



## Prérequis

### Transformation totale :

$$x_f = x_{max}$$

$x_f$  : avancement final;  $x_{max}$  : avancement maximal

Réactif limitant totalement consommé

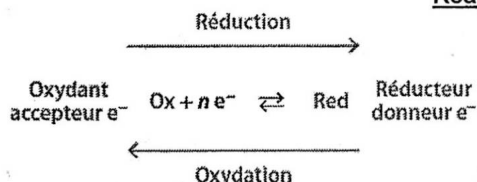
### Transformation non totale :

$$x_f < x_{max}$$

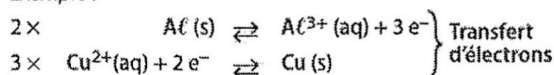
$x_f$  : avancement final;  $x_{max}$  : avancement maximal

Réactif limitant **PAS** totalement consommé

### Réaction d'oxydoréduction



Exemple :



## Test éclair

Indiquer la bonne réponse

	A	B	C
1. Au cours de la réaction d'équation : $\text{Cu}(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$	$\text{Cu}(s)$ est oxydé.	$\text{Cu}(s)$ est réduit.	deux électrons sont échangés.
2. Lors d'une transformation totale, le réactif est :	totalement consommé.	partiellement consommé.	présent à l'état final.
3. $10^{-3}$ mol d'acide méthanoïque sont dissous dans un excès d'eau. La transformation est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $\text{HCO}_2\text{H}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{HCO}_2^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$ À l'état final, $x_f$ est égal à $1,2 \times 10^{-5}$ mol :	la réaction n'est pas totale.	l'acide méthanoïque a été totalement consommé.	$x_f < x_{max}$

Réponses : 1 A et C, 2 A et B, 3 A et C

## Éléments de programme à maîtriser

### Savoirs :

Connaître des oxydants et réducteurs usuels

- Savoir qualifier une réaction de totale ou non-totale.
  - o Quelle est la définition d'une réaction totale et non totale ?
- Modèle de l'état d'équilibre dynamique.
  - o Quel est la définition d'un modèle de l'état dynamique ?
- Quotient de réaction  $Q_r$ , constante d'équilibre  $K(T)$ 
  - o Quelle est la définition du quotient de réaction  $Q_r$  ?
  - o Quelle est la définition de la constante d'équilibre  $K(T)$  ?
  - o Quelle est la différence entre quotient de réaction  $Q_r$  et la constante d'équilibre  $K(T)$  ?
- Critères d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.
  - o Quels sont les critères d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique ?
- Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide.
  - o Quel est le schéma général d'une pile ?
- Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.
  - o Quelle est la relation donnant la capacité électrique d'une pile ?
- Oxydants et réducteurs usuels.
  - o Quels sont les oxydants et réducteurs usuels ?

### Savoir-faire

- Savoir calculer le taux d'avancement final à partir de données sur la composition du système à l'état final.
- Savoir calculer  $Q_r$  et  $K(T)$  et conclure sur l'état d'équilibre du système et son sens d'évolution.
- Savoir modéliser et schématiser une pile (électrodes, pont salin).
- Calculer la capacité électrique d'une pile.

### Capacité numérique expérimental

- 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.
- 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.



## I. Les transformations chimiques

### 1. Les transformations totales

Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique est entièrement consommé, la transformation est dite **totale**.

→ On matérialise ces transformations par une **simple flèche** dans l'équation de réaction :  $\rightarrow$ .

→ L'avancement final de ces transformations chimiques est égal à l'avancement maximal :  $x_f = x_{\max}$ .

### 2. Les transformations non totales

Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique n'est pas entièrement consommé, la transformation est dite **non totale**.

→ On matérialise ces transformations par une **double flèche** dans l'équation de réaction :  $\rightleftharpoons$ .

→ L'avancement final de ces transformations chimiques est strictement inférieur à l'avancement maximal :  $x_f < x_{\max}$ .

→ À l'état final, le système chimique contient à la fois les réactifs et les produits : les réactifs réagissent entre eux pour former les produits et, simultanément, les produits réagissent entre eux pour former les réactifs.

→ Les quantités des espèces chimiques ne varient plus.

