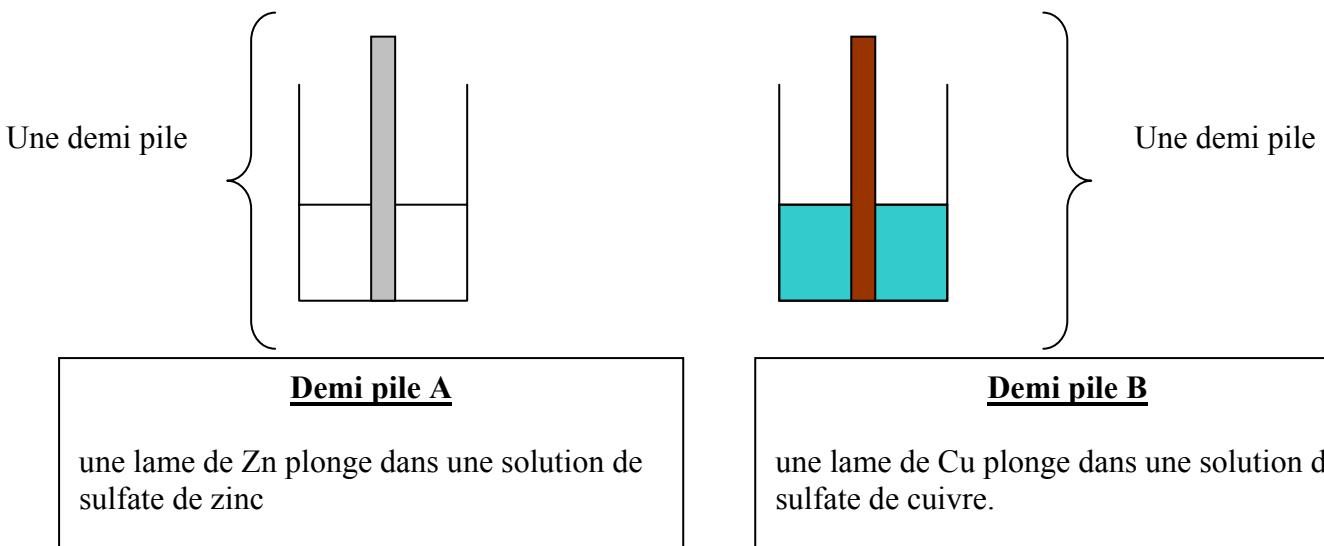
III. LES PILES ELECTROCHIMIQUES

Une **pile électrochimique** est un générateur qui transforme de l'énergie chimique issue d'une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

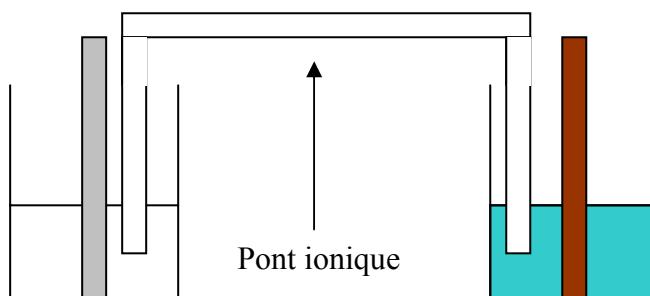
Traitons le cas de la pile Cuivre Zinc.

1) Constitution d'une pile

La pile est constitué de deux demi pile A et B. Chaque demi pile contient deux espèces chimiques appartenant à un même couple d'oxydoréduction (électrode Zn qui plonge dans une solution contenant l'ion Zn^{2+} ; électrode de Cu qui plonge dans une solution contenant l'ion Cu^{2+})



Ces deux demi pile sont reliés à l'aide d'un pont ionique, par exemple de nitrate de sodium.



