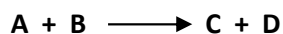


Sens spontanée d'évolution d'un système chimique

Transformation totale et transformation non totale

Soit une transformation chimique modélisée par une réaction d'équation :



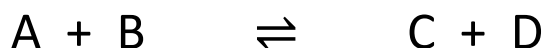
Si l'un des réactifs A ou B est *totale*ment consommé à l'état final, alors c'est le réactif limitant.

L'avancement final x_f prend la valeur la plus grande : x_{max}

La transformation est dite **totale**.

Par contre, si à l'état final, les deux réactifs A et B sont encore présents, alors l'avancement final x_f a une valeur inférieure à x_{max}

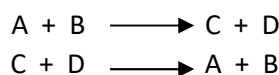
La transformation est dite **non totale**, et dans ce cas l'équation de la réaction s'écrit :



Etat d'équilibre dynamique

La double flèche représente deux réactions :

- Une directe
- Une opposée



Au niveau microscopique, au début de l'évolution du système, la vitesse volumique de la réaction directe est plus grande que la vitesse de la réaction opposée. En effet, les concentrations des réactifs, [A] et [B], sont très supérieurs à ceux des produits, [C] et [D]. La concentration est un facteur cinétique.

Puis, au fur et à mesure que la concentration des réactifs A et B diminue, celle des produits C et D augmente. Par conséquent, la vitesse volumique de la réaction directe va diminuer et celle de la réaction opposée va augmenter. Il arrive alors le moment où les deux vitesses de réaction, directe et opposée, deviennent égale.

Dans ce cas, le système cesse d'évoluer, les concentrations des réactifs et des produits ne changent plus. On dit que le système est dans un état d'équilibre dynamique.



Avant d'atteindre l'équilibre



Dans l'état d'équilibre

Remarque : même si les deux réactions opposées continuent de se produire, les quantités de matière des réactifs et des produits ne bougent plus.

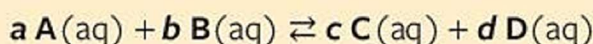
Le taux d'avancement final τ mesure la fraction du réactif limitant qui a réellement réagi :

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

Quotient de réaction et constante d'équilibre

Quotient de réaction

On considère le cas d'un système chimique susceptible de subir une transformation chimique en solution aqueuse modélisée par la réaction dont l'équation chimique est :



a , b , c et d sont les nombres stœchiométriques des réactifs **A** et **B** et des produits **C** et **D**.

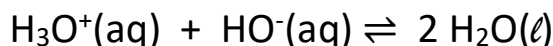
Dans un état donné du système chimique, le quotient de réaction Q_r est un nombre sans unité défini par :

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

Dans cette expression, les concentrations en quantité de matière notées $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ des espèces sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarque : Si le solvant ou un solide intervient dans l'équation de la réaction, sa contribution est remplacée par le chiffre 1 dans l'expression du quotient de réaction.

Exemple : Pour la transformation chimique entre les ions oxonium et hydroxyde modélisée par la réaction d'équation :



Le quotient de réaction est :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}$$

Constante d'équilibre

Lorsqu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre, le quotient de réaction atteint une valeur constante qui ne dépend que de la température T mais qui est indépendant de la composition initiale du système chimique. Cette valeur est notée $K(T)$

A l'équilibre, on a donc la relation :

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

Evolution spontanée d'un système chimique

Evolution spontanée

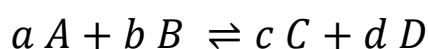
L'évolution d'un système chimique est spontanée si le système évolue de l'état initial vers l'état final sans intervention extérieure.

Exemple : la décharge d'une batterie dans un circuit électrique qui fait tourner un moteur électrique (perceuse électrique ou rasoir ou sèche-cheveux)

Mauvais exemple : La recharge de la batterie. La réaction chimique inverse de la précédente nécessite que la batterie soit branchée à un générateur.

