

Livre p 131 – 152 – TP associé : TP11

RAPPELS :

Quand l'un des réactifs a totalement disparu, l'état final est atteint. La transformation chimique s'arrête et l'avancement est alors maximal ($x_f = x_{\max}$). Le réactif associé est le réactif limitant et la **transformation chimique est totale**.

Une **transformation chimique non totale** est une transformation chimique pour laquelle l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal ($x_f < x_{\max}$). Une **transformation chimique non totale conduit à un état d'équilibre entre les réactifs restants et les produits formés**.

L'Equilibre chimique

A) Transformations totale et non totale

A l'état final, un système chimique n'évolue plus. La quantité de matière des différentes espèces chimiques présentes est constante. **Il y a alors deux possibilités :**

→ **La réaction chimique est totale** : le réactif limitant a entièrement disparu.

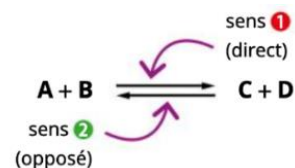
L'avancement final est égal à l'avancement maximal : $x_f = x_{\max}$

On symbolise une réaction totale par une simple flèche : $A + B \rightarrow C + D$

→ **La réaction chimique est non totale (limitée ou partielle)** : aucun réactif n'a entièrement disparu lorsque le système n'évolue plus. Tous les réactifs et produits coexistent. L'état final est appelé **état d'équilibre chimique (c'est un état dynamique)**.

L'avancement final est inférieur à l'avancement maximal : $x_f < x_{\max}$

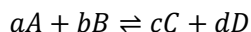
On symbolise une réaction non totale par une double flèche symbolisant deux sens possibles d'évolution



B) Notion d'équilibre chimique dynamique

Analogie : Soit une salle contenant en permanence 10 personnes ; quand une nouvelle personne entre dans la salle, une autre en sort. Cette situation traduit **un équilibre** car il y a en permanence 10 personnes dans la salle. Cette **situation** est également **dynamique** car des personnes rentrent et sortent en permanence de la salle.

Une transformation non totale est modélisée par deux réactions opposées l'une de l'autre, avec le symbole \rightleftharpoons :

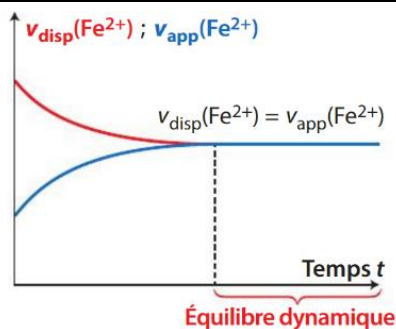


Le système est à **l'état d'équilibre dynamique** si la vitesse de disparition de chaque espèce chimique est égale à sa vitesse d'apparition.

Ex :

> La transformation est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$

À l'état d'équilibre dynamique, la vitesse de disparition de Fe^{2+} , est égale à la vitesse d'apparition de Fe^{2+} .



C) Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final d'une réaction, noté τ (« tau »), est une grandeur sans unité définie par la relation :

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

Si $\tau \approx 1$ (ou 100%), alors $x_f \approx x_{\max}$ et la réaction est totale (\rightarrow)

Si $0 < \tau < 1$, alors $x_f < x_{\max}$ et la réaction n'est pas totale (\rightleftharpoons)

Exercice 1 – NIVEAU 1 : On introduit $n = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$ dans un volume

$V = 1,0 \text{ L}$ d'eau pure. Le pH de cette solution vaut 3,4.

Tous les réactifs et les produits sont présents à l'état final : le système est à l'équilibre chimique et la réaction n'est pas totale.

