

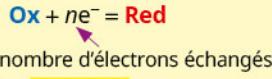
Sens d'évolution

Avant d'aborder le chapitre

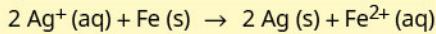
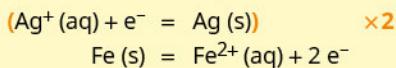
EN AUTONOMIE

LES ACQUIS INDISPENSABLES

- Une **demi-équation** électronique relie l'**oxydant** et le **réducteur** d'un couple oxydant-réducteur.



- Au cours d'une **réaction d'oxydoréduction**, il y a un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple oxydant-réducteur. L'**équation de la réaction** est obtenue en combinant les demi-équations électroniques des couples mis en jeu de façon à égaliser les électrons cédés ou captés.

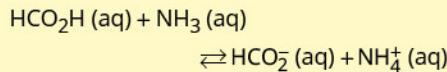


- Certaines **transformations** chimiques sont **totales**. Dans ce cas, un des réactifs est totalement consommé, on a :

$$x_f = x_{\max}$$

Si les réactifs ne sont pas entièrement consommés, on parle de réaction **non totale**. Dans ce cas, on a : $x_f < x_{\max}$ et on utilise une double flèche ⇌ dans l'équation de la réaction.

- Au cours d'une **réaction acide-base**, il y a un transfert d'ion hydrogène H⁺ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple acide-base.



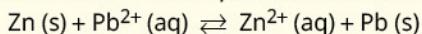
POUR VÉRIFIER LES ACQUIS

Pour chaque situation, rédiger une réponse qui explique en quelques lignes le raisonnement.



SITUATION 1

Ces « végétations métalliques », se forment lors de la transformation dont l'équation de réaction est :



S'agit-il d'une transformation modélisée par une réaction d'oxydoréduction ou acide-base ?

SITUATION 2

Une solution d'acide éthanoïque a un pH égal à 3,5.

Quelle est la valeur de [H₃O⁺ (aq)], la concentration en quantité de matière d'ions H₃O⁺ ?

SITUATION 3

Équation de réaction		NaCl (s)	↔	Na ⁺ (aq)	+	Cl ⁻ (aq)
État du système	Avancement (mol)	n(NaCl) (mol)		n(Na ⁺) (mol)		n(Cl ⁻) (mol)
initial	x = 0	20		0		0
intermédiaire	x	20 - x		x		x
final	x _f = 6	14		6		6
maximal	x _{max} = 20	0		20		20

Ce tableau d'avancement correspond-il à une transformation totale ou non totale ?

spontanée d'un système

6

CHIMIE



Les deux petites électrodes de cette biopile transforment le glucose et le dioxygène du sang en électricité. Pourquoi dit-on qu'elle est une source d'énergie inépuisable ?

EXERCICE 42

NOTIONS ET CONTENUS

- ▶ Réactions non totales : modèle de l'équilibre dynamique.
- ▶ Quotient de réaction Q_r et constante d'équilibre $K(T)$; critère d'évolution spontanée.
- ▶ Fonctionnement d'une pile.
- ▶ Oxydants et réducteurs usuels.

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES

- ▶ Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale. ➔ **Activité 1**
- ▶ Montrer l'indépendance du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée. ➔ **Activité 2**
- ▶ Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre les réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur. ➔ **Activité 3**
- ▶ Réaliser une pile et interpréter son fonctionnement. ➔ **Activité 3**

1. ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

TP

COMPÉTENCES :

VAL) Interpréter des mesures

REA) Mettre en œuvre un protocole expérimental

À la recherche des réactifs disparus

Au cours d'une transformation chimique, des réactifs disparaissent et des produits apparaissent.

Cette transformation cesse lorsque le réactif limitant est totalement consommé.

Est-ce toujours le cas ?

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

- Dans un bécher n° 1, verser 10,0 mL de solution aqueuse de nitrate de plomb (Pb^{2+} (aq), NO_3^- (aq)) à $1,00 \times 10^{-1}$ mol · L $^{-1}$, puis ajouter 20,0 mL de solution aqueuse d'iodure de potassium (K^+ (aq), I^- (aq)) à $1,00 \times 10^{-1}$ mol · L $^{-1}$.

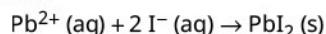
La réaction est quasi instantanée.

- Filtrer le précipité obtenu et récupérer le filtrat incolore dans un erlenmeyer.
- Verser la moitié du filtrat dans un bécher n° 2 et l'autre moitié dans un bécher n° 3.
- Dans le bécher n° 2, ajouter quelques mL de solution aqueuse de chromate de potassium (2 K^+ (aq), CrO_4^{2-} (aq)) et observer.
- Dans le bécher n° 3, ajouter quelques mL de solution aqueuse de nitrate d'argent (Ag^+ (aq), NO_3^- (aq)) et observer.

DOC 1 La transformation étudiée

Lorsque l'on mélange une solution aqueuse incolore de nitrate de plomb (Pb^{2+} (aq), NO_3^- (aq)) et une solution aqueuse incolore d'iodure de potassium (K^+ (aq), I^- (aq)), on observe la formation d'un précipité jaune d'iodure de plomb PbI_2 (s).

Cette transformation peut être modélisée par une réaction d'équation :



DOC 2 Tests de reconnaissance des ions plomb Pb^{2+} (aq) et iodure I^- (aq)

Ion recherché	Réactif à ajouter	Observation
Pb^{2+} (aq)	Chromate de potassium (2 K^+ (aq), CrO_4^{2-} (aq)) à 0,10 mol · L $^{-1}$	Formation d'un précipité jaune de PbCrO_4 (s)
I^- (aq)	Nitrate d'argent (Ag^+ (aq), NO_3^- (aq)) à 0,10 mol · L $^{-1}$	Formation d'un précipité jaune très clair de AgI (s)

EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

- 1** a. Mettre en œuvre le protocole.
b. Dans le bécher n° 1, les réactifs de la réaction du document 1 sont-ils introduits dans les proportions stœchiométriques ? Quel est alors le réactif limitant ?
c. Si l'on suppose que cette réaction est totale, déterminer la composition du filtrat obtenu.
d. Comment appelle-t-on des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, mais qui n'interviennent pas dans l'équation de la réaction ? Les identifier.

- 2** D'après les observations faites dans le bécher n° 2, restait-il des ions Pb^{2+} (aq) dans le filtrat ?

- 3** D'après les observations faites dans le bécher n° 3, restait-il des ions I^- (aq) dans le filtrat ?

- 4** a. Les réponses aux questions 2 et 3 sont-elles en accord avec la réponse à la question 1 b. ? Pourquoi ?
b. Que met-on en évidence avec cette expérience ?

CONCLUSION

- 5** a. Une réaction chimique est-elle toujours totale (arrêt de la réaction lorsqu'au moins un réactif est totalement consommé) ?
b. Qu'est-ce qui pourrait permettre de l'expliquer ? Émettre une ou plusieurs hypothèse(s).

Je réussis si...

- Je sais montrer qu'un mélange est stœchiométrique.
- Je sais prévoir la composition d'un système dans l'état final dans le cas d'une réaction totale.
- Je sais justifier le caractère non total d'une transformation chimique.

2. ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

TP

COMPÉTENCES :

(RÉA) Mettre en œuvre un protocole expérimental

(VAL) Estimer une incertitude

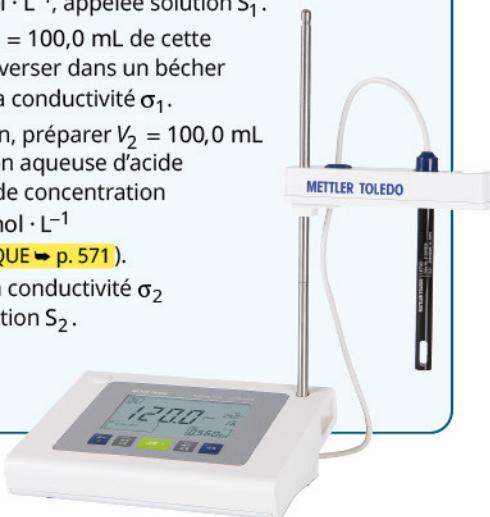
État final d'un système

Les valeurs du taux d'avancement final et de la constante d'équilibre dépendent-elles de la composition initiale du système ?

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

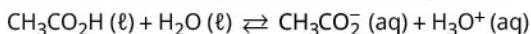
On dispose d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration en quantité de matière $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, appelée solution S_1 .

- Prélever $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ de cette solution, les verser dans un bêcher et mesurer la conductivité σ_1 .
- Par dilution, préparer $V_2 = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $c_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**FICHE PRATIQUE** p. 571).
- Mesurer la conductivité σ_2 de cette solution S_2 .



DOC 1 La transformation étudiée

Lorsque l'on mélange de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (l) et de l'eau H_2O (l), il se produit une transformation acide-base modélisée par une réaction d'équation :



DOC 2 Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'une solution aqueuse contenant plusieurs ions se calcule en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

concentration en quantité de matière d'ions X_i (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

conductivité (en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$)

conductivité molaire ionique de l'ion X_i (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Données : conductivités molaires ioniques

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

1 a. Mettre en œuvre le protocole.

Recopier le tableau suivant et y noter les valeurs des conductivités mesurées par chaque groupe d'élèves (G_1, G_2, \dots), puis compléter les trois dernières colonnes (**FICHE PRATIQUE** p. 573).

	G_1	G_2	G_3	...	Moyenne $\bar{\sigma}$	Écart-type s_σ	Incertitude-type u_σ
σ_1							
σ_2							

b. Comment expliquer la dispersion des résultats ? Cette dispersion est-elle satisfaisante ?

Pour la suite, on admettra que la meilleure valeur de la conductivité à retenir est la valeur moyenne $\bar{\sigma}$.

2 Établir, pour chacune des solutions S_1 et S_2 , un tableau d'avancement (distinguer état final et état maximal).

3 Recopier et compléter le tableau de la colonne ci-contre en utilisant les tableaux d'avancement établis et les mesures de conductivités σ_1 et σ_2 .

4 Comparer les valeurs du taux d'avancement final τ et de la constante d'équilibre $K(T)$ obtenues pour S_1 et S_2 .

	Solution S_1	Solution S_2
$[\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f$		
$[\text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})]_f$		
$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})]_f$		
$\tau = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})]_f}$		
$K(T) = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})]_f}$		

CONCLUSION

- 5 a. La transformation chimique étudiée est-elle totale ?
b. τ et $K(T)$ dépendent-ils de la composition initiale du système ?

Je réussis si...