Prévision du sens de l'évolution spontanée

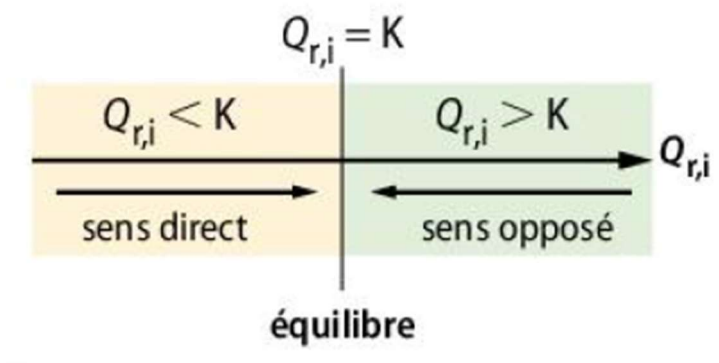
On considère une transformation chimique modélisée par la réaction de constante d'équilibre $K(T)$ et d'équation :



a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques

L'évolution d'un système chimique s'effectue selon la valeur du quotient de réaction initial : $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c \times [D]_i^d}{[A]_i^a \times [B]_i^b}$$



$Q_{r,i} < K(T)$: le système évolue dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de celui qui fait augmenter la valeur de Q_r . Ainsi, les concentrations [C] et [D] augmentent tandis que [A] et [B] diminuent.

$Q_{r,i} > K(T)$: le système évolue dans le sens opposé, c'est-à-dire dans le sens de celui qui fait diminuer la valeur de Q_r . Ainsi, les concentrations [C] et [D] diminuent tandis que [A] et [B] augmentent.

$Q_{r,i} = K(T)$: le système n'évolue pas car il est déjà à l'équilibre chimique.

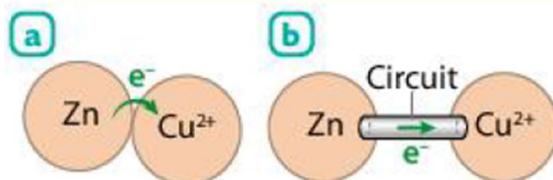
Transformation modélisée par une réaction d'oxydoréduction

Transfert d'électrons

Une réaction d'oxydoréduction modélise une transformation chimique au cours de laquelle un ou des électrons sont échangés entre un oxydant et un réducteur appartenant à deux couples différents.

Si l'oxydant et le réducteur sont mélangés dans la même solution le *transfert est direct*

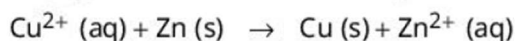
Si l'oxydant et le réducteur sont dans des compartiments séparés (demi-pile), alors le transfert d'électron doit s'effectuer par l'intermédiaire d'un circuit électrique.



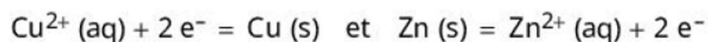
> Transfert direct (a).

Transfert par un circuit extérieur (b).

Si l'on met en présence de la poudre de zinc Zn (s) et une solution contenant des ions cuivre $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)}$, une transformation se produit, modélisée par :