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
$x = 0$	n		solvant		0		0
x	$n - x$		solvant		x		x
x_f	$n - x_f$		solvant		x_f		x_f

1) Calculer l'avancement final x_f de cette réaction à partir du pH de la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \quad \text{donc} \quad x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V =$$

2) En déduire les quantités de matières des réactifs et produits à l'état final :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)})_f =$$

L'eau est en excès

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)})_f =$$

3) Calculer le taux d'avancement x_{\max} de cette réaction si elle était totale :

$$n - x_{\max} = \quad \text{soit} \quad x_{\max} = \quad \text{donc} \quad \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} =$$

II Evolution spontanée d'un système

A) Quotient de réaction Q_r

L'activité α d'une espèce chimique X dans un mélange réactionnel est une grandeur sans dimension. Si X est :

- une espèce chimique en solution $X_{(aq)}$: $\alpha(X) = \frac{[X]}{c^0}$ avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
- le solvant (l'eau en solution aqueuse) : $\alpha(X) = 1$
- un solide $X_{(s)}$: $\alpha(X) = 1$.

Le **quotient de réaction Q_r** est une grandeur sans unité qui caractérise le système chimique dans un état donné. Il est égal au quotient du produit des activités des produits par le produit des activités des réactifs élevés à la puissance égale à leurs coefficients stœchiométriques. **La valeur de ce quotient évolue tant que la réaction n'a pas atteint un état d'équilibre.**

Pour une réaction chimique $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$:

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

Ex : Soit l'équation de réaction $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(aq)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{SO}_2]}{c^0}\right)^1}{\left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{c^0}\right)^1 \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)^2} = \frac{[\text{SO}_2] \times (c^0)^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad \text{car} \quad \alpha(\text{S}) = \alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

Exercice 2 – NIVEAU 1 :

1) Ecrire Q_r pour la réaction d'équation $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

2) Ecrire Q_r pour la réaction d'équation $\text{PbI}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^-_{(aq)}$

3) a) Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$ et les ions éthanóate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}$

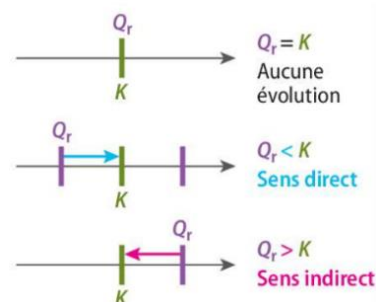
b) Donner l'expression du quotient de réaction.

B) Constante d'équilibre K et sens d'évolution spontanée

A l'état d'équilibre, le quotient de réaction $Q_{r,eq}$ a une valeur indépendante de la composition initiale du système. Ce quotient est une grandeur ne dépendant que de la température, appelée constante d'équilibre $K(T)$: $K(T) = Q_{r,eq}$.

Tout système chimique hors équilibre évolue spontanément vers un état d'équilibre, dans le sens tel que Q_r s'approche de la constante d'équilibre de la réaction $K(T)$.

- Si $Q_r = K(T)$, alors l'équilibre est atteint, et il n'y a pas d'évolution spontanée possible.
- Si $Q_r < K(T)$, le système est hors équilibre. Le quotient de réaction augmente pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans le sens direct (\rightarrow).
- Si $Q_r > K(T)$, le système est hors équilibre. Le quotient de réaction diminue pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans le sens indirect (\leftarrow).



Exercice 3 – NIVEAU 1 : Soit la réaction $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$

Données : $[\text{Ag}^{+}]_i = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ $[\text{Fe}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ $[\text{Fe}^{3+}]_i = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ et $K = 3,2$ à 25°C

Quel est le sens d'évolution spontanée de cette réaction ?

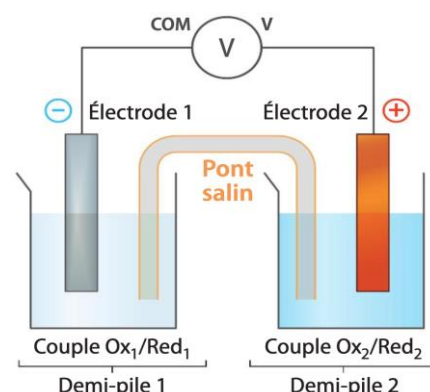
III La pile électrochimique

A) Constitution

Une pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique.