→ L'état final est appelé **état d'équilibre chimique**.

### 3. Le taux d'avancement

Il permet de déterminer le caractère total ou non total d'une transformation chimique.

Le taux d'avancement final d'une réaction, noté  $\tau$  (« tau »), est le quotient de l'avancement final  $x_f$  par l'avancement maximal (théorique)  $x_{\max}$ , il n'a pas d'unité et peut s'exprimer en pourcentage :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$

- Si  $\tau \approx 1$  : la transformation chimique est totale ( $x_f = x_{\max}$ ) ;

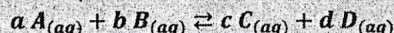
- Si  $0 < \tau < 1$  : la transformation chimique est non totale ( $x_f < x_{\max}$ ).

## II. Évolution spontanée d'un système chimique

### 1. Quotient de réaction

Le quotient de réaction est une grandeur **sans unité** qui caractérise le système chimique dans un état donné.

Pour une réaction chimique, en solution aqueuse, d'équation :



Le quotient de réaction (pour un état donné) est donné par :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad \begin{cases} [C] \text{ et } [D] : \text{concentrations des produits (mol. L}^{-1}\text{)} \\ c \text{ et } d : \text{coefficients stoechiométriques des produits} \\ [A] \text{ et } [B] : \text{concentrations des produits (mol. L}^{-1}\text{)} \\ a \text{ et } b : \text{coefficients stoechiométriques des réactifs} \end{cases}$$

*Remarques :* Par convention, l'eau (solvant), tout comme une espèce solide non miscible, n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction, même si présente dans l'équation de réaction.

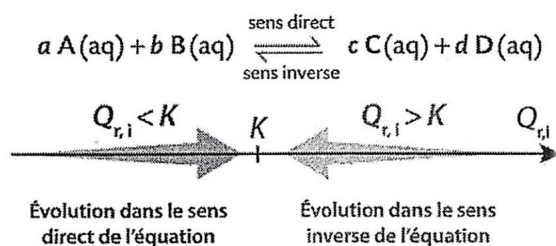
### 2. Constante d'équilibre

Lorsqu'un système chimique, siège d'une transformation chimique associée à une réaction chimique et modélisée par une équation de réaction, atteint un état d'équilibre, indépendant de la composition initiale du système, alors le quotient de réaction,  $Q_{r,eq}$ , prend le nom de **constante d'équilibre** et se note  $K(T)$  :

$$K(T) = Q_{r,eq}$$

### 3. Sens d'évolution d'un système chimique

À une température donnée, la comparaison du coefficient de réaction dans l'état initial,  $Q_{r,i}$ , à la constante d'équilibre  $K(T)$  permet de prévoir l'évolution spontanée du système chimique :



**Tout système chimique hors équilibre évolue vers un état d'équilibre.**



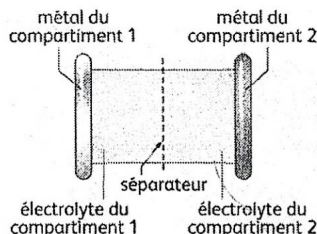
### III. Transfert spontané d'électrons

Une **transformation spontanée** peut être illustrée par une réaction d'oxydoréduction : c'est un transfert spontané d'électrons.

- Transfert direct si l'oxydant et le réducteur sont en contact ;
- Par un circuit extérieur, si les réactifs ne sont pas en contact : c'est l'exemple d'un générateur électrochimique (pile).

#### 1. Composition d'une pile

Schéma simplifié d'une pile électrochimique



Une **pile** est un **générateur électrochimique** (conversion d'énergie chimique en énergie électrique) dans lequel se déroule une réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox. Il est constitué de deux parties (appelées **demi-piles**), reliées par un **pont salin**, comportant chacune un conducteur métallique (appelés **électrode**) en contact avec un milieu ionique (conducteur) appelé **électrolyte**. L'une des électrodes est la borne  $\oplus$  et l'autre la borne  $\ominus$  ;

- L'électrode où se produit une **réduction** est appelée la **cathode** ;
- L'électrode où se produit une **oxydation** est appelée l'**anode**.