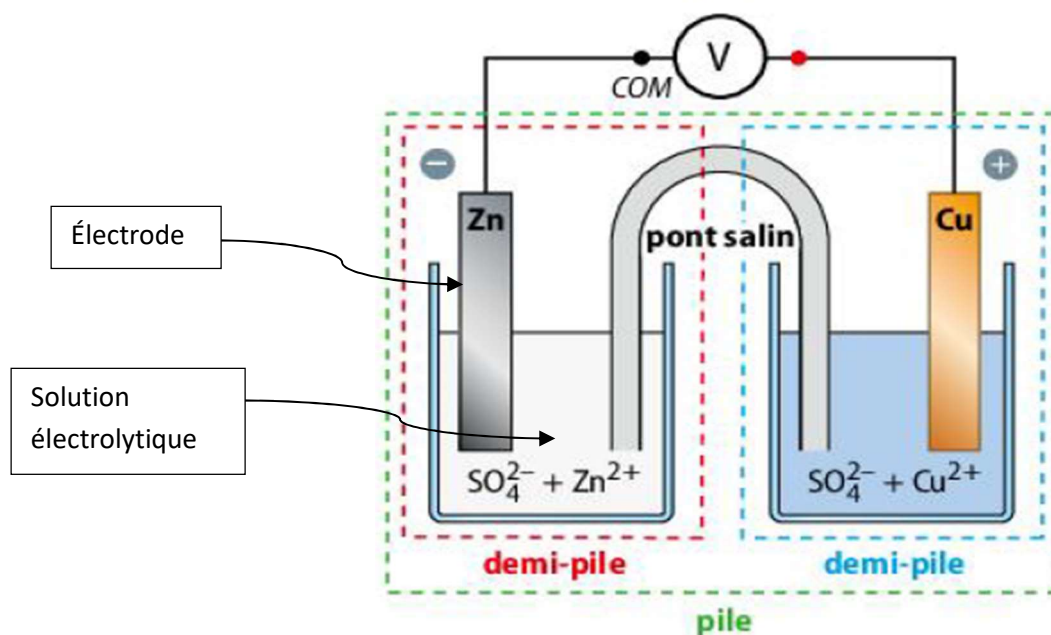
Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons entre un oxydant Cu^{2+} et un réducteur Zn :



Composition d'une pile

Dans une pile, les réactifs sont séparés. Cas b.

Exemple



Une pile est constituée de deux demi-piles, reliées par un pont salin.

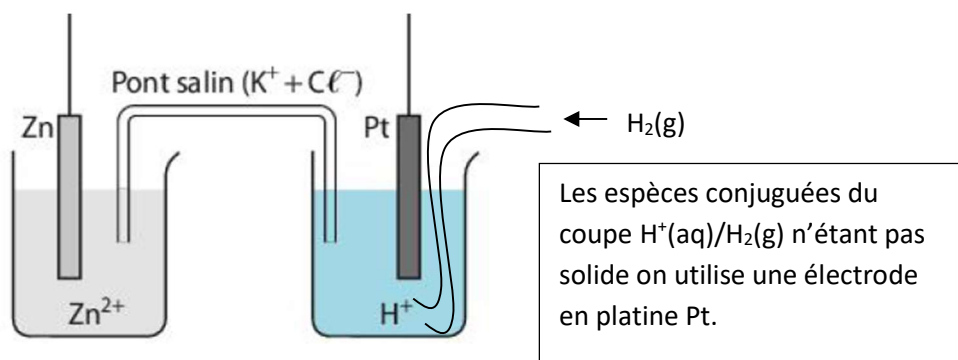
Le pont salin est un papier imprégné d'une solution ionique ou une membrane laissant passer les ions.

Définition

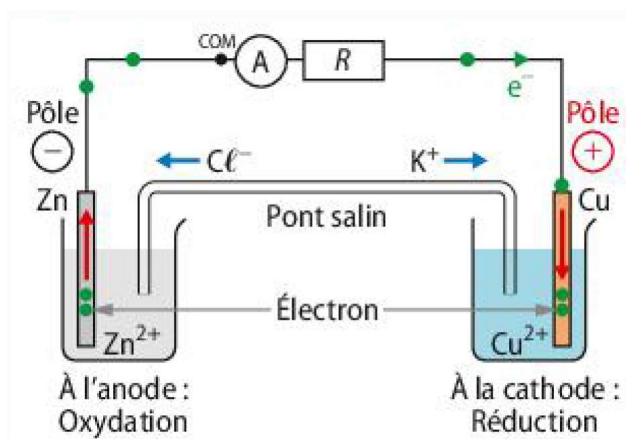
Une demi-pile est constituée d'un métal $M_{(s)}$ plongeant dans une solution contenant un ion métallique $M^{n+}_{(aq)}$ de sorte que le couple $M^{n+}_{(aq)}/M_{(s)}$ constitue un couple oxydant/réducteur.

