

■ Transformations totales et non totales

Une transformation est totale si À l'état final, au moins un des réactifs a été totalement consommé, c'est alors le réactif limitant de la transformation. L'équation de la réaction s'écrit avec $\rightarrow$ et en termes d'avancement, $x_f = x_{max}$.

Inversement, une transformation est non totale si à l'état final, il reste de tous les réactifs dans le système. Alors l'avancement final n'est pas aussi grand que possible et $x_f < x_{max}$.

Un tel cas de figure est modélisé par une réaction double, menée dans les deux sens : les réactifs sont consommés, ce qui forme les produits (sens direct) ; les produits sont consommés ce qui reforme les réactifs (sens indirect).

L'équation de réaction s'écrit alors avec une flèche double : $\rightleftharpoons$. A priori, les deux sens ne se réalisent pas dans les mêmes proportions, c'est-à-dire qu'à un état donné, un sens est possiblement plus efficace que l'autre.

L'état final du système est un **état d'équilibre** : les grandeurs macroscopiques mesurables ont atteint des valeurs stables, mais microscopiquement les deux sens de la réaction ont lieu en permanence. L'équilibre est **dynamique**.

■ Taux d'avancement final

Taux d'avancement final : _____

Noté τ , grandeur qui mesure la proportion que représente l'avancement final par rapport à l'avancement maximal.

$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ donc $0 \leq \tau \leq 1$, sans unité, sans dimension, souvent exprimé en %.

Pour une transformation totale, $\tau = 1$. Sinon, pour une transformation non totale, $\tau < 1$

■ Évolution spontanée d'un système chimique

On considère un système chimique susceptible de réagir selon l'équation $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$.

Quotient de réaction : noté Q_r , ce quotient compare l'activité des produits C et D à celle des réactifs A et B.

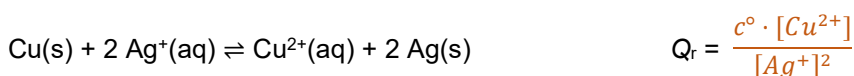
On rappelle que $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$

Formule :

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

Seules les espèces à l'état aqueux figurent dans l'expression du quotient de réaction. Les espèces à l'état solide, gazeux ou liquide ne sont pas prises en compte.

➤ Exemple de la réaction d'oxydoréduction entre le cuivre solide et les ions argent, d'équation



Constante d'équilibre : notée K , c'est la valeur particulière atteinte par le quotient de réaction Q_r lorsque le système chimique a atteint son état d'équilibre

Si $Q_r < K$

Faible numérateur, fort dénominateur donc trop de réactifs et trop peu de produits : le système évolue dans le sens direct

Si $Q_r > K$

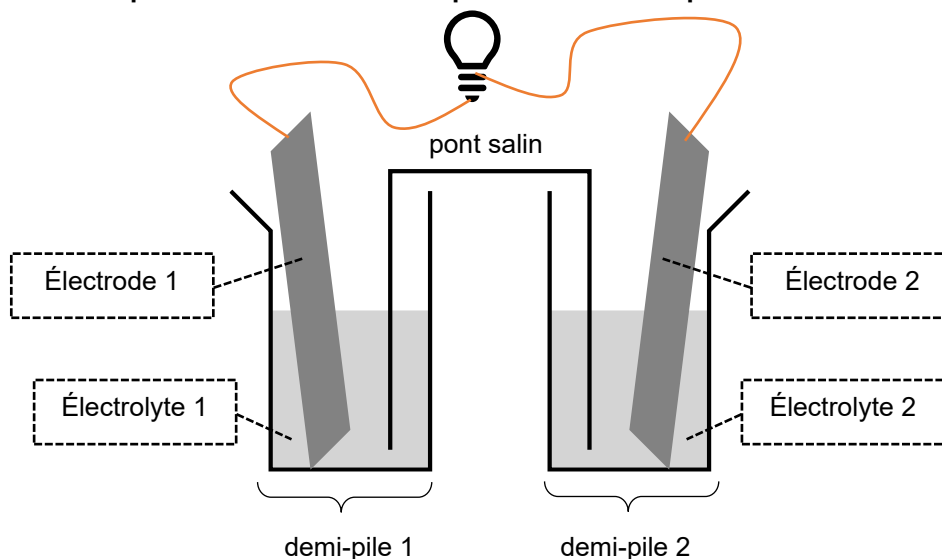
Fort numérateur, faible dénominateur donc trop de produits, trop peu de réactifs, le système évolue dans le sens indirect

Si $Q_r = K$

Le système a atteint son état d'équilibre, aucune évolution macroscopique du système

Une transformation est considérée comme totale si la constante de réaction associée $K > 10^4$

Application au transfert spontané d'électrons : les piles électrochimiques



Une pile est composée de deux demi-piles, reliées entre elles au moyen d'un pont salin. Il contient une solution ou un gel ioniques, souvent du chlorure de potassium et garantit la circulation des charges électriques en solution dans la pile. Chaque demi-pile est formée par la mise en contact d'un oxydant et de son réducteur conjugué, souvent sous la forme d'une électrode et d'une solution électrolytique. La transformation chimique d'oxydoréduction ne sera réalisable entre les deux couples qu'à l'aide d'un transfert spontané d'électrons qui aura lieu dans le circuit électrique assemblé autour de la pile.

Anode : C'est l'électrode qui est le lieu d'une oxydation (donc une libération d'électrons)

Cathode : C'est l'électrode qui est le lieu d'une réduction (donc une capture d'électrons)

Hors de la pile, le courant circule du + vers le -, les porteurs de charge sont des électrons qui circulent du - vers le +.

La pile fonctionne tant que le transfert d'électrons est possible, donc tant que la transformation se déroule. Les demi-équations d'oxydation et de réduction permettent de déterminer la proportion entre la quantité de matière d'électrons échangés et la quantité de réactifs consommée.

Ex. de la pile Daniell, dans laquelle le zinc métallique est oxydé et les ions cuivre sont réduits :



Chaque mole consommée d'ions cuivre revient à consommer deux moles d'électrons et une mole de zinc.

Capacité de la pile : notée Q et exprimée en coulomb (C), c'est la charge électrique contenue initialement dans la pile.

Elle est proportionnelle à la quantité de matière en électrons à échanger :

$$Q = n_{\text{éch}}(e^-) \cdot \mathcal{F}$$

où $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday, c'est la charge électronique par unité de quantité de matière et

$$\mathcal{F} = 96500 \text{ C/mol}$$

Intensité du courant : c'est la charge échangée par unité de temps : $i = \frac{dq(t)}{dt}$, s'exprime en ampère et $1\text{A} = 1\text{C/s}$

Durée de fonctionnement : notée Δt , elle est proportionnelle à la capacité de la pile (si elle fournit un courant d'intensité constante, alors notée I) et $Q = I \cdot \Delta t$