- Je sais calculer une moyenne, un écart-type, une incertitude-type, et discuter de l'influence de l'instrument de mesure et du protocole.
- Je sais prévoir la composition d'un système dans l'état final.
- Je sais déterminer la valeur de $K(T)$ à l'état final et montrer si elle dépend, ou non, de la composition initiale du système.

3. ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

TP

COMPÉTENCES :

(RÉA) Utiliser un modèle

(VAL) Confronter un modèle à des résultats expérimentaux

Réalisation d'une pile

Une pile est un dispositif qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique.
Comment fabriquer une pile et déterminer ses caractéristiques de fonctionnement ?

PARTIE 1 Transfert d'électrons par contact entre les réactifs

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

- Dans un tube à essais, introduire environ 5 mL de solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} (aq), SO_4^{2-} (aq)) et environ 5 mL de solution de sulfate de zinc (Zn^{2+} (aq), SO_4^{2-} (aq)) de même concentration en quantité de matière $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Plonger ensuite le thermomètre dans la solution. Attendre quelques secondes que la température se stabilise, puis noter sa valeur. Laisser le thermomètre à l'intérieur du tube pour la suite des expériences.
- Ajouter un ou deux copeau(x) de cuivre Cu (s).
- Noter ses observations.
- Ajouter une pointe de spatule de poudre de zinc Zn (s) et laisser décanter.
- Noter ses observations.

DOC 2 Données

Couples oxydant-réducteur :

- Cu^{2+} (aq) / Cu (s) ;
- Zn^{2+} (aq) / Zn (s) ;
- SO_4^{2-} (aq) / SO_2 (g).

DOC 1 Aide à l'interprétation

A

Ions cuivre

Cu^{2+} (aq)

responsables de la couleur bleue des solutions qui les contiennent



B

Cuivre métallique

Cu (s)

métal de couleur rouge-orangée



C

Zinc métallique

Zn (s)

métal de couleur grise



D

Ions zinc

Zn^{2+} (aq)

incolores en solution



EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

1 Mettre en œuvre le protocole expérimental.

Observer le contenu du tube à essais et noter ce qui se passe : apparition ou disparition d'espèces chimiques solides, leur couleur, éventuels changements de coloration du liquide...

2 Qu'observe-t-on lors de l'ajout :

- de copeaux de cuivre ?
- de poudre de zinc ?

3 a. Quels sont les ions présents dans le tube à essais après y avoir ajouté les deux solutions ?

b. Identifier les espèces chimiques qui semblent impliquées dans la transformation chimique observée et citer les couples oxydant-réducteur.

c. En exploitant les observations faites, écrire les demi-équations correspondant aux couples mis en jeu, ainsi que l'équation d'oxydoréduction associée à la transformation.

4 Que dire de l'évolution de la température ? Proposer une interprétation.

CONCLUSION

- 5 a. Calculer la valeur du quotient de réaction initial.
b. Rappeler le critère d'évolution spontanée.
c. Pour cette réaction, $K(T) = 2 \times 10^{37}$. Montrer que le critère d'évolution spontanée est en accord avec les observations expérimentales.

PARTIE 2 Fonctionnement d'une pile



Réalisation d'une pile



DOC 3 Réalisation d'une pile en circuit ouvert



* bande de papier-filtre imbibée de solution aqueuse de nitrate de potassium (K^+ (aq), NO_3^- (aq)).

DOC 4 Réalisation d'une pile en circuit fermé

Aucun courant ne circule dans la pile en circuit ouvert car un voltmètre ne laisse pas passer le courant électrique. Pour que des électrons puissent être échangés entre les réactifs, il faut fermer le circuit électrique. Pour cela, entre les deux électrodes, on insère en série un conducteur ohmique de résistance $100\ \Omega$ et un ampèremètre. Celui-ci est branché de manière à indiquer une intensité du courant positive.

DOC 5 Du matériel utile

- lame de plomb.
- Solution de nitrate de plomb (Pb^{2+} (aq), NO_3^- (aq)) de concentration en quantité de matière $c = 1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Bécher.

EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

1 La pile en circuit ouvert

- Réaliser la pile cuivre-zinc (doc. 3) et en faire un schéma détaillé.
- Sur quelle lame la borne COM du multimètre est-elle reliée lorsque la valeur lue est positive ? En déduire la borne + de la pile.
- Donner la valeur de la tension à vide de cette pile.

2 La pile en circuit fermé

- Réaliser la pile décrite (doc. 4) et en faire un schéma détaillé.
- Donner la valeur de l'intensité du courant I .
- Sur le schéma, à l'extérieur de la pile, flécher le sens du courant électrique ainsi que le sens de déplacement des électrons.
- En déduire les demi-équations se produisant sur chaque électrode, les écrire dans le sens dans lequel elles se produisent effectivement (gain ou perte d'électrons).
- Écrire l'équation bilan d'oxydoréduction.
- Comment les masses de chaque électrode vont-elles évoluer ? Justifier la réponse.
- Retirer le pont salin. Qu'observe-t-on ? À quoi est-ce dû ? Quel est le double rôle du pont salin ?

- Sur le schéma, faire apparaître le mouvement de tous les porteurs de charge (électron ou ion), à l'intérieur et à l'extérieur de la pile.

CONCLUSION

- D'autres piles sont-elles possibles ?
- Réaliser une pile cuivre-plomb et mesurer sa tension à vide.
- Déterminer les pôles + et - de cette nouvelle pile.
- La tension à vide dépend-elle des couples oxydant-réducteur choisis pour réaliser les demi-piles ?
- Réaliser une pile zinc-plomb et mesurer sa tension à vide.
- Déterminer les pôles + et - de cette nouvelle pile.
- La polarité (pôle + ou pôle -) d'une demi-pile est-elle toujours la même ? Justifier la réponse.

Je réussis si...

- Je sais réaliser une pile et la schématiser.
- Je sais mesurer la tension à vide et repérer la polarité des électrodes.
- Je sais identifier la transformation mise en jeu et interpréter le rôle du pont salin.

1 Équilibre chimique

► Transformations totales et non totales

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



Si l'un des réactifs A ou B est totalement consommé à l'état final, alors c'est le **réactif limitant**. L'avancement de la réaction est alors maximal, on l'écrit x_{\max} , la transformation est dite **totale**.

Mais dans de nombreux cas, à l'état final, il y a présence à la fois des réactifs et des produits. L'avancement final x_f est inférieur à l'avancement maximal x_{\max} , la transformation est dite **non totale**.

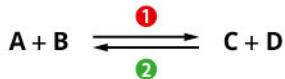
Le **taux d'avancement final** τ mesure la fraction du réactif limitant qui a réellement réagi :

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

← avancement final (en mol)
← avancement maximal (en mol)

► État d'équilibre dynamique

Dans une transformation non totale, la **réaction directe** ① (entre les réactifs A et B) est en partie compensée par la **réaction opposée** ② (entre les produits C et D).



Au niveau microscopique, la vitesse volumique v_1 de disparition de A et B est initialement plus élevée que la vitesse volumique v_2 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_1 diminue et v_2 augmente. Les vitesses v_1 et v_2 finissent par devenir égales (FIG. 1).

Quand les réactions opposées se compensent exactement, on dit que le système est dans un **état d'équilibre dynamique**. Les quantités des réactifs et des produits n'évoluent plus, mais les deux réactions opposées continuent de se produire (FIG. 2).

► Quotient de réaction et constante d'équilibre

À chaque réaction chimique d'équation : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ (a, b, c et d étant les nombres stœchiométriques), on associe un **quotient de réaction** Q_r défini par :

$$(sans unité) \rightarrow Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

concentrations en quantité de matière (en mol · L⁻¹)

Si A, B, C ou D est un solvant, un gaz non dissous ou un solide, sa concentration n'est pas définie, elle est remplacée par le nombre 1 dans l'expression du quotient de réaction Q_r .

EXEMPLES

- $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, on a : $Q_r = [\text{Na}^+(\text{aq})] \cdot [\text{Cl}^-(\text{aq})]$.
- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- on a : $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})]}$.

RAPPEL

L'avancement x d'une réaction chimique est la quantité (en mol) d'un réactif, dont le nombre stœchiométrique est 1, qui a réagi à un moment donné.



Avant d'atteindre l'équilibre



Dans l'état d'équilibre

FIG. 1 Évolution des vitesses volumiques :
- de disparition des réactifs A et B ;
- de disparition des produits C et D.



FIG. 2 Ce pont qui relie deux îles illustre bien l'état d'équilibre dynamique. Si les trafics sont identiques dans les deux sens, des véhicules changent d'îles en permanence, mais leur nombre sur chaque île reste constant.

■ 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.

La valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition initiale du système chimique. On le note $K(T)$ et on l'appelle **constante d'équilibre** :

$$(sans \ unité) \rightarrow K(T) = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

concentrations en
quantité de matière
à l'état final
(en mol · L⁻¹)

■ La constante d'équilibre $K(T)$, associée à l'équation de la réaction, ne dépend que de la température (FIG. 3).

► Critère d'évolution d'un système chimique

■ À l'**état initial**, on mélange A et B, et éventuellement C et D avec des concentrations quelconques. Le quotient de réaction s'écrit alors :

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

- Si $Q_{r,i} < K(T)$, alors le système chimique évolue dans le sens d'une augmentation de Q_r . Ainsi, [C] et [D] augmentent et [A] et [B] diminuent : la réaction évolue dans le **sens direct**.

- Si $Q_{r,i} > K(T)$, alors le système chimique évolue dans le sens d'une diminution de Q_r . La réaction évolue dans le **sens opposé**.

L'évolution s'arrête lorsque Q_r devient égal à $K(T)$ (FIG. 4).

- Si $Q_{r,i} = K(T)$, alors le système chimique est déjà à l'équilibre.

T	10 °C	30 °C	80 °C
K(T)	31,2	37,2	51,3

FIG. 3 Valeurs de la constante d'équilibre $K(T)$ en fonction de la température T associée à la transformation : $\text{KCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

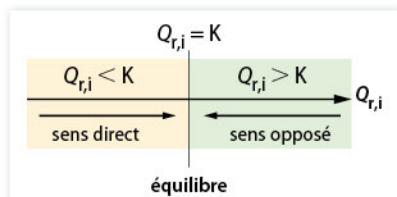


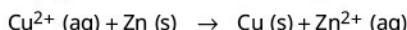
FIG. 4 Évolution d'un système chimique selon la valeur du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

2 Les piles

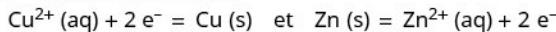
■ Certaines transformations spontanées peuvent être modélisées par des **réactions d'oxydoréduction**.