Dans l'exemple, l'électrode est la plaque de métal en zinc, $Zn_{(s)}$, et l'électrolyte est la solution contenant l'ion $Zn^{2+}_{(aq)}$.

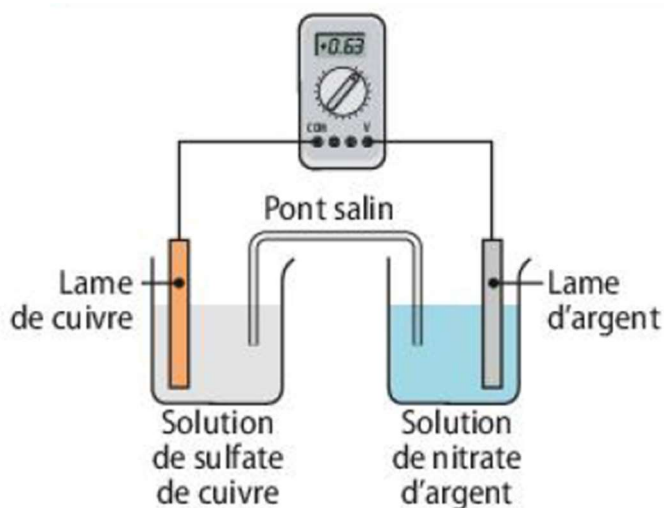
Dans certain cas, l'électrode est constituée d'un matériau **conducteur inerte comme le platine (Pt)** ou le graphite. C'est le cas lorsque l'oxydant et le réducteur sont non métallique.



Le pont salin est constitué d'un gel contenant des ions. **Il est nécessaire au fonctionnement de la pile car le déplacement de ses ions permet d'assurer la fermeture du circuit électrique et l'électroneutralité des électrolytes des deux demi-pile.**



La polarité de la pile peut être repérée par en utilisant un ampèremètre ou un voltmètre



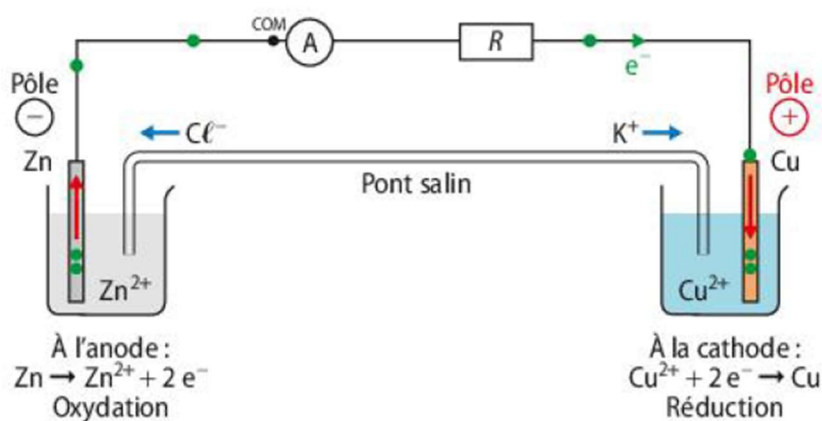
Ici, le voltmètre mesure une tension « à vide » : le courant électrique ne traverse pas l'appareil et donc il ne peut sortir de la pile.

Par contre, un ampèremètre mesure l'intensité du courant électrique qui le traverse.

Fonctionnement d'une pile

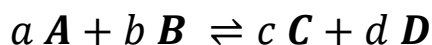
► **L'anode est le siège d'une oxydation** du réducteur présent, il y a une libération d'électron, dans une pile c'est le pôle négatif (-).

► **La cathode est le siège d'une réduction** de l'oxydant présent, les électrons arrivent sur la cathode, dans une pile c'est le pôle positif (+).