2) Détermination de la polarité d'une pile:

On peut déterminer la polarité de la pile par deux méthodes :

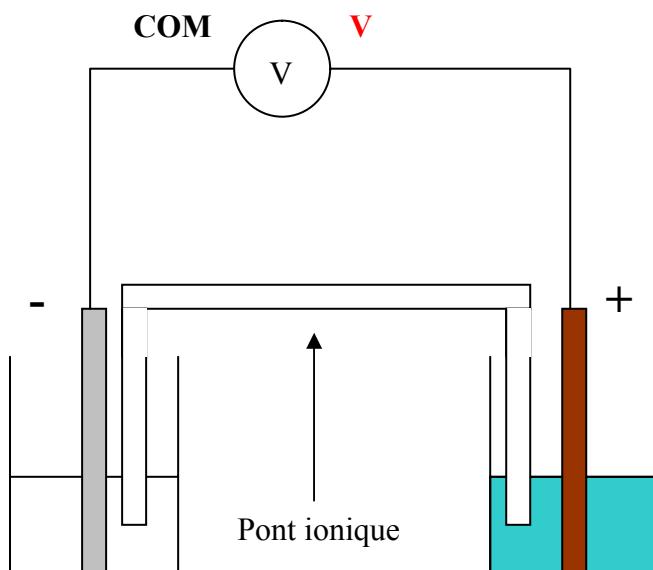
a) 1^{ère} méthode :

On mesure à l'aide d'un voltmètre la tension à vide de la pile, qu'on appelle la fem.E.

La tension de la pile a pour expression: $U = E - rI$ Vu en classe de 1 ere
E la force électromotrice de la pile et r est la résistance interne de la pile.

Si la valeur lire sur le voltmètre est positive, l'électrode positive est reliée à la borne V du voltmètre.

Si la valeur lire sur le voltmètre est négative, l'électrode positive est reliée à la borne COM du voltmètre.



Si, avec ces connexions, on lit $U= 1,1V$
La borne + est l'électrode de cuivre.
Et donc la borne - est la lame de Zn

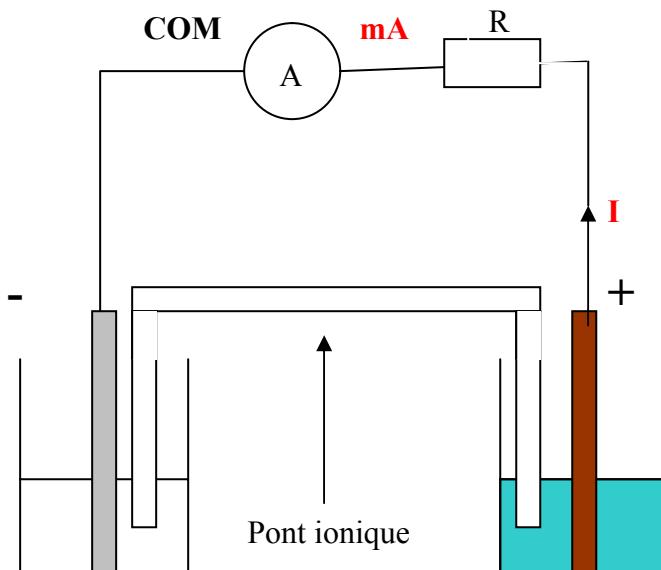
b) 2^{ième} méthode :

On mesure à l'aide d'un ampèremètre l'intensité du courant électrique. Suivant le signe de I, on en déduit le sens du courant et donc la polarité de la pile. Le courant circulant, à l'extérieur du générateur, de la borne positive à la borne négative.

L'ampèremètre est placé en série dans le montage, avec un conducteur ohmique.

Si la valeur lire sur l'ampèremètre est positive, le courant électrique arrive sur la borne mA. L'électrode reliée à la borne mA est la borne positive.

Si la valeur lire sur l'ampèremètre est négative, le courant électrique arrive sur la borne COM. L'électrode reliée à la borne COM est la borne positive.



3) Fonctionnement de la pile:

Le courant circule de la borne + à la borne -. Les électrons circulent en sens inverse, ils proviennent donc de la lame de Zinc qui est la borne négative.

A l'électrode de Zinc, il y a donc eu oxydation du zinc :



L'électrode où a lieu l'oxydation est appelée l'anode (on parle d'oxydation anodique)

Les électrons traversent le circuit extérieur et arrivent sur la lame de cuivre conductrice. Les électrons n'existent pas en solution. Ils réagissent avec les ions Cu^{2+} .