EXEMPLE

Si l'on met en présence de la poudre de zinc Zn(s) et une solution contenant des ions cuivre Cu^{2+} (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 :



► Constitution d'une pile

Dans une pile, on sépare les réactifs.

Une **pile** est constituée de deux **demi-piles**, reliées par un **pont salin** (papier imprégné d'une solution ionique) ou une membrane laissant passer les ions.

Chaque 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** (FIG. 5).

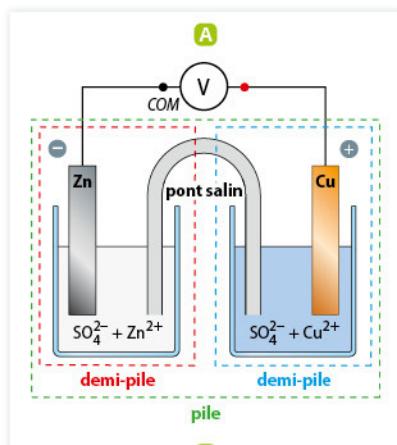


FIG. 5 Une pile cuivre-zinc.

A Schématisation.

B Réalisation au laboratoire.

Dans le tableau périodique, les métaux du bloc s (première colonne) perdent facilement l'unique électron de leur couche de valence. Ce sont des réducteurs parfois impliqués dans la constitution des piles.

La tension à vide de la pile, toujours positive, est la tension entre les deux électrodes lorsqu'aucun courant ne circule. Elle dépend du couple oxydant-réducteur, de la concentration des solutions et de la température (FIG. 6).

Fonctionnement d'une pile

Lorsque l'on branche un récepteur aux bornes de la pile (résistance, lampe, moteur...), la pile fonctionne. Une transformation se produit pour laquelle on définit un quotient de réaction Q_r et une constante d'équilibre $K(T)$. Tant que $Q_r < K(T)$, la réaction évolue dans le sens direct, Q_r tend vers $K(T)$, des électrons sont échangés spontanément entre les réactifs, un courant électrique circule dans le circuit. Il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Une pile est un système chimique hors équilibre. Lorsque $Q_r = K(T)$, la réaction est terminée, la pile est usée.

La pile peut être usée aussi si le réactif limitant est totalement consommé avant que Q_r n'atteigne $K(T)$.

Mouvement des porteurs de charge électrique

À l'extérieur de la pile, un courant électrique circule de la borne positive vers la borne négative. Des électrons circulent dans le sens opposé.

À la borne négative, le réducteur cède des électrons qui transitent par les fils de connexion. Ces électrons sont récupérés à la borne positive par l'oxydant, qui est alors réduit (FIG. 7).

À l'intérieur de la pile, le pont salin permet de fermer le circuit électrique et assure la neutralité des solutions.

EXEMPLE

Dans la pile de la figure 7, le pont salin contient des ions positifs NH_4^+ (aq) et des ions négatifs NO_3^- (aq) qui peuvent se déplacer librement.

Les ions NH_4^+ se déplacent vers la solution de sulfate cuivre pour compenser la perte d'ions positifs Cu^{2+} . Les ions NO_3^- se déplacent vers la solution de sulfate de zinc pour compenser la formation d'ions positifs Zn^{2+} .

Capacité électrique d'une pile

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.

EXEMPLE

Une pile cuivre-zinc contient 0,20 mol de zinc. On suppose que c'est le réactif limitant. La transformation d'un atome de zinc en un ion Zn^{2+} (aq) libère 2 électrons selon la demi-équation : $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Lorsque tous les ions zinc ont réagi, la quantité de matière d'électrons ayant circulé est $n(\text{e}^-) = 2 \times 0,20 = 0,40$ mol. La capacité électrique de la pile est :

$$q_{\max} = n(\text{e}^-) \cdot N_A \cdot e = 0,40 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 3,86 \times 10^4 \text{ C}$$

La capacité électrique d'une pile (FIG. 8) est parfois indiquée en millampère · heure (symbole : mA · h), avec la conversion suivante :

$$1\text{ A} \cdot \text{h} = 3,6 \times 10^3 \text{ C} \text{ donc } 1\text{ mA} \cdot \text{h} = 3,6 \text{ C.}$$

Pile	Concentration des ions (en mol · L ⁻¹)	Tension à vide (en V)
cuivre - zinc	Cu^{2+} (aq) 10 ⁻¹	1,06 à 0 °C
	Zn^{2+} (aq) 10 ⁻¹	1,10 à 25 °C
cuivre - zinc	Cu^{2+} (aq) 10 ⁻¹	1,16 à 25 °C
	Zn^{2+} (aq) 10 ⁻³	
argent - cuivre	Ag^+ (aq) 10 ⁻¹	0,46 à 25 °C
	Cu^{2+} (aq) 10 ⁻¹	

FIG. 6 Différentes valeurs de tension à vide.

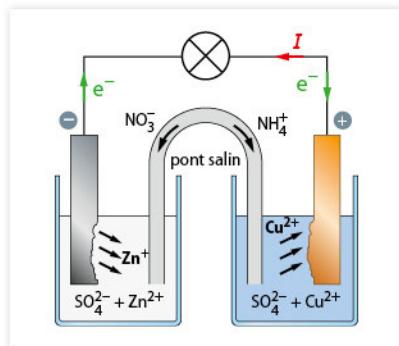
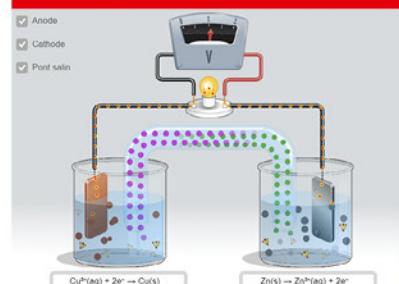


FIG. 7 Mouvement des porteurs de charges dans la pile cuivre-zinc avec un pont salin contenant NO_3^- (aq), NH_4^+ (aq).

BONUS

Mouvement des porteurs de charge



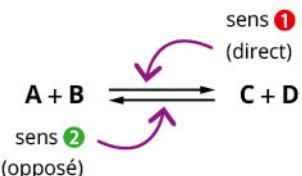
Cette animation décrit le fonctionnement d'une pile.



FIG. 8 Une pile de tension à vide 1,5 V. Plus la capacité électrique est grande, plus la pile peut fournir d'énergie électrique.

1 Transformations non totales

Certaines réactions chimiques ne sont **pas totales** car elles se produisent dans les deux sens.



Lorsque la transformation cesse, tous les réactifs et tous les produits sont encore présents. Le système est dans un **état d'équilibre dynamique**: les concentrations des espèces chimiques A, B, C et D n'évoluent plus, mais les réactions ① et ② continuent de se produire.

Le **taux d'avancement final** τ mesure la fraction du réactif limitant qui a réagi lorsque la transformation cesse.

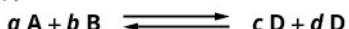
Si $\tau < 1$, la réaction est non totale. (sans unité)

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

avancement final (en mol)
avancement maximal (en mol)

2 Quotient de réaction et constante d'équilibre

En solution aqueuse, à chaque réaction chimique d'équation :



on associe un **quotient de réaction** Q_r défini par :

$$(sans unité) \rightarrow Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

concentrations en quantité de matière (en mol · L⁻¹)

À l'état d'équilibre dynamique, le quotient de réaction Q_r s'appelle **constante d'équilibre** $K(T)$.

$$(sans unité) \rightarrow K(T) = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

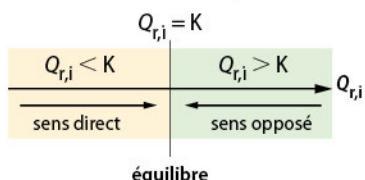
concentrations en quantité de matière à l'état final (en mol · L⁻¹)

$K(T)$ ne dépend que de la température et pas de la composition initiale du système.

3 Prévoir le sens d'évolution

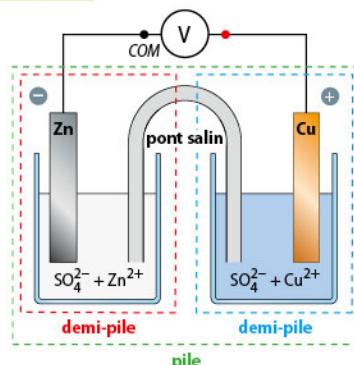
Au cours d'une transformation chimique, les concentrations des réactifs et des produits évoluent. La valeur de Q_r évolue jusqu'à atteindre $K(T)$.

En comparant les valeurs de $Q_{r,i}$ et de $K(T)$, on peut prévoir le sens d'évolution du système.



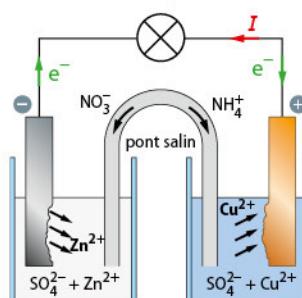
4 Les piles

Dans une pile, les réactifs d'une réaction d'oxydoréduction sont **séparés dans deux demi-piles**, reliées par un **pont salin**.



Le pont salin ferme le circuit électrique et assure l'électroneutralité des solutions aqueuses.

Une pile est un système chimique **hors équilibre**. Lorsque la pile fonctionne, Q_r tend vers $K(T)$. Des électrons sont échangés spontanément entre les réactifs, un courant électrique circule dans le circuit.



Lorsque $Q_r = K(T)$ ou si le réactif limitant est totalement consommé, la pile est usée.

La **capacité électrique** q_{\max} d'une pile, en coulomb (C), représente la valeur absolue de la charge électrique de l'ensemble des électrons ayant circulé à l'extérieur de la pile pendant son fonctionnement. On la détermine à partir de la **quantité initiale** du réactif limitant.

EXERCICES

Vérifier l'essentiel

EN AUTONOMIE

Pour chaque question, choisir la ou les bonnes réponses. ➔ **SOLUTIONS EN PAGE 593**



1 Transformations non totales

	A	B	C
1 Le taux d'avancement final d'une transformation est $\tau = 0,20$:	la transformation n'est pas totale.	20 % des réactifs ont réagi.	20 % du réactif limitant ont réagi.
2 Lorsque l'état d'équilibre dynamique est atteint :	il reste 50 % des réactifs et 50 % des produits.	tout s'arrête, il n'y a plus de transformation chimique.	les deux réactions opposées se poursuivent à vitesses égales.