#### 2. Fonctionnement d'une pile

Une pile est un générateur électrique, elle possède donc une **tension à vide**.

- À l'intérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des **ions** (porteurs de charges) : les cations se déplacent dans le sens du courant (vers la borne  $\oplus$ ) et les anions se déplacent en sens inverse (vers la borne  $\ominus$ ) ;
- À l'extérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des **électrons** (porteurs de charge) : ils se déplacent de la borne  $\ominus$  vers la borne  $\oplus$  (sens inverse du sens conventionnel du courant) ;

Le **pont salin** assure la continuité électrique (il ferme le circuit) et la neutralité électrique entre les deux demi-piles.

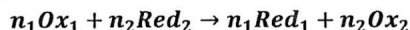
#### Réactions aux électrodes :

Les réactions aux électrodes se déduisent du sens de déplacement des électrons :

- A la borne **négative** de la pile, **des électrons sont libérés** selon la demi-réaction suivante (**oxydation**) :  
 $Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2 e^-$  (Le métal est consommé et des ions métalliques sont formés)
- A la borne **positive** de la pile, les électrons qui arrivent **sont captés** selon la demi-réaction suivante (**réduction**) :  
 $Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons Red_1$  (Des ions métalliques sont consommés et des atomes métalliques sont formés)

#### Réaction de fonctionnement :

Lorsque la pile fonctionne, une réaction chimique a lieu dont l'équation correspond au bilan des réactions électrochimiques qui se déroulent à chacune des électrodes de la pile :



Une pile est donc un système hors équilibre ( $Q_r \neq K(T)$ ) qui va évoluer spontanément vers un état d'équilibre : l'énergie chimique est transformée en énergie électrique et le courant électrique est dû à un transfert spontané d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

#### Remarques :

- Une pile « usée », qui ne débite plus de courant, a atteint son état d'équilibre :  $Q_r = K(T)$  ;
- Lorsqu'on recharge un **accumulateur**, les espèces chimiques qui ont été consommées aux électrodes sont régénérées : le sens de la réaction d'oxydoréduction est inversé grâce à un apport d'énergie.

#### 3. Capacité électrique d'une pile

L'intensité  $I$  du courant délivré par une pile est liée à la quantité d'électricité transférée et à la durée de fonctionnement  $\Delta t$  :  $Q = I \times \Delta t$

D'autre part, la quantité d'électricité délivrée est la charge électrique correspondant au nombre d'électrons ayant traversé le circuit pendant la durée  $\Delta t$  :

$$\begin{array}{l} \text{Capacité de la pile en coulomb C} \quad Q_{\max} = n(e^-)_{\max} \times N_A \times e \quad \text{Charge élémentaire en C } e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \text{Quantité maximale d'électrons échangés en mol} \quad \text{Constante d'Avogadro en mol}^{-1} \quad N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{array}$$



→ La **capacité électrique** d'une pile correspond à la quantité d'électricité maximale  $Q_{\max}$  qu'elle peut faire circuler dans un circuit électrique jusqu'à ce qu'elle soit à l'équilibre chimique.