A l'électrode de cuivre, il y a donc réduction des ions Cu^{2+} :



L'électrode où a lieu la réduction est appelée la cathode(on parle de réduction cathodique)

L'équation bilan s'écrit donc : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Les concentrations des espèces ioniques varient au cours du temps.

$$Q_r = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu]^{2+}} , [Zn^{2+}] \nearrow \text{ et } [Cu^{2+}] \searrow \text{ et donc } Q_r \nearrow .$$

La pile en fonctionnement est un système chimique hors équilibre.

Qr tend vers la constante d'équilibre K d'après le critère d'évolution du système chimique.

Lorsque le système chimique atteint l'équilibre, la pile est usée.

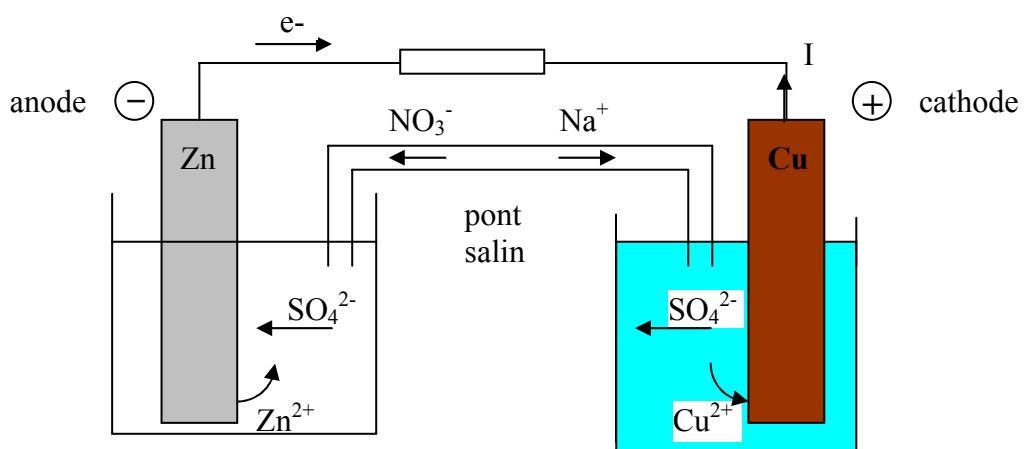
Qr n'évoluant plus, $[Zn^{2+}] = \text{cste}$ et $[Cu^{2+}] = \text{cste}$

4) Mouvement des porteurs de charge:

Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont :

-Dans le circuit extérieur à la pile, ce sont des électrons qui circulent dans les fils et dans les conducteurs de la borne négative vers la borne positive (le sens conventionnel du courant est alors de la borne positive vers la borne négative).

-Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin est tel que les solutions restent électriquement neutre. Dans la demi-pile qui s'enrichit en cations (électrode négative) le pont salin apporte de anions et dans la demi-pile qui s'appauvrit en cations (électrode positive) le pont salin apporte des cations.



Il y a un excédent de charges positives, suite à la formation des ions Zn^{2+} . Les ions NO_3^- du pont ionique migrent dans ce bêcher pour assurer l'électroneutralité de la solution.

Il y a un déficit de charges positives, suite à la disparition des ions Cu^{2+} . Les ions Na^+ du pont ionique migrent dans ce bêcher pour assurer l'électroneutralité de la solution.

Le pont salin permet le passage du courant dans la pile et d'assurer la neutralité électrique des solutions.

5) Ecriture conventionnelle d'un pile:

HORS PROGRAMME..JUSTE POUR INFO

La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne négative à gauche et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin est représenté par une double barre.



6) Quantité d'électricité fournie par la pile

1) Définition.

La quantité d'électricité mise en jeu au cours du fonctionnement d'une pile est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés. On écrit :

Soit N le nombre d'électrons échangés lors du fonctionnement de la pile : $Q = N \times e$

On peut également définir Q à partir de la quantité de matière d'électrons et la charge d'une mole :

$$Q = n(e-) \times |Q_{1\text{mole}}|$$

$$\text{Or } Q_{1\text{mole}} = N_A \times e = 96500 \text{ C/mol} = 1 \text{ F}$$

F est la valeur absolue de la charge d'une mole, est appelée le Faraday.

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

2) Quantité d'électricité débitée par une pile.

Une pile débitant un courant d'intensité constante I , pendant la durée Δt , fait circuler une quantité d'électricité Q telle que :

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