2 Quotient de réaction et constante d'équilibre

	A	B	C
3 Pour la réaction d'équation : $A + 2B \rightleftharpoons C + 2D$ Q _r s'écrit :	$Q_r = \frac{[A] \cdot [B]^2}{[C] \cdot [D]^2}$	$Q_r = \frac{[C] \cdot [D]^2}{[A] \cdot [B]^2}$	$Q_r = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$
4 La constante d'équilibre K(T) :	dépend de la température.	dépend des concentrations initiales.	évolue au cours de la transformation.

3 Prévoir le sens d'évolution

	A	B	C
5 Un système chimique évolue dans le sens direct si :	$Q_r < K(T)$	$Q_r = 1$	$Q_r > K(T)$
6 Un système est dans l'état d'équilibre dynamique si :	$Q_r = 1$	$Q_r = K(T)$	$K(T) = 1$

4 Les piles

	A	B	C
7 Dans une pile, on sépare les réactifs :	pour que la réaction chimique puisse se produire.	pour forcer les électrons à passer dans des fils.	pour accélérer la réaction chimique.
8 Une pile en fonctionnement :	transforme l'énergie chimique en énergie électrique.	est un système chimique hors équilibre.	transforme l'énergie électrique en lumière.
9 Le pont salin sert à :	augmenter la capacité d'une pile.	assurer la neutralité des solutions.	fermer le circuit électrique.
10 $Zn(s) = Zn^{2+} (aq) + 2 e^-$	est une équation d'oxydoréduction	peut se produire à la borne + d'une pile.	peut se produire dans une demi-pile.
11 La tension à vide :	est égale à la capacité d'une pile.	dépend de la température et des concentrations des solutions.	dépend de la nature des couples oxydant-réducteur.
12 Au cours du fonctionnement d'une pile :	la masse de tous les métaux augmente.	la masse de tous les métaux diminue.	la masse d'un métal augmente et celle de l'autre métal diminue.

Acquérir les bases

1 Transformations non totales

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du BAC

- Savoir décrire l'état d'équilibre dynamique.
- 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.
- Savoir déterminer le taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final.

→ Acquérir les bases : 13 17 → S'entraîner : 28

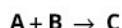
13 Transformations totales ou non totales ?

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

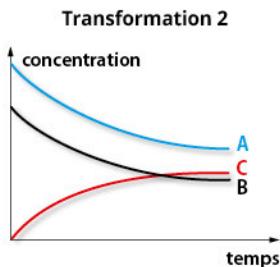
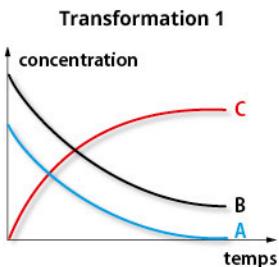
- On utilise une double-flèche dans l'écriture de l'équation chimique.
- Un des réactifs a totalement disparu à la fin.
- À l'état final, il y a coexistence des réactifs et des produits.
- Le taux d'avancement final est $\tau = 72\%$.
- Les réactifs réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent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

14 Étude graphique

On considère une transformation dont l'équation de réaction est :

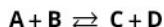


On donne les représentations graphiques de l'évolution des concentrations en quantité de matière des réactifs et des produits, au cours de deux transformations différentes. Sont-elles totales ou non totales ? Justifier la réponse.



15 Différents états finaux possibles

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.

16 Tableau d'avancement

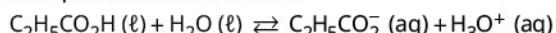
Voici le tableau d'avancement d'une réaction :

Réaction	A	+	2 B	\rightleftharpoons	3 C	+	D
État du système	Quantité de matière (en mol)						
initial	4				5		0
intermédiaire					8		2
final			1				
maximal					4		

- Recopier le tableau et compléter les cases vides.
- D'après ce tableau, quelles sont les valeurs de l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{\max} de cette réaction ?
- En déduire le taux d'avancement final.
- Tous les réactifs et tous les produits sont-ils présents à l'état final ?
- Cette transformation est-elle totale ? Justifier la réponse.

17 L'acide propanoïque

On verse 0,15 mol d'acide propanoïque $C_2H_5CO_2H$ dans une très grande quantité d'eau, il se produit une transformation dont l'équation de réaction est :



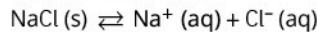
Lorsque l'on atteint l'état d'équilibre, on mesure la quantité d'ions oxonium présents dans la solution.

On trouve : $n(H_3O^+)_f = 1,26 \times 10^{-3}$ mol.

- Établir le tableau d'avancement de cette réaction.
- Calculer les valeurs de l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{\max} de cette réaction.
- En déduire le taux d'avancement final.
- Tous les réactifs et tous les produits sont-ils présents à l'état final ?
- Cette transformation est-elle totale ? Justifier la réponse.

18 Dissolution du sel de cuisine

Le chlorure de sodium, ou sel de cuisine, se dissout dans l'eau selon la réaction d'équation :



Dans une première casserole, on verse 50 g de sel et on ajoute de l'eau jusqu'à la graduation 1,0 L tout en remuant. La totalité du sel est dissout.

Dans une seconde casserole, on verse 400 g de sel et on ajoute de l'eau jusqu'à la graduation 1,0 L tout en remuant. À la fin, il reste 64 g de sel non dissout.

- Établir les tableaux d'avancement des deux systèmes chimiques décrits ci-dessus.
- Dans les deux cas, calculer les valeurs de l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{\max} . En déduire la valeur du taux d'avancement final.
- Dans ces deux systèmes, les transformations sont-elles totales ?

Données : masses molaires atomiques

$M_{Na} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

EXERCICES

2 Quotient de réaction et constante d'équilibre

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du **BAC**

- Savoir écrire le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre $K(T)$.
- Savoir déterminer si un système est à l'équilibre.

→ Acquérir les bases : 19 21 → S'entraîner : 28

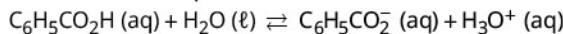
19 Quotients de réactions

Pour chacun des équilibres chimiques ci-dessous, donner l'expression du quotient de réaction.

- $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$
- $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- $3\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Al}(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Al}^{3+}(\text{aq})$
- $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

20 Calcul d'une constante d'équilibre

L'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ (aq) réagit sur l'eau H_2O (ℓ) selon la réaction d'équation :



On donne la composition du système, à l'état initial et à l'état final pour un volume $V = 2,0\text{ L}$.

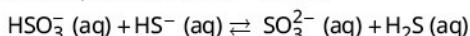
État initial	État final
$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_i = 0,30\text{ mol}$	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-\text{)}_f = 0,294\text{ mol}$
$n(\text{H}_2\text{O})_i$ en excès (solvant)	$n(\text{H}_2\text{O})_f$: en excès (solvant)
$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)_i = 0\text{ mol}$	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)_f = 0,0061\text{ mol}$
$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = 0\text{ mol}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = 0,0061\text{ mol}$

1. Donner l'expression du quotient de réaction $Q_{r,i}$ à l'état initial, et calculer sa valeur.

2. Donner l'expression de la constante d'équilibre $K(T)$ et calculer sa valeur.

21 Système à l'équilibre

On considère la réaction d'équation suivante dont la constante d'équilibre est $K(T) = 0,630$:



Dans le tableau ci-dessous, on donne les concentrations en quantité de matière de réactifs et de produits pour trois systèmes chimiques.

	$[\text{HSO}_3^-]$ (en mol · L ⁻¹)	$[\text{HS}^-]$ (en mol · L ⁻¹)	$[\text{SO}_3^{2-}]$ (en mol · L ⁻¹)	$[\text{H}_2\text{S}]$ (en mol · L ⁻¹)
1	0,300	0,300	0,300	0,300
2	0,379	0,223	0,177	0,301
3	0,326	0,245	0,120	0,120

1. Pour chaque système, calculer la valeur du quotient de réaction Q_r .

2. Certains systèmes sont-ils à l'équilibre ?

3 Prévoir le sens d'évolution

EN AUTONOMIE

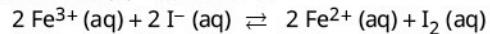
Ce qu'on attend de moi le jour du **BAC**

- Prévoir le sens d'évolution d'une réaction en comparant Q_r et $K(T)$.

→ Acquérir les bases : 22 → S'entraîner : 26

22 Prévoir le sens d'évolution

Les ions fer Fe^{3+} (aq) réagissent avec les ions iodure I^- (aq) selon la réaction d'équation ci-dessous et dont la constante d'équilibre est $K(T) = 5,0 \times 10^4$:



Dans ce tableau, on donne les concentrations en quantité de matière de réactifs et de produits pour trois systèmes chimiques.

	$[\text{Fe}^{3+}]$ (en mol · L ⁻¹)	$[\text{I}^-]$ (en mol · L ⁻¹)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (en mol · L ⁻¹)	$[\text{I}_2]$ (en mol · L ⁻¹)
1	$4,1 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-3}$
2	$9,2 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$
3	0,040	0,025	0,18	0,11

1. Donner l'expression de la constante d'équilibre $K(T)$.

2. Prévoir le sens d'évolution spontanée de chaque système.

23 Un beau mélange



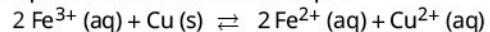
Les ions cuivre Cu^{2+} (aq) colorent en bleu les solutions qui les contiennent.

Dans un bêcher, on introduit 0,010 mol d'ions Cu^{2+} (aq), 0,015 mol d'ions Fe^{2+} (aq), 0,030 mol d'ions Fe^{3+} (aq) et quelques copeaux de cuivre solide Cu (s).

Le volume de la solution obtenue est $V = 200\text{ mL}$.

Après quelques minutes, on observe que la coloration bleue de la solution devient plus intense.

Voici l'équation de la réaction chimique :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est :

$$K(T) = 3,8 \times 10^{40}$$

1. Donner l'expression du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et calculer sa valeur.

2. La valeur calculée de $Q_{r,i}$ est-elle cohérente avec l'observation expérimentale ?

4 Les piles

EN AUTONOMIE

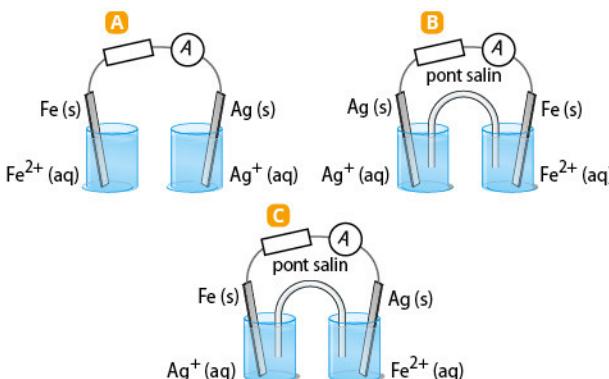
Ce qu'on attend de moi le jour du BAC

- Savoir justifier la stratégie de séparation des réactifs et l'utilisation d'un pont salin.
- Savoir modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile.
- Savoir déterminer la capacité d'une pile.