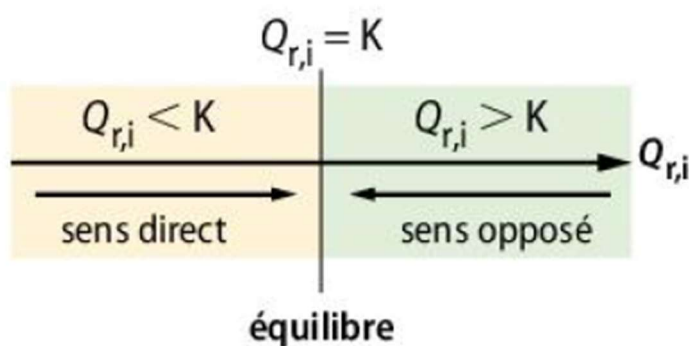


Bilan de matière dans une pile

Au cours du fonctionnement de la pile, le quotient de réaction évolue jusqu'à atteindre la constante d'équilibre. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la pile ne fonctionne plus. Elle est dite usée.



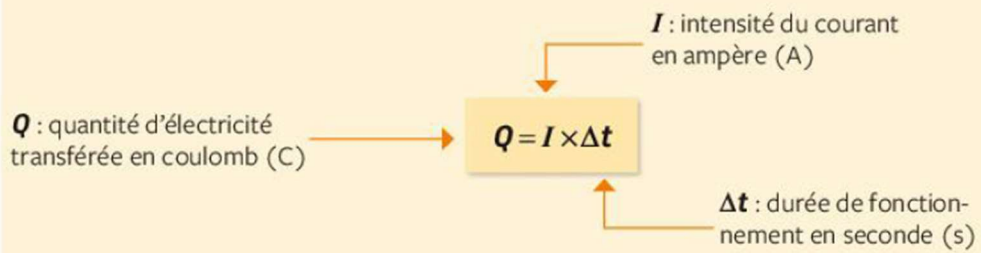
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{C}]_i^c \times [\text{D}]_i^d}{[\text{A}]_i^a \times [\text{B}]_i^b}$$



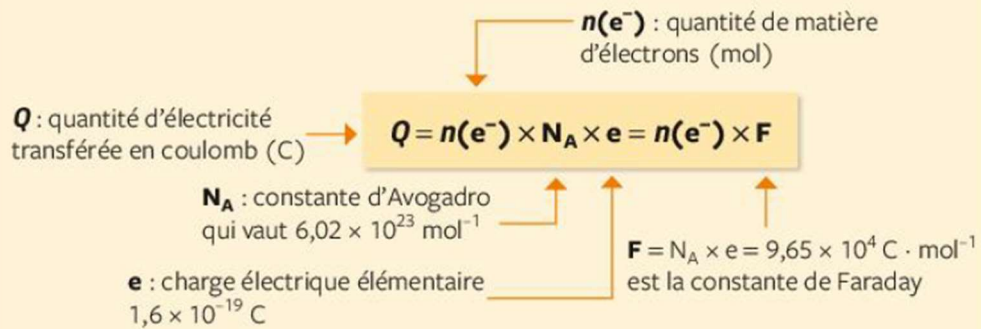
La capacité électrique Q_{max} d'une pile représente la quantité maximale de charge électrique qu'elle peut fournir au cours de son fonctionnement. Elle se mesure en coulomb (C).

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

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



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



- La **capacité électrique** de la pile correspond à la **quantité d'électricité maximale** Q_{max} qu'elle peut faire circuler **jusqu'à ce que la pile soit à l'équilibre chimique.**

I. Quelques oxydants usuels

1 Le dioxygène O_2

Le dioxygène est l'oxydant principal présent dans l'air. C'est le comburant de la quasi-totalité des combustions. Il est responsable de l'oxydation d'un grand nombre de métaux et des aliments. En solution aqueuse, il intervient dans le couple $O_2(g)/H_2O(l)$.



