

**Les compétences à acquérir...**

- 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.
- État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.
- Modèle de l'équilibre dynamique.
- 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.
- Quotient de réaction Q_r .
- Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$.
- Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.



Introduction : Nous avons vu dans le chapitre précédent que certaines transformations pouvaient être **rapides** et d'autres **lentes**.

La question maintenant : **Les transformations chimiques sont-elles toujours totales ?**

**I- Etat final d'une transformation chimique:****1- Approche expérimentale :**

Vous disposez au bureau de 3 solutions qui ont été obtenues en faisant réagir :

- du chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ avec de l'eau dont la concentration apportée est $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L solution S1
- de l'acide éthanoïque pur de formule CH_3COOH avec l'eau dont la concentration apportée est $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L . Solution S2
- de l'acide éthanoïque pur de formule CH_3COOH avec l'eau dont la concentration apportée est $c'_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol/L . Solution S3

Ces 3 solutions correspondent à l'état final de la transformation.

Solution S1 :

Le chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ réagit avec l'eau.

Prélever un volume $V = 50$ mL et mesurer le pH de cette solution : $pH_1 = \dots$

Compléter le tableau d'avancement de cette réaction pour un volume V de solution

Équation de la réaction		+	H ₂ O	->	+
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$x = 0$							
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	x							
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$x = x_f$							

Remarque : l'eau est le solvant, elle est donc en

Calcul de la quantité initiale n_{HCl}^i

Si la réaction est totale, déterminez la valeur de l'avancement maximal x_{max}

Expérimentalement, déterminez la valeur réelle de l'avancement quand la réaction est finie : x_f

L'acidité d'une solution est due à la présence des ions oxonium H_3O^+

Le pH d'une solution aqueuse est lié à la concentration des ions oxonium H_3O^+ :

$$pH = -\log\left[\frac{H_3O^+}{c^0}\right] \text{ ou } [H_3O^+] = c^0 \times 10^{-pH}$$

Conclusion dans le cas de la solution S1:

.....

Solution S2 et S3:

L'acide éthanoïque pur de formule CH₃COOH est à 25°C un liquide incolore d'odeur forte et réagit avec l'eau. Prélever un volume V = 50 mL et mesurer le pH de cette solution : pH₂ = ...

Compléter le tableau d'avancement de cette réaction pour un volume V de solution

Équation de la réaction		+	H ₂ O	->	+
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	x = 0			E X C E S				
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	x							
Quantité de matière dans l'état final (mol)	x = x_f							

Calcul de la quantité initiale nⁱ_{CH₃COOH}

Si la réaction est totale, déterminez la valeur de l'avancement maximal **x_{max}**

Expérimentalement, déterminez la valeur réelle de l'avancement quand la réaction est finie : **x_f**

Solution S3 : pH₃ = **x_{max}** = et **x_f** =

Conclusion dans le cas des la solutions S2 et S3:

.....

.....

.....

Dans certaines réactions chimiques le réactif limitant ne disparaît pas en fin de réaction. La transformation n'est alors pas **x_f** **x_{max}**
 Les questions qui se pose maintenant est : Comment déterminer, théoriquement, l'avancement final d'une transformation non totale ? et comment expliquer qu'une transformation ne soit pas totale ?

2- Le taux d'avancement : τ

Afin de savoir si une transformation est totale ou non total, nous allons comparer **x_f** et **x_{max}** en définissant le taux d'avancement **τ (tho)**

τ = **x_f** exprimé en **si x_f = x_{max}** alors **τ =** **La réaction est**
 x_{max} exprimé en **si x_f < x_{max}** alors **τ** **La réaction est**
 τ

Exercice : Déterminer les taux d'avancement dans les cas des solutions S1, S2 et S3

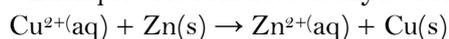
solution S1	solution S2	solution S3

3- Comment expliquer qu'une transformation soit non totale ? Notion d'équilibre chimique

Une transformation est dite, lorsque le réactif limitant est consommé .

Elle est symbolisée par une simple flèche : →

- L'avancement final x_f = x_{max}
- Exemple : les réactions d'oxydo-réduction sont, en général, totales :



Une transformation est dite, lorsque le réactif limitant n'est pas consommé.

Elle est symbolisée par une double flèche : \rightleftharpoons .

En effet la réaction peut se dérouler dans

- L'avancement final $x_f < x_{max}$
- A l'état final d'une transformation non Totale, les quantités de matière n'évoluent plus : le système est dans un état d'équilibre

Exercice : Réécrire correctement dans les cas des solutions S1, S2 et S3

solution S1	solution S2 et S3

Interprétation :

Soit l'équation chimique suivante : $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$

La réaction dans le sens conduit à la disparition des réactifs et à l'apparition des produits.