→ Acquérir les bases : 24 26 → S'entraîner : 30

24 Schéma d'une pile

On veut réaliser une pile fer-argent constituée de deux demi-piles contenant chacune un couple oxydant-réducteur : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$ pour l'une et $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$ pour l'autre.



Parmi les schémas ci-dessus, indiquer celui qui est correct et expliquer pourquoi les autres ne le sont pas.

25 Réaction spontanée

Lorsque l'on plonge une lame de plomb $\text{Pb}(\text{s})$ dans une solution aqueuse contenant des ions argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$, il se forme un dépôt d'argent $\text{Ag}(\text{s})$ sur la partie immergée de la lame.

Lorsque l'on plonge un fil d'argent $\text{Ag}(\text{s})$ dans une solution contenant des ions plomb $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, rien ne se produit.

1. Déduire des observations précédentes l'équation de la réaction spontanée qui peut se produire entre les couples $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$.
2. Schématiser la pile constituée de ces deux couples oxydant-réducteur sachant qu'à ses bornes sont branchés un conducteur ohmique et un ampèremètre en série.

3. Déduire de la réponse à la question 1 les demi-équations se produisant aux électrodes.

4. Représenter sur le schéma précédent le sens de circulation des électrons à l'extérieur de la pile, le sens du courant, la borne + et la borne -.

26 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.

27 Pile et sueur

Des chercheurs du CNRS ont breveté cette biopile à combustible, étirable et flexible, collée ici à l'arrière du bras. Elle utilise le dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ de l'air et l'acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq})$ contenu dans la transpiration pour produire de l'électricité et alimenter une DEL (diode électroluminescente) fixée ici sur l'avant-bras. Peut-être, un jour, serait-on capable de l'améliorer pour alimenter des dispositifs portables plus importants, comme un smartphone par exemple ?

Données : couples oxydant-réducteur :

- $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq}) / \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq})$.

Écrire les demi-équations aux électrodes et en déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans la pile en fonctionnement.

Faire le point avant d'aller plus loin

Pour vérifier ses connaissances, répondre aux questions suivantes (sans regarder le cours !)

PRÉPA BAC

Énoncer le critère d'évolution spontanée d'un système.

Définir le taux d'avancement final d'une réaction.

Définir la constante d'équilibre $K(T)$ d'un système chimique.

Définir la capacité d'une pile.

Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r à l'équilibre associé à cette réaction chimique : $\text{A}(\text{aq}) + 2 \text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{D}(\text{aq})$

Expliquer le modèle de l'équilibre dynamique d'un système chimique.

Schématiser une pile.

Expliquer le fonctionnement d'une pile.

Retrouver ces questions en version numérique

Exercice résolu EN AUTONOMIE

28 Suivi d'une réaction

Au laboratoire, par chauffage à reflux dans un ballon, on réalise la synthèse de l'éthanoate de benzyle $C_9H_{10}O_2(l)$ que l'on notera **E**, par réaction entre 0,10 mol d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2(l)$ et 0,10 mol d'alcool benzylque $C_7H_8O(l)$ selon la réaction de constante d'équilibre $K(T) = 4,0$ à 25 °C et d'équation :



Pendant la synthèse, le volume de liquide à l'intérieur du ballon reste identique. À l'instant $t_1 = 10$ min après le début du chauffage, on réalise un titrage de l'acide restant, on obtient : $n_{\text{acide}} = 0,070 \text{ mol}$.

- Établir le tableau d'avancement de la réaction et calculer les quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentes à l'instants t_1 .
- Exprimer le quotient de réaction Q_r et calculer sa valeur à cet instant t_1 .
- L'état d'équilibre dynamique est-il atteint ?
- À l'instant $t_2 = 1$ h, on a atteint l'état d'équilibre dynamique (état final). On mesure la quantité d'acide restant : $n_{\text{acide}} = 0,033 \text{ mol}$. Calculer le taux d'avancement final τ . La transformation est-elle totale ?



L'arôme de jasmin contient l'éthanoate de benzyle.

LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Les quantités initiales des réactifs et la constante d'équilibre sont données.
- Cette donnée concerne l'état final de la transformation.

EXEMPLE DE RÉDACTION

1. Équation	$C_2H_4O_2(l)$	$+ C_7H_8O(l) \rightleftharpoons C_9H_{10}O_2(l) + H_2O(l)$	
État du système	n_{acide}	n_{alcool}	n_E
initial	0,10	0,10	0
intermédiaire	$0,10 - x$	$0,10 - x$	x
final	$0,10 - x_f$	$0,10 - x_f$	x_f
maximal	$0,10 - x_{\text{max}}$	$0,10 - x_{\text{max}}$	x_{max}

À $t_1 = 10$ min (état intermédiaire), on a : $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,10 - x(t_1) = 0,070 \text{ mol}$, donc $x(t_1) = 0,030 \text{ mol}$ et $n_E = n_{\text{eau}} = x(t_1) = 0,030 \text{ mol}$.

$$2. Q_r = \frac{[E] \cdot [eau]}{[\text{acide}] \cdot [\text{alcool}]} = \frac{\frac{n_E}{V} \cdot \frac{n_{\text{eau}}}{V}}{\frac{n_{\text{acide}}}{V} \cdot \frac{n_{\text{alcool}}}{V}}, \text{ après simplification par } V, \text{ on a :}$$

$$Q_r = \frac{n_E \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}} = \frac{0,030 \times 0,030}{0,070 \times 0,070} \text{ soit } Q_r = 0,18.$$

3. $Q_r < K(T)$, donc le système évolue dans le sens direct.

4. À $t_2 = 1$ h, on a : $n_{\text{acide}} = 0,10 - x_f = 0,033 \text{ mol}$ donc $x_f = 0,067 \text{ mol}$.

À l'état maximal, $0,10 - x_{\text{max}} = 0$, donc $x_{\text{max}} = 0,10 \text{ mol}$.

$$\text{On calcule } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,067}{0,10} \text{ soit } \tau = 0,67 = 67\% \text{ (transformation non totale).}$$

QUELQUES CONSEILS

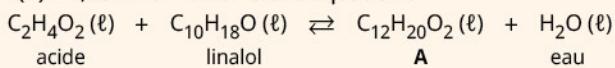
- Attention, ici l'eau n'est pas le solvant car les réactifs sont utilisés purs et non pas en solution aqueuse. L'eau est donc un produit de la réaction.
- Comparer Q_r et $K(T)$ et utiliser le critère d'évolution spontanée.
- Exploiter le tableau d'avancement pour calculer les valeurs de x_f et x_{max} .

EXERCICE SIMILAIRE

29 L'arôme de lavande

On réalise la synthèse d'une molécule à l'odeur de lavande : l'acétate de linalyle $C_{12}H_{20}O_2(l)$ que l'on notera **A**.

La synthèse est réalisée à partir d'un mélange équimolaire de 1,00 mol d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2(l)$ et de linalol $C_{10}H_{18}O(l)$ selon la réaction de constante d'équilibre $K(T) = 1,23 \times 10^{-2}$ à 25 °C et d'équation :



Pendant la synthèse, le volume reste constant.

À l'instant $t_1 = 30$ min, on mesure la quantité d'acétate de linalyle présente dans le ballon : $n_A = 2,35 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

À l'instant $t_2 = 2$ jours, on atteint l'état d'équilibre dynamique, la quantité d'acétate de linalyle présente dans le ballon est $n_A = 9,87 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

- Reprendre les questions 1 à 4 de l'exercice 28.

Exercice résolu

EN AUTONOMIE

30 Réalisation d'une pile d'étude

On branche en série un ampèremètre, un conducteur ohmique et une pile argent-nickel contenant les couples oxydant-réducteur $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}$ et $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni(s)}$. La borne COM de l'ampèremètre est branchée sur l'électrode de nickel. Lorsque la pile fonctionne, on constate que la masse de l'électrode d'argent augmente alors que celle de l'électrode de nickel diminue.

Données :

- Masse molaire atomique : $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Faire un schéma de la pile reliée au circuit extérieur.
- À partir des observations citées dans l'énoncé :
 - écrire les demi-équations se produisant aux électrodes ;
 - écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui en résulte ;
 - indiquer le sens de déplacement des électrons à l'extérieur de la pile ;
 - indiquer le sens du courant ainsi que les bornes + et - des électrodes.
- Le réactif limitant le fonctionnement de cette pile est la lame de nickel dont la partie immergée a une masse $m = 10,0 \text{ g}$. Calculer la capacité q_{\max} de cette pile.



LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Chaque demi-pile est constituée par un couple oxydant-réducteur.
- Ces observations expérimentales permettent d'interpréter le fonctionnement de la pile.

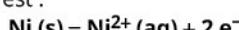
EXEMPLE DE RÉACTION

- Schéma de la pile :

2. a. *Observation 1* : la masse de l'électrode d'argent augmente, donc la demi-équation 1 est :



Observation 2 : la masse de l'électrode de nickel diminue, donc la demi-équation 2 est :



b. Pour égaliser le nombre d'électrons échangés, on multiplie par 2 la demi-équation 1. On obtient l'équation de la réaction d'oxydoréduction :



c. D'après les demi-équations, des électrons sont produits du côté de l'électrode de nickel et consommés du côté de l'électrode d'argent.

À l'extérieur de la pile, les électrons se déplacent donc de l'électrode de nickel vers l'électrode d'argent.

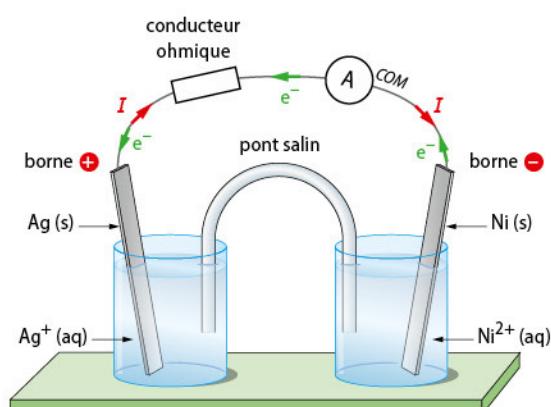
d. Le courant I circule dans le sens opposé, de l'argent (donc borne +) vers le nickel (donc borne -).