#### 4. Oxydants et réducteurs usuels

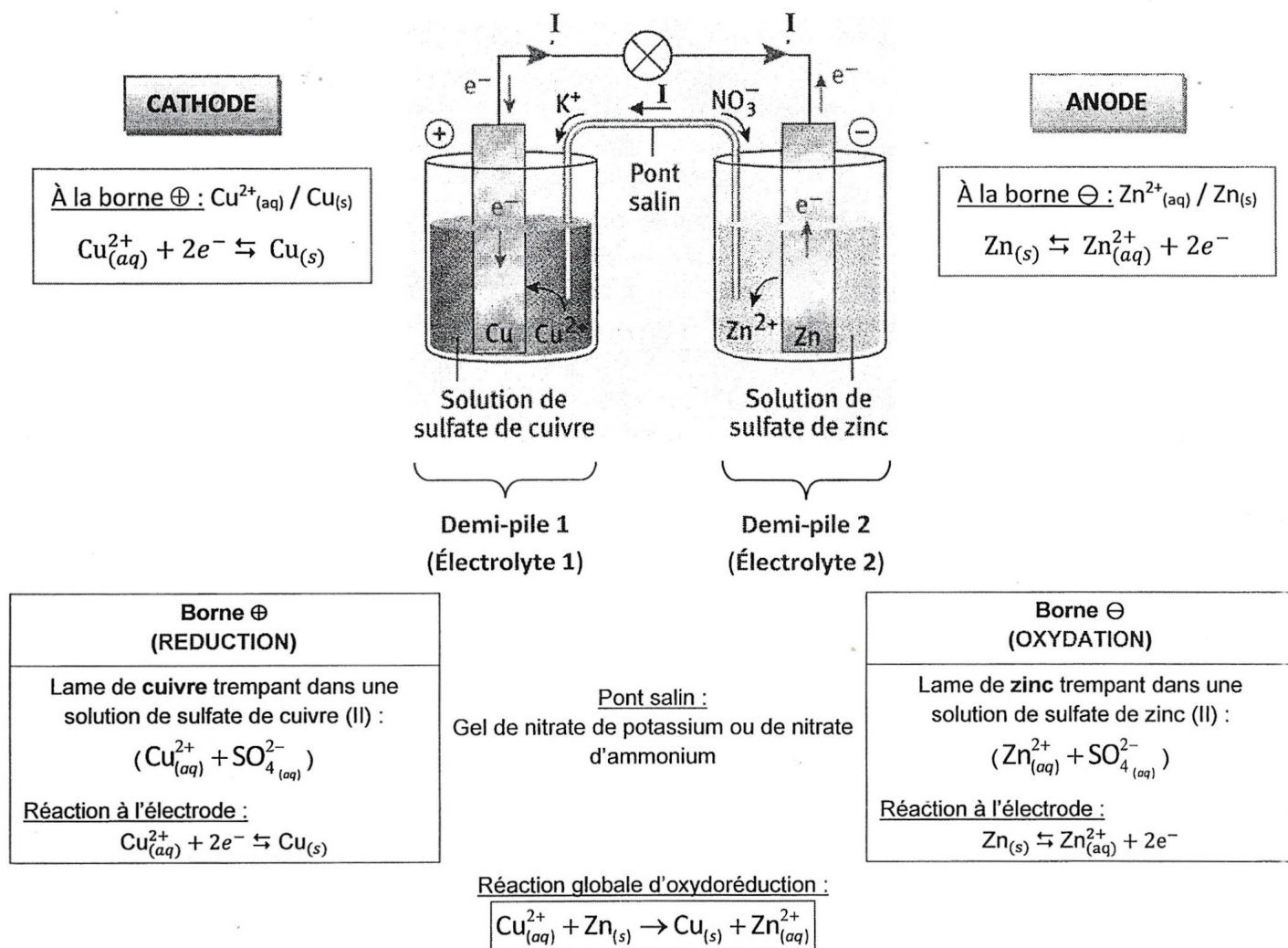
Pour optimiser le fonctionnement d'une pile, les matériaux des électrodes sont choisis pour être de bons réducteurs cédant facilement des électrons et de bons oxydants captant facilement des électrons.

Les matériaux usuels (utilisés habituellement) :

- Réducteurs usuels : Métaux du bloc s, comme le lithium (Li) ; les autres métaux comme le zinc ; le gaz dihydrogène  $H_2(g)$ .
- Oxydants usuels : dioxygène  $O_2(g)$  ; ion hypochlorique  $ClO^-$  (eau de Javel) ; dichlore  $Cl_2$  ; acide ascorbique (Vitamine C).

#### 5. L'exemple de la pile Daniell

En 1836, John Frederic Daniell mit au point une pile à deux compartiments. Cette « pile Daniell » fut utilisée pendant plusieurs décennies et servit même de pile étalon de tension électrique car à  $25^\circ C$ , elle fournit toujours une tension stable de 1,1 V. Facile à étudier au laboratoire, elle n'est cependant plus utilisée de nos jours car l'électrolyte qu'elle contient est liquide.



⇒ Deux moles d'électrons sont échangées au cours de la réaction, entre une mole d'ions cuivre (II) et une mole d'atomes de zinc.