La vitesse volumique de **disparition** de A est : $v_{d,A} =$

La réaction dans le sens conduit à la

La vitesse d'**apparition** du réactif A vaut $v_{f,A} =$

Lorsque la vitesse d'apparition de A est à sa vitesse de disparition de A, l'..... est atteint :

Au niveau microscopique, la vitesse volumique v_d de disparition de A ou B est initialement plus élevée que la vitesse volumique v'_d de disparition de C et D car les concentrations en quantité de matière de A et B sont plus grandes que celles de C et D. Mais au fur et à mesure que A et B disparaissent et que C et D apparaissent, v_d diminue et v'_d augmente. Les vitesses v_d et v'_d finissent par devenir égales

II- Comment déterminer l'état final d'une transformation non totale ?

1- Le quotient de réaction Q_r

A chaque équation chimique $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$ on associe un quotient de réaction Q_r

$Q_r =$

[...] exprimée en

$C^0 = 1,0 \text{ mol/L}$ appelée **concentration molaire standard**

Q_r

Par convention, l'eau, solvant, n'intervient pas dans l'écriture du quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de réaction.

Il en est de même pour toute espèce

Ecrire le quotient de réaction Q_r dans le cas de la solution S2

Au cours d'une transformation chimique, les concentrations des réactifs et des produits varient. Le quotient de réaction Q_r évolue donc jusqu'à ce que **l'état d'équilibre dynamique soit atteint**.

On définit le quotient de la réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$

Calculez dans le cas des solutions S2 et S3 les 2 quotients de réactions $Q_{r,eq}$ (S2) et $Q_{r,eq}$ (S3)

Faire le raisonnement sur une feuille :

solution S2	solution S3
$Q_{r,eq}$ (S2) =	$Q_{r,eq}$ (S3) =

Conclusion :

2- Le quotient de réaction à l'équilibre : $Q_{r, \text{éq}} = K(T)$

Considérons l'équation de réaction suivante : $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$

L'équilibre dynamique est atteint lorsque, d'un point de vue macroscopique, les concentrations des réactifs et des produits au cours du temps. Elles sont constantes et sont notées $[\dots]_{\text{éq}}$

On peut dire que le quotient de réaction Q_r à l'équilibre est constant : $Q_{r, \text{éq}} = \text{constante}$

On définit alors $K(T)$ la constante d'équilibre de cette réaction telle que $K(T) = Q_{r, \text{éq}}$

$$K(T) = Q_{r, \text{éq}}(T) =$$

$[\dots]_{\text{éq}}$ exprimée en

$C^0 = 1,0 \text{ mol/L}$ appelée **concentration molaire standard**

$K(T)$ est une sans qui ne dépend que de la à laquelle la réaction est réalisée.

Remarque : Comme dans le cas de Q_r , l'eau en tant que solvant et les solides « n'apparaissent pas »

Exercice :

Considérons la réaction d'autoprotolyse de l'eau (l'eau réagit avec l'eau)

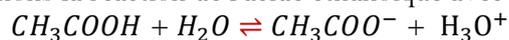
Ecrire l'équation de cette réaction ainsi que sa constante d'équilibre que l'on notera $K_e(T)$ appelée « produit ionique de l'eau »

T	K_e
25°C	$1,0 \cdot 10^{-14}$
37°C	$2,4 \cdot 10^{-14}$
60°C	$9,6 \cdot 10^{-14}$

Remarque : Cette constante d'équilibre $K_e(T)$ dépend de la

3- Méthode pour trouver la valeur de l'avancement final x_f connaissant la constante d'équilibre K d'une transformation chimique :

Reprenons la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau



A l'équilibre, on a montré (voir calcul de $Q_{r, \text{éq}}$)

$$[CH_3COO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$$

$$[CH_3COOH]_{\text{éq}} = C_0 - [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = C_0 - 10^{-pH}$$

$$\text{et } K = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{(10^{-pH})^2}{C_0 - 10^{-pH}}$$

Prenons une concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

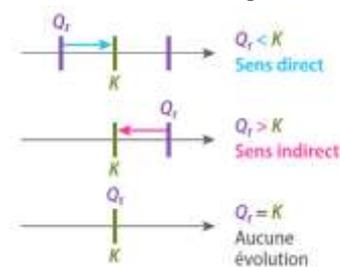
Déterminer le pH et x_f

III- Critère d'évolution d'un système chimique :

Si un **système chimique n'est pas à l'équilibre** alors le système évolue spontanément de façon à ce que le quotient de réaction Q_r **évolue pour atteindre** la constante d'équilibre $K(T)$.