- Au cours du fonctionnement de la pile, la quantité de nickel consommée est :

$$n_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} = \frac{10,0}{58,7} \text{ soit } n_{\text{Ni}} = 0,170 \text{ mol.}$$

Chaque atome de nickel libère 2 électrons, la capacité de la pile est donc :

$$q_{\max} = 2 \times n_{\text{Ni}} \times N_A \times e = 2 \times 0,170 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19}; q_{\max} = 3,3 \times 10^4 \text{ C.}$$



QUELQUES CONSEILS

- Faire un grand schéma et ne pas oublier de dessiner le pont salin.
- À partir des observations, déduire le sens dans lequel les demi-équations se produisent aux électrodes.

Se rappeler que le nombre d'électrons gagnés ou perdus doit être le même sur chaque électrode.

EXERCICE SIMILAIRE

31 Fonctionnement d'une pile

On branche en série un ampèremètre, un conducteur ohmique et une pile aluminium-nickel contenant les couples oxydant-réducteur $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al(s)}$ et $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni(s)}$. La borne COM de l'ampèremètre est branchée sur l'électrode d'aluminium. Lorsque la pile fonctionne, on constate que la masse de l'électrode de nickel augmente alors que celle de l'électrode d'aluminium diminue.

Données :

- Masse molaire atomique : $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Reprendre les questions 1 à 3 de l'exercice 30, sachant que l'aluminium est le réactif limitant avec $m = 15,0 \text{ g}$.

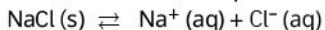
S'entraîner pour maîtriser

SAVOIR RÉDIGER

32 Proposer une correction de la solution donnée par un élève à l'énoncé.

Énoncé

Le sel de cuisine, ou chlorure de sodium à l'état solide (s), se dissout facilement dans l'eau en formant des ions selon la réaction de dissolution d'équation :



Mais il a une solubilité maximale. Si on en met trop, il ne se dissout plus et reste solide au fond de l'eau. On pourrait alors penser que plus rien ne se passe puisque, même en remuant fortement, le sel ne se dissout plus.

En réalité, on a atteint un état d'équilibre dynamique : du solide continue de se dissoudre et des ions reforment du solide, mais ces deux processus opposés se produisent à la même vitesse.

Donnée : la constante d'équilibre à 25 °C de la réaction étudiée est $K(T) = 32,98$.

Pour étudier cet équilibre, des élèves récupèrent de l'eau de mer que l'on assimilera à une solution aqueuse contenant uniquement des ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$, à la même concentration $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans un bêcher, ils versent 15 g de sel (c'est-à-dire $0,26 \text{ mol}$) et complètent avec de l'eau de mer pour obtenir un volume $V = 100 \text{ mL}$.

1. Pourquoi l'état d'équilibre est-il qualifié de dynamique ?
2. Donner l'expression du quotient de réaction du système et calculer sa valeur.
3. Le système constitué par les élèves est-il à l'équilibre ? Comment va évoluer la quantité de sel solide ?

Solution proposée par un élève

1. L'état d'équilibre est qualifié de dynamique car on remue fortement la solution.) **Revoir la définition d'un équilibre dynamique**

2. $Q_r = \frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]} = \frac{0,50^2}{\left(\frac{0,26}{0,100} \right)} = 0,096$) **Attention : NaCl est un solide**

3. Dans notre système, on a : $0,096 < 32,98$ donc $Q_r < K(T)$, le système n'est pas à l'équilibre.

D'après le critère d'évolution spontanée, il va évoluer dans le sens opposé, c'est-à-dire dans le sens de la formation du solide $\text{NaCl}(\text{s})$.

) **Le critère d'évolution spontanée est mal utilisé**

33 Two different balances*



1. Match the photos above with the corresponding expressions *dynamic balance* or *static balance* ?

2. What is the main difference between these two types of balances ?

* *balance* veut dire équilibre.

La réaction est réalisée en utilisant pour : A 15,0 g d'acide éthanoïque et 12,0 g de propanol, on obtient 11,6 g d'éthanoate de propyle ; B 30,6 g d'anhydride éthanoïque et 9,0 g de propanol, on obtient 15,3 g d'éthanoate de propyle.

Pour chaque réaction, répondre aux questions 1 à 3.

Données : $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

JE VÉRIFIE QUE J'AI...

► tenu compte des quantités de réactif différentes dans A et B.

1. Établir le tableau d'avancement de la réaction.

2. Calculer les valeurs de l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{\max} de la réaction et en déduire la valeur du taux d'avancement final τ .

3. Le symbole de la double flèche \rightleftharpoons est-il correct ?

35 Conductivité du vinaigre

On peut considérer que le vinaigre blanc du commerce est une solution aqueuse d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration en quantité de matière $c = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Au cours d'un TP, 16 élèves mesurent la conductivité σ_{exp} (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) de ce vinaigre dilué 10 fois. Voici les résultats :

Nombre d'élèves	1	2	6	4	3
σ_{exp}	0,156	0,172	0,179	0,186	0,198



Données :

- Loi de Kohlrausch : $\sigma_{\text{solution}} = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$ avec $[X_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et λ_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

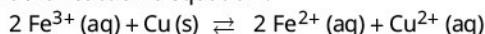
- À l'aide d'un tableur-grapheur, représenter l'histogramme de la variabilité des mesures (**FICHE MÉTHODE** p. 538).
- Dans le tableur, afficher la valeur moyenne $\overline{\sigma_{\text{exp}}}$ avec trois chiffres significatifs.
- Afficher ensuite l'écart-type s_σ et l'incertitude-type $u(\sigma_{\text{exp}})$, avec un seul chiffre significatif.
- Comment expliquer cette dispersion des résultats ? Semble-t-elle satisfaisante ?

Pour la suite, on admettra que la meilleure valeur de la conductivité à retenir est $\overline{\sigma_{\text{exp}}}$.

- Écrire l'équation de la réaction acide-base entre l'acide éthanoïque et l'eau.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction pour un litre de vinaigre dilué 10 fois.
- À l'aide de la loi de Kohlrausch, calculer la conductivité théorique σ_{th} d'une solution d'acide éthanoïque à $0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en supposant que la transformation chimique est totale. On considère que les seuls ions présents en solution sont CH_3CO_2^- (aq) et H_3O^+ (aq).
- La supposition précédente est-elle correcte ?
- Que peut-on dire du taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau ?
- Calculer les valeurs de l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{\max} . En déduire la valeur du taux d'avancement final. La réponse à la question 5 est-elle confirmée ?

36 Dosage et critère d'évolution spontanée

On cherche à vérifier le critère d'évolution spontanée dans le cas de la réaction d'équation :



La constante d'équilibre de la réaction est :

$K(T) = 3,8 \times 10^{40}$. On dispose de trois solutions S :

Solution	Composition et concentrations (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
S_1 : sulfate de cuivre	$[\text{Cu}^{2+} (\text{aq})] = 0,010$ $[\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})] = 0,010$
S_2 : sulfate de fer (II)	$[\text{Fe}^{2+} (\text{aq})] = 0,015$ $[\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})] = 0,015$
S_3 : sulfate de fer (III)	$[\text{Fe}^{3+} (\text{aq})] = 0,020$ $[\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})] = 0,030$

Dans un bêcher, on verse 25 mL de chacune des solutions et on ajoute une pointe de poudre de cuivre Cu (s) de sorte que le volume total soit égal à 75 mL (on néglige le volume du cuivre solide).

- Quels sont les couples oxydant-réducteur qui interviennent dans l'équation de la réaction ?
- Les ions SO_4^{2-} (aq) sont présents mais n'interviennent pas dans la réaction. Comment appelle-t-on ce type d'espèce chimique ?

3. Calculer, dans le mélange initial de volume 75 mL, les concentrations en quantité de matière de toutes les espèces ioniques de l'équation.

- Exprimer le quotient de réaction initial $Q_{\text{r},i}$ et calculer sa valeur.
- Lorsque l'équilibre est atteint, un dosage permet de déterminer la concentration finale des ions Fe^{2+} dans la solution. On obtient $[\text{Fe}^{2+}] = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cette valeur est-elle en accord avec le critère d'évolution spontanée ? Justifier la réponse.

JE VÉRIFIE QUE J'AI...

- tenu compte de la dilution des solutions initiales ;
- utilisé correctement le critère d'évolution spontanée.

37 La pile de Volta HISTOIRE DES SCIENCES

Alessandro Volta est connu pour être l'inventeur de la première pile électrique. Il la décrivait dans une lettre adressée à la Royal Society en 1800, en voici un résumé :



Alessandro Volta (1745-1827) et sa pile.

Je me fournis de quelques douzaines de petites plaques rondes de cuivre, ou mieux d'argent, et d'un nombre égal de plaques d'étain, ou mieux, de zinc, de la même grandeur. Je prépare, en outre, des rondelles de carton, de peau, ou de quelque autre matière spongieuse, capable d'imбирer et de retenir beaucoup d'eau, ou, ce qui est beaucoup mieux, d'eau salée.

Je pose horizontalement un des plateaux métalliques, par exemple un d'argent, et sur ce premier, j'en adapte un de zinc ; sur le second, je couche un des disques mouillés, puis un autre plateau d'argent, suivi d'un autre de zinc auquel je fais succéder encore un disque mouillé. Je continue ainsi de la même façon et toujours dans le même sens.

Si la colonne parvient à contenir environ vingt de ces étages, elle sera déjà capable de charger un condensateur au point de lui faire donner une étincelle.

1. Quel rôle les « disques mouillés » jouent-ils dans la pile de Volta ?

2. Justifier le texte souligné.

3. Quel fait expérimental cité dans le texte montre que le dispositif cède de l'énergie électrique ?

4. On donne les tensions à vide U de différentes piles.

étain-cuivre	zinc-cuivre	étain-argent	zinc-argent
0,48 V	1,1 V	0,94 V	1,6 V

Utiliser ces données pour justifier les deux premières phrases du texte.

5. Lorsque des piles sont associées en série, leurs tensions à vide s'ajoutent.

Si on réalisait la même association que Volta avec des piles zinc-argent, quelle serait la valeur de la tension à vide du générateur ainsi constitué ?

EXERCICES

38 Capacité d'une pile zinc-argent

On réalise une pile zinc-argent contenant les couples oxydant-réducteur Ag^+ (aq) / Ag (s) et Zn^{2+} (aq) / Zn (s).

Les demi-piles contiennent 100 mL de solutions ioniques de concentrations en quantité de matière d'ions métalliques identiques et égales à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La partie immergée des électrodes métalliques, dans l'état initial, a pour masse $m = 2,0 \text{ g}$.

Le pont salin est constitué d'une bande de papier imbibé d'une solution de nitrate de potassium (K^+ (aq), NO_3^- (aq)).