Décollage de la fusée Ariane

EXEMPLE Le dioxygène peut être utilisé comme comburant dans la propulsion des fusées. Il oxyde le dihydrogène selon l'équation :

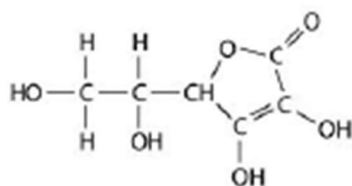


2 Le dihydrogène H_2 , un réducteur

Le dihydrogène est un gaz réducteur qui appartient au couple d'oxydoréduction : $H^+(aq)/H_2(g)$. Ce gaz intervient par exemple dans la production industrielle de l'ammoniac NH_3 , de l'acide chlorhydrique, la propulsion des fusées et la réduction des oxydes métalliques.

3 L'acide ascorbique $C_6H_8O_6$

L'acide ascorbique ou vitamine C est une espèce chimique présente dans les fruits et légumes frais. C'est un réducteur utilisé comme antioxydant. Il est aussi connu sous la dénomination de vitamine C et est utilisé comme additif alimentaire (E300). Il intervient dans le couple d'oxydoréduction : $C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$.



L'absence d'acide ascorbique ou vitamine C dans l'alimentation provoque une maladie connue sous le nom de « scorbut ». Cette maladie très répandue, il y a plusieurs siècles, chez les marins qui faisaient de longues traversées, se traduisait par un déchaussement des dents, la purulence des gencives, des hémorragies, puis la mort. Le mot « ascorbique » vient donc du privatif « a »-scorbut. Pour un adulte en bonne santé, la dose de vitamine C recommandée par jour est de 150 à 200 mg.

4 L'eau de Javel

L'eau de Javel est un décolorant et un désinfectant. Elle est constituée d'un mélange de chlorure de sodium ($Na^+(aq) + Cl^-(aq)$) et d'hypochlorite de sodium ($Na^+(aq) + ClO^-(aq)$). L'ion hypochlorite est l'espèce oxydante des couples $ClO^-(aq)/Cl^-(aq)$ ou $ClO^-(aq)/Cl_2(g)$.

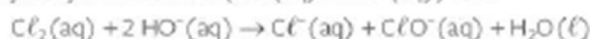
Le temps des sciences

L'eau de Javel est une solution qui a été mise au point par Claude-Louis Berthollet en 1775 et produite dans le quartier de Javel à Paris. Elle est très utilisée comme désinfectant et décolorant.

5 Le dichlore

Le dichlore Cl_2 est l'oxydant du couple $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$. Il intervient par exemple comme matière première dans les synthèses industrielles de l'acide chlorhydrique, de l'eau de Javel et du polychlorure de vinyle (PVC).

EXEMPLE L'équation de la synthèse de l'eau de Javel ($Na^+(aq) + ClO^-(aq)$) à partir de dichlore et d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) est :



6 Le caractère réducteur des métaux

Les métaux tendent généralement à céder des électrons : ce sont des réducteurs.



Vidéo en ligne Oxydation d'une poudre métallique

Les métaux du bloc s possèdent un électron ou deux sur leur couche de valence qu'ils tendent à perdre se rapprochant ainsi de la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

Les différents blocs de la classification périodique

Voir rabat V de la couverture

Exercices

Exercice 1 : QCM

	A	B	C
Un acide est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
Une base est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
La base conjugué de l'ion ammonium $NH_4^+_{(aq)}$ est :	NH_3	NH_5^{2+}	$NaOH$
La base conjugué de l'ion éthanoate $CH_3COO^-_{(aq)}$ est :	CH_3COO^{2-}	CH_2COO^{2-}	CH_3COOH
Le pH est :	Lié à la concentration en ion NH_4^+	Lié à la concentration en ion H_3O^+	Lié à la concentration en ion CH_3COO^-
Le pH est :	Une échelle allant de 0 à 7 en milieu aqueux	Est compris entre 0 et 7 en milieu acide	Est compris entre 0 et 7 en milieu basique
La formule reliant le pH à la concentration de la solution est :	$pH = -\log[H_3O^+]$	$pH = -\log[HO^-]$	$pH = -\log[H_2O]$

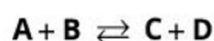
Exercice 2 : Transformation totale ou non totale ?