Si $Q_r \neq K(T)$ alors le système chimique n'est pas à l'équilibre.

- $Q_r < K(T)$, le quotient de réaction Q_r pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens
- $Q_r > K(T)$, le quotient de réaction Q_r pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens



Si $Q_r = K(T)$ alors le système chimique est Le système

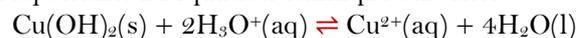
Exercice :

Dans le cas de la solution S2, montrer que, à l'état initial, le système évolue dans le sens direct



On notera le **quotient de réaction à l'état initial** $Q_{r,i}$

Déterminer l'expression du quotient de réaction Q_r correspondant à l'équation chimique suivante :



A 25°C, la constante de réaction est $K(25^\circ\text{C}) = 30$

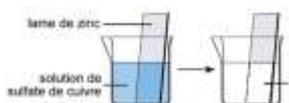
A un instant t, le pH du mélange réactionnel est

$\text{pH} = 3,0$ et $[\text{Cu}^{2+}](t) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Lorsque le système continue à évoluer, le pH va-t-il augmenter ou diminuer ?

IV- Cas d'une pile électrochimique :

1- Réaction d'oxydo-réduction entre le zinc Zn et les ions cuivre Cu²⁺ :

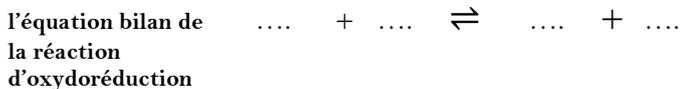


Une lame de zinc est immergée en partie dans un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration

$$C = [\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0,10 \text{ mol/L}$$

Une réaction d'oxydo-réduction a lieu mettant en jeu les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu

Ecrire les 2 demi-équations ainsi que l'équation de la réaction :

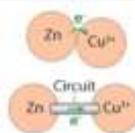


Combien d'électrons sont ils transférés ? ...

Cette transformation chimique est non totale.
La constante d'équilibre est $K = 1,9 \cdot 10^{37}$
Montrer que la transformation a bien lieu dans le sens direct

Calculez la quantité d'électrons n_e transférée lorsque la fin de la réaction est atteinte ?

En résumé :



A la surface de la lame de zinc, il a eu un transfert « direct » entre les atomes de zinc et les ions cuivre.

Essayons maintenant de faire circuler ces électrons transférés à l'extérieur de la solution.

Dans ce cas, nous aurons fabriqué une

2- Composition d'une pile électrochimique :

Une **pile électrochimique** est constituée de deux compartiment séparés, appelés, reliés par un

- Chaque **demi-pile** est constituée d'une électrode (exemple lame de cuivre) et d'un électrolyte (exemple solution contenant les ions Cu^{2+})

Remarque : Si l'oxydant et le réducteur sont non métalliques, on utilise des électrodes inerte en graphite ou en platine.

- Le **pont salin** constitué généralement d'un gel contenant des ions assurant l'électroneutralité des électrolytes des deux demi-piles.

- La **polarité de la pile** (borne + et -) peuvent être obtenue en utilisant un ampèremètre ou un voltmètre.

- La **tension à vide** de la pile est obtenue en utilisant un voltmètre sans montage extérieur.

- Les électrons échangés, lors de la réaction d'oxydo-réduction se déplacent, à l'extérieur de la pile, de la borne vers la borne Alors que le courant électrique I, par convention, circule de la borne vers la borne

3- Réalisation d'une pile électrochimique : la pile Daniell

Voir schéma sur la page suivante

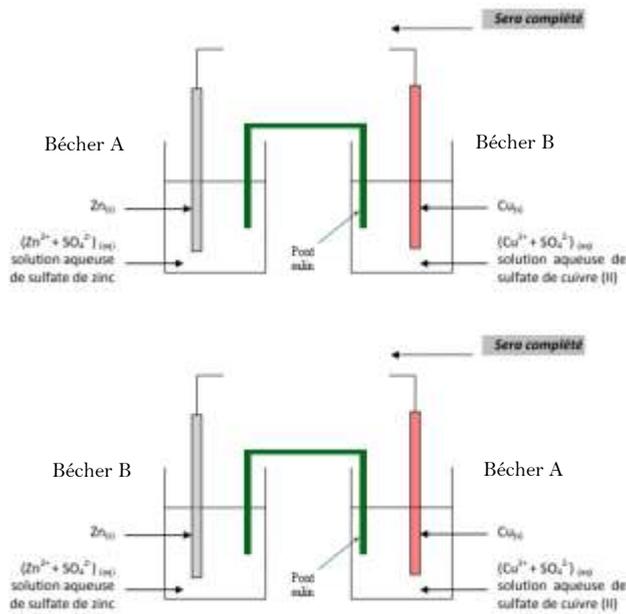
- Dans un bécher **A** de 100 mL,

Introduire $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II), $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une plaque de cuivre préalablement décapée munie d'une pince crocodile.