Elle est constituée de deux demi-piles, reliées par un pont salin ou une membrane laissant passer les ions.

Chaque demi-pile est constituée d'un métal $M(s)$ (électrode) plongeant dans une solution contenant un ion métallique $M^{n+}(aq)$ de sorte que le couple $M^{n+}(aq)/M(s)$ constitue un couple oxydant-réducteur.



B) Fonctionnement

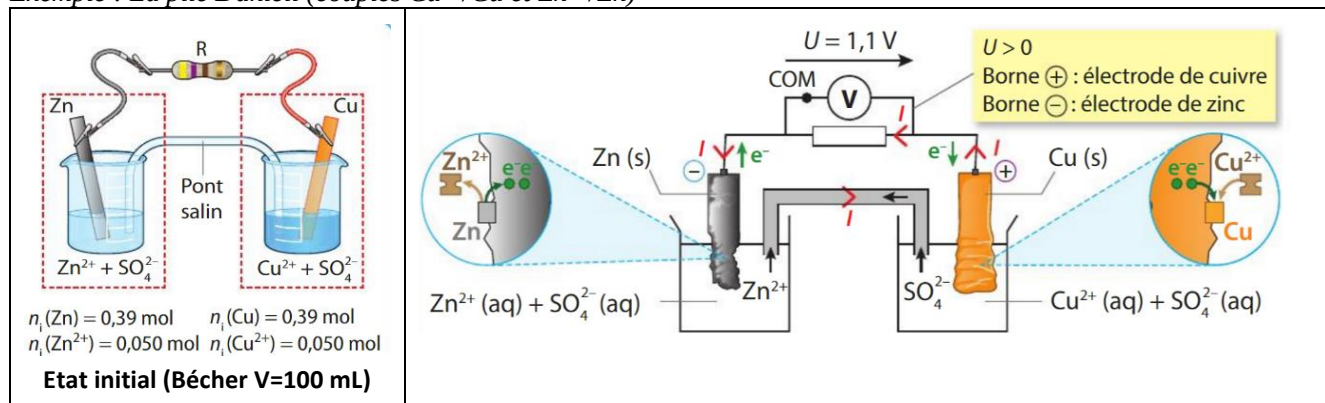
Quand une pile fonctionne, des électrons circulent dans le fil conducteur, et des ions circulent dans les solutions et le pont salin.

A la borne positive (cathode), il y a réduction : des électrons sont captés par l'oxydant.

A la borne négative (anode), il y a oxydation : des électrons sont cédés par le réducteur métallique.

Il y a toujours Oxydation à l'Anode et Réduction à la Cathode.

Exemple : La pile Daniell (couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn)

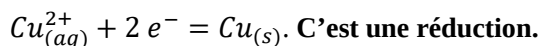


Dans cette pile, une électrode de Zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc, est reliée à une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre.

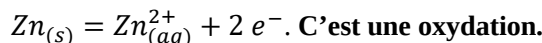
OBSERVATIONS :

Le voltmètre indique une tension positive quand sa borne V est reliée à l'électrode de cuivre : c'est la borne +.

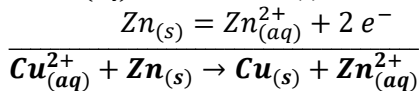
A la borne positive, les électrons sont captés par l'oxydant du couple :



A la borne négative, les électrons sont cédés par le réducteur du couple :



L'équation de fonctionnement de cette pile est donc : $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2 e^{-} = \text{Cu}_{(s)}$



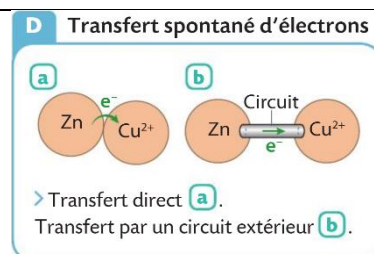
INTERPRETATION. Exercice 4 – NIVEAU 1 :