Déterminer si les phrases suivantes correspondent à des réactions totales ou non totales.

- a. On utilise une double-flèche dans l'écriture de l'équation chimique.
- b. Un des réactifs a totalement disparu à la fin.
- c. À l'état final, il y a coexistence des réactifs et des produits.
- d. Le taux d'avancement final est $\tau = 72 \%$.
- e. Les réactifs réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent pas entre eux.

Exercice 3 : Transformation totale ou non totale ?

Soit une transformation chimique dont l'équation de réaction est :



On donne ci-dessous trois compositions possibles (en mol) du système à l'état final :

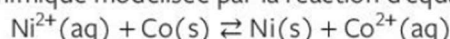
État final	n_A	n_B	n_C	n_D
1	0,30	0	0,70	0,90
2	2,2	1,7	0,13	0,19
3	0,12	0,12	0	0

Quel état final correspond à une transformation non totale ? Justifier la réponse.

Exercice 4 : Déterminer un taux d'avancement final

Énoncé Un système chimique de volume $V = 100 \text{ mL}$ contient $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ d'ions nickel (Ni^{2+}) et $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de cobalt métallique (Co).

Le système est siège d'une transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



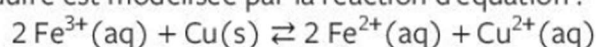
Dans l'état final de la transformation on mesure par spectrophotométrie que $[\text{Co}^{2+}]_f = 9,1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Établir un tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée.
2. D'après les données expérimentales, déterminer l'avancement final x_f de la transformation.
3. En déduire le taux d'avancement final de la transformation et indiquer si elle est totale ou non totale.

Exercice 5 : Prévoir le sens d'évolution spontané d'un système

Énoncé L'état initial d'un système chimique est : $[\text{Fe}^{2+}]_i = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_i = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]_i = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n_i(\text{Cu}) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

La transformation susceptible de se produire est modélisée par la réaction d'équation :

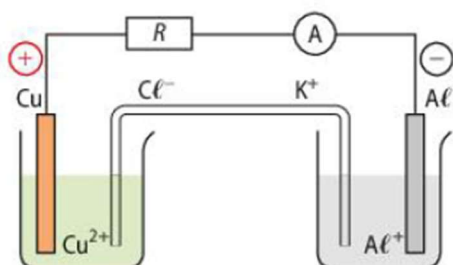


La constante d'équilibre associée à cette réaction vaut $K(T) = 2,2 \times 10^{14}$ à 25°C .

- Prévoir l'évolution spontanée du système chimique.

Exercice 6 : Modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile

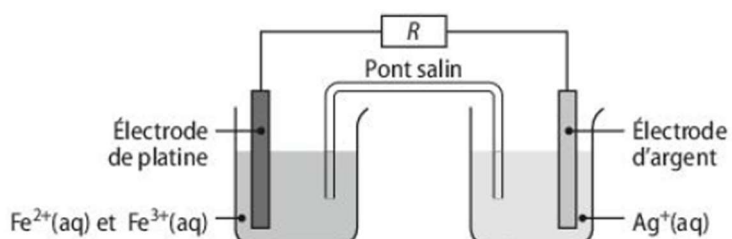
On réalise la pile ci-dessous.



1. Indiquer le sens de circulation du courant et des électrons.
2. Écrire les demi-équations électroniques se produisant à chaque électrode.
3. En déduire l'équation de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite du courant.
4. Expliquer le rôle du pont salin et indiquer le sens de déplacement des ions contenus dans le pont salin.
5. Identifier l'anode et la cathode de la pile.

Exercice 7 : Pile et concentration

On réalise une pile avec les couples $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ comme schématisée ci-dessous.



Les concentrations en quantité de matière initiales des ions dans les demi-piles sont :

$$[\text{Ag}^+]_i = [\text{Fe}^{2+}]_i = [\text{Fe}^{3+}]_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La constante d'équilibre associée à la réaction dont l'équation est : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ a pour valeur $K(T) = 3,2$ à 25°C .