- Dans un bécher **B** de 100 mL

Introduire $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (II), $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une plaque de zinc préalablement décapée (d'où le grattoir !) munie d'une pince crocodile.

- Plonger une extrémité du papier imbibé de $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$, dans la solution du bécher **A** et l'autre dans celle du bécher **B**. Ce système est appelé pont salin.



Mesure de la tension à vide $E = \dots\dots\dots$
 La borne + est donc la lame de $\dots\dots\dots$
 La borne - est donc la lame de $\dots\dots\dots$

Coup de pouce :
 - Utilisation du voltmètre : borne COM et borne V, calibre 2V
 position continu.
 - si la mesure est positive alors la borne COM est du côté de la borne -

Mesure de l'intensité I délivrée par la pile :
 Montez en série un ampèremètre et une résistance
 $R = 10 \Omega$
 $I = \dots\dots\dots$

Coup de pouce :
 - Utilisation d'un ampèremètre: borne COM et borne mA, calibre 20mA
 position continu.
 - si la mesure est positive, le courant I sort par la borne mA

Compléter le schéma ci-dessus en faisant apparaître le courant I et le déplacement des électrons
 Les électrons se déplacent de la borne de $\dots\dots\dots$ vers la borne de $\dots\dots\dots$ à l'extérieur de la pile.

4- Interprétation :

Ecrire les 2 demi-équations ainsi que l'équation de la réaction dans la pile:

Electrode de cuivre } =
 Electrode de zinc } =

l'équation bilan $\dots + \dots \rightleftharpoons \dots + \dots$

À la borne négative (lame de $\dots\dots\dots$), le réducteur ... cède des électrons qui transitent par les fils de connexion.

Ces électrons sont récupérés à la borne positive (lame de $\dots\dots\dots$) par l'oxydant, qui est alors réduit

Rôle du pont salin ($K^+ + NO_3^-$) :

- A l'électrode de cuivre borne: Les ions Cu^{2+} sont Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution dans le bécher A, les ions migrent vers cette solution.

- A l'électrode de Zn borne: Les ions Zn^{2+} sont Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution dans le bécher B, les ions migrent vers cette solution.

Complétez le schéma ci-dessus en précisant la migration des ions K^+ et NO_3^-

5- Bilan et capacité électrique de la pile :

Une pile électrochimique est un système
 - Tant que le quotient n'a pas atteint la constante d'équilibre K de la réaction, la pile un courant électrique I : <
 - Quand = La réaction est terminée: la pile est
 - La pile peut être utilisée aussi si le réactif limitant est totalement avant que Q_r n'atteigne $K(T)$.

La **capacité électrique** Q_{max} d'une pile représente la quantité maximale de charges électriques qu'elle peut fournir au cours de son fonctionnement. Elle se mesure en coulomb (C).

Q_{max} dépend de la quantité de matière initiale du réactif limitant.

Calculons la capacité de notre pile Q_{max}

L'intensité I du courant délivrée par une pile est liée à la quantité d'électricité Q transférée et à la durée de fonctionnement Δt

$I =$

Donc $Q = \dots\dots\dots$

La quantité d'électricité est la charge électrique de la quantité d'électrons $n(e^-)$ ayant traversé le circuit pendant la durée Δt

$Q =$

avec $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
donc $N_A \times e =$
correspond à la charge électrique d'une mole d'électrons appelée la constante de Faraday et notée F
 $F = 9,95 \cdot 10^4 \text{ C}$

Équation de la transformation	 + \rightleftharpoons +				Nombre d'électrons échangés $n(e^-)$
Etat Initial (mol)	$x = \dots$					
Etat Final (mol)	$x_f = \dots$					

IV- Quelques couples d'oxydant-réducteur usuels :

- L'eau de javel, oxydante, utilisée pour désinfecter et blanchir, est une solution d'ions hypochlorite ClO^- en milieu basique. Le couple est $\text{ClO}^- / \text{ClO}^-$

=

Le dioxygène O_2 gazeux ou dissous dans l'eau est l'oxydant du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$

=

Le dichlore Cl_2 désinfectant et blanchisseur est le réducteur du couple $\text{Cl}^- / \text{Cl}_2$

=

L'acide ascorbique ou vitamine C est réducteur donc qualifié d'anti-oxydant, utilisé en médecine contre le scorbut et dans l'industrie alimentaire comme conservateur. Le couple est $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

=