Lors du fonctionnement de la pile, l'ampèremètre indique que le courant électrique circule de l'électrode d'argent vers celle de zinc.

Données : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1. Schématiser la pile zinc-argent.

2. Écrire les demi-équations se produisant aux électrodes et en déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de fonctionnement de la pile.

3. La réaction précédente a pour constante d'équilibre $K(T) = 1,0 \times 10^{52}$. Le critère d'évolution spontanée est-il cohérent avec l'observation expérimentale ?

4. Les concentrations en quantité de matière d'ions métalliques dans chaque demi-pile varient-elles ? Si oui, comment ?

5. Comment est assurée l'électroneutralité de chaque solution au cours du fonctionnement de la pile ?

6. Établir un tableau d'avancement pour trouver le réactif limitant et la valeur de l'avancement maximal x_{\max} .

7. Calculer la capacité de la pile q_{\max} .

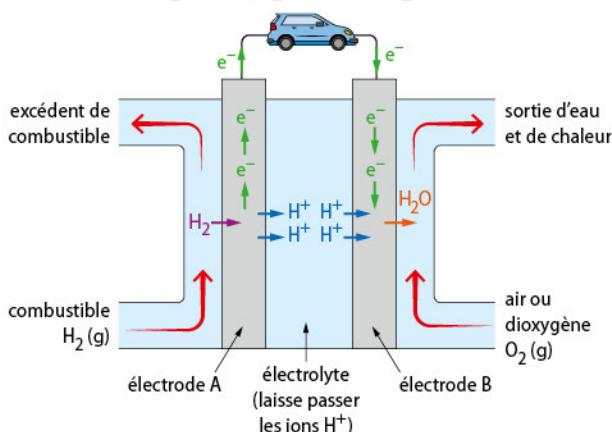
39 Capacité d'une pile à combustible

En utilisant massivement la combustion d'énergies fossiles, le secteur des transports représente environ 25 % des émissions mondiales de dioxyde de carbone CO_2 .

Certains véhicules, dits « zéro émission », utilisent une pile à combustible pour alimenter leur moteur électrique.

Elles utilisent du dihydrogène H_2 stocké dans un réservoir et le dioxygène O_2 de l'air. Si la production de dihydrogène se fait à partir d'énergies renouvelables, ces véhicules sont écologiques car ils ne rejettent que de l'eau par leur pot d'échappement.

L'équation de fonctionnement de la pile est :



Un fabricant de voiture indique qu'avec un réservoir de 5,0 kg de dihydrogène, sa pile à combustible a une capacité d'environ $1,3 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{h}$.

Données : • $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3,6 \times 10^3 \text{ C}$.

- Couples oxydant-réducteur : $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$; $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

DÉMARCHE EXPÉRTE

Vérifier l'indication du fabricant.

DÉMARCHE AVANCÉE

1. Calculer la quantité de matière de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ contenu dans le réservoir.
2. D'après le schéma et l'équation de fonctionnement de la pile, écrire les demi-équations se produisant aux électrodes A et B.
3. Vérifier l'indication du fabricant.

40 Pile bouton

On considère une pile bouton au lithium dans laquelle interviennent les couples $\text{Li}^+(\text{aq}) / \text{Li}(\text{s})$ et $\text{MnO}_2(\text{s}) / \text{MnO(OH)}(\text{s})$. L'électrode de lithium $\text{Li}(\text{s})$ constitue la borne – de cette pile.

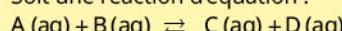
Données : $M_{\text{Li}} = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; $1 \text{ mA} \cdot \text{h} = 3,6 \text{ C}$.

1. Écrire les demi-équations électroniques intervenant dans cette pile, puis l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.
2. Calculer la masse minimale de lithium que doit contenir la pile de capacité 220 mA · h.

À L'ORAL

41 Critère d'évolution spontanée

Soit une réaction d'équation :



Préparer un exposé oral présentant le critère d'évolution spontanée.

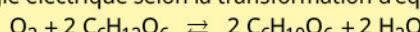
Ce court exposé devra pouvoir être réalisé sans note écrite.

Les mots-clés à utiliser

- direct
- opposé
- équilibre dynamique
- quotient de réaction
- constante d'équilibre

42 RETOUR SUR LA PAGE D'OUVERTURE

Mise au point par des chercheurs français de l'université de Grenoble, cette biopile expérimentale fonctionne, comme nos cellules en utilisant le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ et le dioxygène O_2 contenus dans le sang pour produire de l'énergie électrique selon la transformation d'équation :



À terme, on espère pouvoir l'implanter dans le corps humain pour alimenter un pacemaker par exemple, ce qui est nettement plus confortable qu'une pile « classique » (à remplacer au bout 8 ans) pour le patient.

Préparer un exposé oral expliquant pourquoi cette biopile est une source inépuisable d'énergie.



Développer ses compétences

43 Valeur d'une constante d'équilibre

RÉSOLUTION DE PROBLÈME



AN/RAI Proposer une stratégie de résolution

De nombreuses espèces chimiques parfumées se forment au cours de transformations lentes et non totales.

On se propose de déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation d'une telle réaction.



DOC 1 Les espèces chimiques en présence

- L'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ est le second constituant du vinaigre, après l'eau. Il lui donne son goût acide et son odeur piquante.
 - Le 3-méthylbutan-1-ol, ou alcool isoamyle $C_5H_{12}O$, est un alcool à l'odeur peu prononcée.
 - L'éthanoate d'isoamyle $C_7H_{14}O_2$ est une molécule à la forte odeur de banane.

DOC 2 Protocole expérimental

- Dans un ballon, on introduit 90 g d'acide éthanoïque et 132 g d'alcool isoamyllique.
 - On chauffe à reflux à 100 °C environ.
 - Il se produit une réaction au cours de laquelle se forme l'éthanoate d'isoamyle et de l'eau.

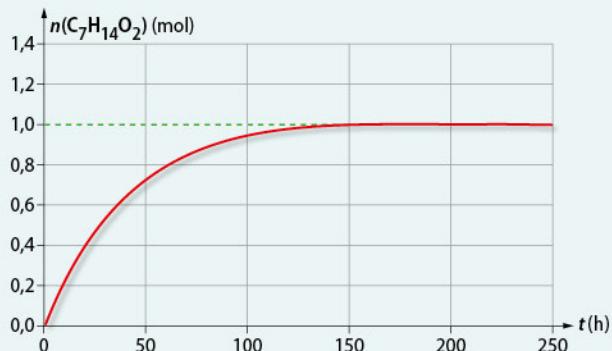
DOC. 3 Données

- Masses molaires atomiques du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène :

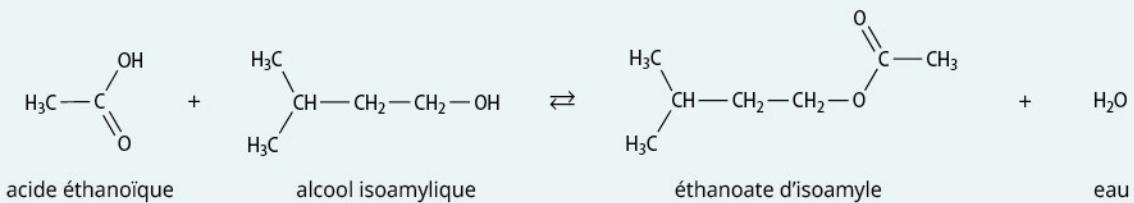
DOC 4 Mesure de la quantité d'éthanoate d'isoamyle

On mesure au cours du temps l'évolution de la quantité de matière (en mol) d'éthanoate d'isoamyle $n(C_8H_{14}O_2)$.

On obtient le graphique suivant :



DOC 5 Équation de la réaction



QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

- Après 200 h de chauffage à reflux, l'état d'équilibre dynamique est-il atteint ? Justifier la réponse.
 - Acide éthanoïque ou alcool isoamyllique, quel est le réactif limitant ?

LE PROBLÈME À RÉSOUTRE

Quelle est à 100 °C la valeur de la constante d'équilibre K(T) de la réaction étudiée ?

Il est attendu une prise d'initiatives et une présentation de la démarche suivie même si elle n'a pas abouti, et de justifier toute réponse.

44 Protéger la coque d'un bateau de la corrosion

RÉSOLUTION DE PROBLÈME

(AN/RAI) Proposer une stratégie de résolution



On estime que chaque année, environ le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond à peu près à 5 tonnes d'acier qui rouillent chaque seconde ! La corrosion coûte donc cher (remplacement des matériaux corrodés, revêtement spéciaux, protection par électrode, inspection...), il est important de la limiter au maximum.

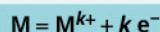
DOC 1 La corrosion

La corrosion est un phénomène bien connu des marins. Les bateaux dont la coque est en acier en sont victimes et doivent en être protégés.

Une méthode de protection consiste à poser à la surface de la coque des blocs de métal que l'on appelle *électrodes sacrificielles*.

La corrosion d'un métal M est sa transformation à l'état de cation métallique M^{k+} par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau.

Le métal perd un ou plusieurs électrons, on dit qu'il subit une oxydation ou est oxydé, selon la demi-équation électronique :



Une mole de métal oxydé produit k moles d'électrons.



DOC 2 Potentiels standards de différents métaux

Pour prévoir les réactions d'oxydoréduction, on peut s'appuyer en première approche sur l'échelle ci-dessous, appelée échelle des potentiels standards.

Tous les couples oxydant-réducteur peuvent être classés par leur potentiel standard, exprimé en volt (V).

Lorsque deux métaux sont en contact et peuvent être oxydés par le dioxygène, c'est le couple dont le potentiel standard est le plus faible qui s'oxyde : il constitue l'électrode sacrificielle et protège l'autre métal qui ne réagira pas.

Élément métal	Couple oxydant-réducteur	Potentiel standard (en V)
Argent	$Ag^+(aq) / Ag(s)$	+ 0,80
Nickel	$Ni^{2+}(aq) / Ni(s)$	- 0,257
Fer	$Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$	- 0,447
Zinc	$Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$	- 0,760
Aluminium	$Al^{3+}(aq) / Al(s)$	- 1,67

DOC 3 Protection d'un bateau avec coque en acier

Lors de l'oxydation de l'électrode sacrificielle, il s'établit un courant électrique entre l'électrode et la coque en fer. Ce courant a une intensité moyenne $I = 400 \text{ mA}$. Il a son origine dans la charge électrique échangée lors de la réaction d'oxydoréduction.