1. Calculer le quotient de réaction à l'état initial.
2. En déduire le sens d'évolution spontanée de la transformation quand la pile fonctionne.
3. En justifiant avec les demi-équations électroniques, donner la polarité de chaque électrode.

On réalise une deuxième pile en modifiant les conditions initiales du système.

Les concentrations initiales sont désormais $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Fe}^{2+}]_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Justifier si la polarité de chaque électrode reste la même.

Exercice 8 : Usure d'une pile

On réalise une pile cadmium-argent contenant les couples $\text{Ag}^+ (\text{aq}) / \text{Ag} (\text{s})$ et $\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cd} (\text{s})$.

On utilise des solutions de concentrations en quantité de matière initiales d'ions métalliques égales à $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de volume $V = 250 \text{ mL}$. Les parties immergées des électrodes ont une masse de 30 g.

Lorsque la pile fonctionne, la masse de l'électrode de cadmium $\text{Cd} (\text{s})$ diminue et il se forme un dépôt d'argent $\text{Ag} (\text{s})$ sur l'électrode d'argent.

Données :

- $M_{\text{Cd}} = 112,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1. Écrire les demi-équations aux électrodes et en déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans la pile en fonctionnement.
2. Construire le tableau d'avancement de la réaction et en déduire la nature du réactif limitant.
3. Calculer la capacité de la pile, en coulomb.

Exercice 9 : La pile saline

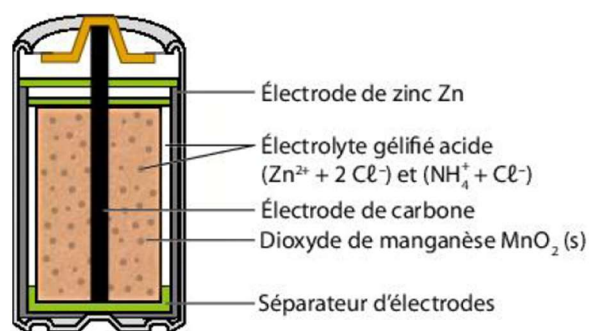
Une pile saline utilisable pour observer les étoiles ?

Utiliser un modèle pour expliquer ; comparer à une valeur de référence.

Afin d'éviter la buée sur les optiques des télescopes, les astronomes amateurs utilisent des résistances chauffantes. Pour fonctionner, l'une d'elles nécessite une quantité d'électricité $Q = 6 \text{ Ah}$.

Des astronomes veulent alimenter cette résistance à l'aide d'une pile saline décrite ci-contre. Cette pile saline contient entre autres, 3,5 g de zinc $\text{Zn} (\text{s})$ et 4,9 g de dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2 (\text{s})$ en poudre. En branchant la borne COM sur l'électrode de carbone $\text{C} (\text{s})$, la tension mesurée est égale à $-1,5 \text{ V}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile saline.
2. Déterminer la capacité électrique Q_{max} de cette pile.
3. La pile saline permet-elle aux astronomes amateurs d'alimenter la résistance chauffante ?



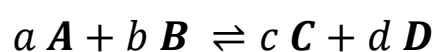
La pile saline fait intervenir les couples oxydant / réducteur $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn} (\text{s})$ et $\text{MnO}_2 (\text{s}) / \text{MnO}_2 \text{H} (\text{s})$.

Données

- L'électrode de carbone $\text{C} (\text{s})$ inerte est ajoutée pour assurer la conduction électrique du dioxyde de manganèse.
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$.
- Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{MnO}_2) = 86,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bilan de matière dans une pile

Au cours du fonctionnement de la pile, le quotient de réaction évolue jusqu'à atteindre la constante d'équilibre. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la pile ne fonctionne plus. Elle est dite usée.



$$Q_{r,i} = \frac{[\text{C}]_i^c \times [\text{D}]_i^d}{[\text{A}]_i^a \times [\text{B}]_i^b}$$