- Sachant que la constante d'équilibre de la réaction ayant lieu dans une pile Daniell vaut $K = 2 \times 10^{37}$ à 25°C, montrer, en calculant le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$, que la transformation spontanée a bien lieu dans le sens direct comme observé :

CONCLUSION :

En oxydo-réduction une transformation spontanée peut avoir lieu, modélisée par une réaction qui s'accompagne d'un transfert d'électrons :

- Direct si l'oxydant et le réducteur sont en contact ;
- Par un circuit extérieur, constituant un courant, si les réactifs ne sont pas en contact. Le système forme alors une pile !



C) Caractéristiques d'une pile

- Une **pile** est un système chimique **hors équilibre**, quand elle fonctionne $Q_r \neq K$. Lorsque $Q_r = K$, la réaction est terminée, la pile est usée.
- Le **pont salin** a pour fonction de fermer le circuit électrique et d'assurer la neutralité électrique des solutions.
- La **tension à vide** d'une pile est la tension positive mesurée entre les deux électrodes lorsque le **circuit** est **ouvert**, c'est-à-dire lorsqu'elle ne débite pas de courant. Sa mesure permet de déterminer les bornes de la pile.
- La **capacité** électrique d'une pile est la charge électrique maximale que la pile peut débiter durant toute sa durée de vie :

$$Q_{\max} = n(e^{-})_{\max} \times N_A \times e$$

$n(e^{-})$ est la quantité de matière maximale d'électrons échangés

$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est la constante d'Avogadro, elle représente le nombre d'électrons par mole

e est la charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Q_{\max} s'exprime en coulomb (C). Dans le commerce, la capacité électrique d'une pile s'exprime en A.h ou mA.h

Si la pile débite un courant d'intensité I constante pendant sa durée de vie Δt , alors :

$$Q_{\max} = I \times \Delta t$$

Avec I en A et Δt en s

Ex : Reprenons l'exemple de la pile Daniell. La quantité maximale d'électrons échangés se détermine à partir de la quantité de réactif limitant.

$$\frac{n_i(\text{Cu}^{2+})}{1} < \frac{n_i(\text{Zn})}{1} \text{ donc les ions } \text{Cu}^{2+} \text{ sont limitants. D'après sa demi-équation : } \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2 e^{-} = \text{Cu}_{(s)}.$$

$$\frac{n(e^{-})}{2} = \frac{n_i(\text{Cu}^{2+})}{1} \text{ donc } Q = n(e^{-}) \times N_A \times e = 2 \times n_i(\text{Cu}^{2+}) \times N_A \times e = 2 \times 0,050 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19}$$

$$Q_{\max} = 9,2 \times 10^3 \text{ C}$$

Remarques : Oxydants et réducteurs usuels à connaître

Oxydants : dioxygène O_2 / ions hypochlorite (eau de Javel) ClO^- / dichlore Cl_2

Réducteurs : dihydrogène H_2 / métaux

A SAVOIR / SAVOIR FAIRE

- **Relier** le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- **Mettre en évidence** la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs
- **Déterminer** le sens d'évolution spontanée d'un système.
- **Déterminer** un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- **Déterminer** la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, **et montrer** son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée
- **Justifier** la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.
- **Déterminer** la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale.

ECE :

- **Réaliser une pile, déterminer** sa tension à vide et la polarité des électrodes, **identifier** la transformation mise en jeu, **illustrer** le rôle du pont salin.
- **Modéliser et schématiser**, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.

VERIFIER SES CONNAISSANCES ET COMPETENCES : QCM page 141 + exercice résolu n°1 et 2 pages 142-143

PREPARER LE CONTROLE : Refaire les exercices corrigés (NIVEAU 1 : 6, 8 et 14 p 145-146 ; NIVEAU 2 : 10 p 145, 20 et 22 p 147-148 ; NIVEAU 3 : 19 p 147)

Pour réviser autrement :