L'intensité I d'un courant électrique peut s'exprimer en fonction de la charge électrique q échangée au

$$\text{cours de la réaction pendant une durée } \Delta t : I = \frac{q}{\Delta t}$$

Dans le Système international, I s'exprime en ampère (A), q en coulomb (C) et Δt en seconde (s).

DOC 4 Données

- Masse molaire du zinc $M = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Une mole d'électrons possède une charge électrique q :

$$q = N_A \cdot e = 9,64 \times 10^4 \text{ C}$$

constante d'Avogadro

charge élémentaire

QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

Un bateau possède une coque en acier, donc composée essentiellement de fer.

- Écrire la demi-équation de l'oxydation du fer $Fe(s)$ en considérant uniquement les couples du document 2.
- Citer parmi les métaux figurant dans le tableau (doc. 2) ceux susceptibles de protéger la coque en acier du bateau. Justifier la réponse. Pourquoi l'électrode utilisée est-elle qualifiée de « sacrificielle » ?

LE PROBLÈME À RÉSOUVRRE

On désire protéger la coque en acier d'un bateau par une électrode sacrificielle en zinc.

Quelle masse totale d'électrode sacrificielle en zinc doit-on utiliser pour la protéger de la corrosion pendant une année ?

Il est attendu une prise d'initiatives et une présentation de la démarche suivie même si elle n'a pas abouti, et de justifier toute réponse.



45 Capacité électrique d'une pile du commerce

ANALYSE ET SYNTHÈSE DE DOCUMENTS

APP Rechercher et organiser l'information

Le but de cet exercice est de calculer la capacité électrique d'une pile à partir de sa composition.

DOC 1 Une pile commerciale

Sur cette pile est indiquée sa capacité q_{\max} :

$$q_{\max} = 2\,600 \text{ mA} \cdot \text{h}$$



ANALYSE

- Écrire l'équation de la réaction chimique d'oxydoréduction qui représente le fonctionnement de la pile commerciale.
- Cette pile commerciale est fabriquée avec 3,1 g de zinc. Quelle masse minimale de dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2(s)$ doit être utilisée pour consommer la totalité du zinc ?

DOC 2 Couples oxydant-réducteur et demi-équations associées

- L'électrode de zinc constitue la borne – de la pile.
- La demi-équation associée au couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$ est :

$$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$$
- La demi-équation associée au couple $\text{MnO}_2(\text{s}) / \text{MnO(OH)}(\text{s})$ est :

$$\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{e}^- = \text{MnO(OH)}(\text{s}) + \text{HO}^-(\text{aq})$$

DOC 3 Données

- $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Mn}} = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3,6 \times 10^3 \text{ C}$.
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

SYNTHÈSE

**Calculer la capacité électrique de cette pile.
Est-elle cohérente avec l'indication du fabricant ?**

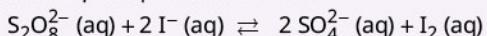
VERS LE SUP'

46 Suivi d'une transformation

On se propose de suivre l'évolution d'une transformation et d'en déduire si elle est terminée. Pour cela, on mélange dans un récipient :

- 200 mL de solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration en quantité de matière d'ions iodure $[\text{I}^-](\text{aq}) = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 200 mL de solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium de concentration en quantité de matière d'ions peroxodisulfate $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](\text{aq}) = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La réaction qui se produit alors est :



avec $K(T) = 1,3 \times 10^{47}$.

À intervalles de temps réguliers, on détermine, par dosage, la concentration en quantité de matière de diiode formé.

On obtient les valeurs présentées dans le tableau 1.

Tableau 1

Date (en min)	2	4	8	12	16	20	30	40	60	74
$[\text{I}_2]$ (en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	5,0	9,2	14,6	18,2	20,8	23	27	29,4	32,5	33,2

Tableau 2

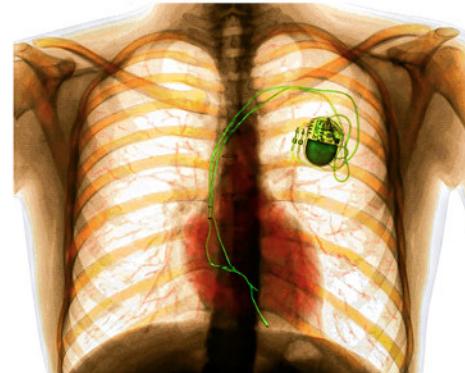
Instant t	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](\text{aq})$ (mol · L $^{-1}$)	$[\text{I}^-](\text{aq})$ (mol · L $^{-1}$)	$[\text{SO}_4^{2-}](\text{aq})$ (mol · L $^{-1}$)	$[\text{I}_2]$ (mol · L $^{-1}$)	Q_r
0 min					
2 min					
4 min					
...					

Pacemaker, la pile électrique

Contexte

Le stimulateur cardiaque, ou pacemaker, est un dispositif implanté dans l'organisme qui permet, par exemple, d'accélérer la pulsation du cœur lorsqu'il est trop lent. Au bout d'une certaine durée de fonctionnement (environ 10 ans), la tension à vide de la pile qui l'alimente est trop faible, il faut alors opérer le patient pour changer la pile.

Le but de cette épreuve est de simuler le vieillissement d'une pile afin de vérifier que la tension à vide diminue au cours de son fonctionnement.



Matériel mis à disposition

- Trois solutions aqueuses de sulfate de cuivre contenant des ions Cu^{2+} (aq)
- Trois solutions aqueuses de sulfate de zinc contenant des ions Zn^{2+} (aq)
- (Les six solutions sont de différentes concentrations : $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.)
- Lame de cuivre Cu (s) et lame de zinc Zn (s)
- Pipettes jaugées de 1 mL et 10 mL, fioles jaugées de 50 mL et 100 mL, 6 bêchers
- Pont salin : papier imbibé de solution de chlorure de potassium (K^+ (aq), Cl^- (aq))
- Conducteur ohmique, multimètre, fils et pinces crocodile

Travail à effectuer

1. (RÉA) Réalisation d'une pile cuivre-zinc (20 min conseillées)

1. À partir du matériel disponible, réaliser une pile cuivre-zinc en circuit fermé.

Pour cela, utiliser des solutions ioniques de concentration en quantité de matière $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et placer en série, entre les bornes de la pile, un conducteur ohmique et un ampèremètre branché de façon à ce qu'il indique une valeur positive.

2. Faire un schéma légendé de la pile en fonctionnement et indiquer la borne + et la borne -, le sens du courant électrique, le sens de déplacement des électrons et des ions K^+ (aq) et Cl^- (aq), puis écrire les demi-équations et l'équation de la réaction modélisant la transformation qui se produit dans la pile.



Être en mesure de présenter le montage expérimental et le schéma

2. (AN/RAD) Proposition de protocole expérimental (10 min conseillées)

■ À partir du matériel disponible, proposer un protocole expérimental permettant de simuler le vieillissement de la pile et de vérifier que la tension à vide diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'état d'équilibre. Pour cela, fabriquer une nouvelle pile dont la concentration en quantité de matière d'ions consommés est $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle d'ions formés est $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Être en mesure de présenter le protocole

3. (RÉA) Mise en œuvre du protocole expérimental proposé (20 min conseillées)

■ Mettre en œuvre le protocole et effectuer deux mesures.



Être en mesure d'effectuer et de présenter les deux mesures

4. (VAL) Exploitation du résultat obtenu (10 min conseillées)

1. La simulation du vieillissement de la pile effectuée permet-elle d'affirmer que la tension à vide diminue bien au cours de son fonctionnement ?
2. Au cours de cette expérience, était-il nécessaire de préparer la solution de concentration $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec une très grande précision, et d'évaluer l'incertitude-type sur la valeur obtenue ? Justifier la réponse.

Récupérer les solutions dans les récipients prévus à cet effet.

Défaire le montage et ranger la paillasse.

UNE QUESTION

Comment rendre les piles écologiques ?

Enjeu de la question

Chaque année, environ 1 milliard de piles sont vendues en France. Ces piles contiennent des matériaux très dangereux pour l'environnement. Inventer des piles écologiques est un enjeu majeur pour la société.

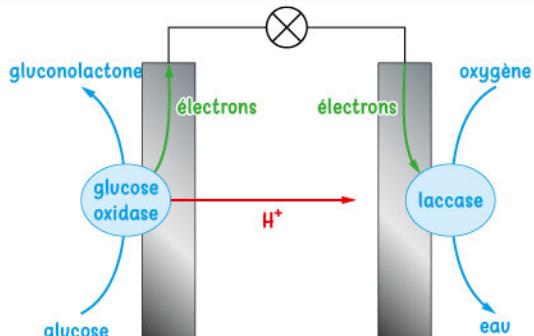
Proposition de plan de présentation

1. Constituants des piles du commerce
2. Les piles « écologiques »
3. Comparaison (prix, faisabilité, performance énergétique, bilan écologique...)

Les mots-clés

recherche ▶ métaux rares ▶ pollution ▶ énergie

Exemple de support de présentation



Biopile au glucose : un exemple de pile écologique

QUESTIONS D'APPROFONDISSEMENT POSSIBLES

Quels sont les matériaux contenues dans une pile en fin de vie ?

Métaux toxiques, quels risques pour la santé ?

Comment comparer les performances des piles ?

À propos des piles écologiques

Comment mesurer l'impact environnemental ?

Peut-on fabriquer une pile inépuisable ?

UN EXEMPLE DE PROJET PROFESSIONNEL

« Monter sa boîte », « devenir son propre patron »... comment franchir le pas ?

Tous les bacheliers, quelle que soit leur filière d'étude (BTS, IUT, faculté, école d'ingénieur...) peuvent désormais bénéficier du statut d'étudiant-entrepreneur. Ce statut peut permettre de continuer ses études tout en bénéficiant d'aides et d'accompagnement pour créer son entreprise.

Un(e) **entrepreneur(e)** est un(e) chef(fe) d'entreprise. Il (elle) est son propre patron, polyvalent(e) et multitâches, il (elle) peut créer un produit innovant. Un(e) entrepreneur(e) doit être capable de s'investir fortement pour mener à bien son projet, et si l'entreprise s'agrandit, il (elle) crée des emplois et doit être capable de diriger une équipe. Il ne faut pas confondre l'homme (la femme) d'affaires, prioritairement attiré(e) par la maximisation des profits, et l'entrepreneur(e) dont le but est davantage la pérennisation de son activité.

Après le bac : Bac + 3, après un DUT, licence pro spécialité entreprenariat. Bac + 5, master entreprenariat et projets innovants.
Autres métiers : enseignant(e), chercheur(euse), ingénieur(e) environnement.



L'ENTREPRENEURIAT ÉTUDIANT en pleine expansion !

