

## 1 La transformation non totale

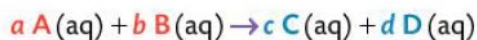
### Taux d'avancement

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

sans unité      mol

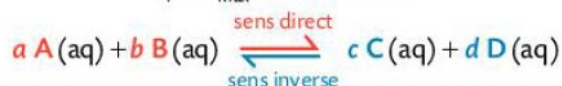
### Transformation totale

$$x_f \approx x_{\max} \text{ ou } \tau = 1$$



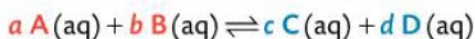
### Transformation non totale

$$x_f < x_{\max} \text{ ou } 0 < \tau < 1$$



## 2 L'évolution spontanée d'un système

### Système chimique



- Quotient de réaction  $Q_r$  (sans unité) :

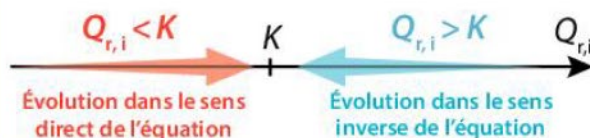
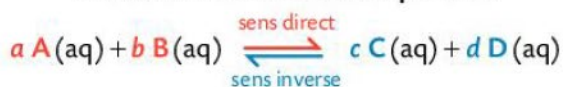
$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^\circ}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b}$$

- Constante d'équilibre  $K$  (sans unité) :  $K = Q_{r,\text{eq}}$

### Hors état d'équilibre

$$Q_r \neq K$$

Évolution vers un état d'équilibre :

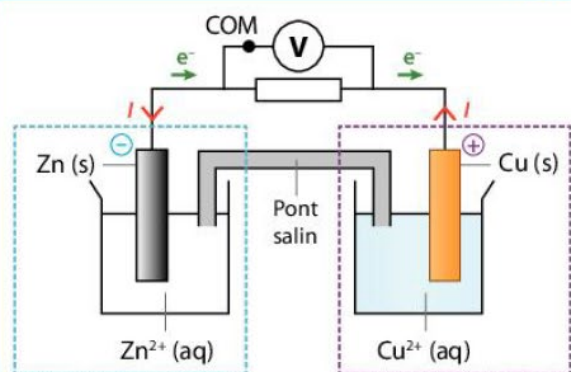


### État d'équilibre

$$Q_{r,\text{eq}} = K$$

## 3 Le transfert spontané d'électrons

### Fonctionnement d'une pile



1. Le signe de la tension lue indique la polarité de la pile.
2. Dans le circuit extérieur à la pile, les électrons circulent de la borne  $\ominus$  à la borne  $\oplus$ . Le sens conventionnel du courant est inverse.
3. Borne  $\oplus$  : gain d'électrons, donc réduction.  
Borne  $\ominus$  : perte d'électrons, donc oxydation.
4. Capacité électrique  $Q_{\max}$  :  

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

C      mol                      mol<sup>-1</sup>      C
5. Le pont salin assure la neutralité des solutions et ferme le circuit.

### Réducteurs usuels

- Métaux  
Exemples : métaux du bloc s, tel que le lithium Li(s).
- Dihydrogène H<sub>2</sub>(g).

### Oxydants usuels

Dioxygène O<sub>2</sub>(g) ; dichlore Cl<sub>2</sub>(g) ; acide ascorbique ; ion hypochlorite ClO<sup>-</sup>(aq).

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s)

A	B	C
---	---	---

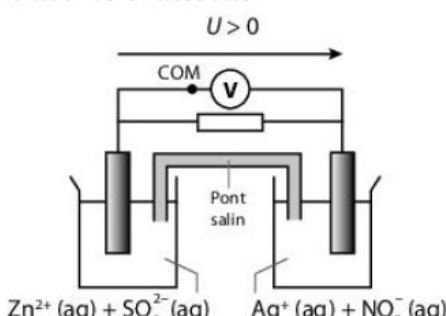
## 1 La transformation non totale

<b>1.</b> On mélange 1 mol d'ions fer (II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et 2 mol d'ions argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ . On obtient 0,80 mol d'ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ . Donnée : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$	La transformation est non totale.	La transformation est modélisée par deux réactions opposées l'une de l'autre.	La transformation est totale.
<b>2.</b> Le taux d'avancement final de la réaction décrite en 1. vaut :	$\tau = \frac{0,80}{1,0} = 0,80$ .	$\tau = \frac{1,0}{0,80} = 1,2$ .	$\tau = 80 \%$ .
<b>3.</b> À l'état d'équilibre de la transformation décrite en 1. :	$v_{\text{app}}(\text{Fe}^{3+}) = v_{\text{disp}}(\text{Fe}^{3+})$	microscopiquement, il n'y a plus de réaction.	le système chimique n'évolue plus.

## 2 L'évolution spontanée d'un système

<b>4.</b> Le quotient de la réaction $Q_r$ :	s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .	dépend de l'écriture de l'équation de la réaction.	varie au cours de la transformation.
<b>5.</b> Soit l'équation : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq})$ Le quotient de réaction associé s'écrit :	$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times c^\circ}{[\text{Ag}^+]^2}$	$Q_r = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \times c^\circ}$	$Q_r = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{Ag}]^2}$
<b>6.</b> Soit l'équation : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ À 25 °C, la constante d'équilibre associée est $K = 6,3 \times 10^{-4}$ . Le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$ d'un système est égal à $3,0 \times 10^{-5}$ .	La transformation évolue dans le sens direct de l'équation.	La transformation évolue dans le sens inverse de l'équation.	La transformation n'évolue pas car l'état d'équilibre est atteint.

## 3 Le transfert spontané d'électrons

<b>7.</b> Lors de son fonctionnement, la pile décrite ci-dessous : 	évolue par transfert direct d'électrons entre ses réactifs.	évolue vers un état d'équilibre.	évolue par transfert indirect d'électrons.
<b>8.</b> Dans la pile décrite en 7., les électrons circulent :	de l'électrode de zinc vers l'électrode d'argent.	de l'électrode d'argent vers l'électrode de zinc.	dans les solutions.
<b>9.</b> Pour la pile décrite en 7., l'équation de la réaction électrochimique s'écrit :	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ sur l'électrode de zinc.	$\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ sur l'électrode de zinc.	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ sur l'électrode d'argent.
<b>10.</b> L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile décrite en 7. est :	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$	$2 \text{Zn}(\text{s}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
<b>11.</b> Un réducteur usuel peut être du :	dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ .	dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ .	dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ .



## 1 Exercice

### Préparer une suspension de sulfate de baryum

Mobiliser et organiser ses connaissances ; effectuer des calculs.

Le sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ , opaque aux rayons X, est utilisé en radiologie. À  $25^\circ\text{C}$ , on prépare une solution de volume  $V = 2,0\text{ L}$  en introduisant une masse  $m = 5,0\text{ g}$  de  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  dans de l'eau. La dissolution du sulfate de baryum dans l'eau a pour équation :  $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

- Montrer, qu'à  $25^\circ\text{C}$ , du sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  se dissout.
- À l'état final,  $[\text{Ba}^{2+}]_f = 1,1 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . En déduire que la transformation n'est pas totale.

#### Données

Constante d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  :  $K = 10^{-9,9}$  ;  $M(\text{BaSO}_4) = 233,4\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

> Radiographie d'un intestin grâce à l'utilisation du sulfate de baryum.



## 2 Exercice

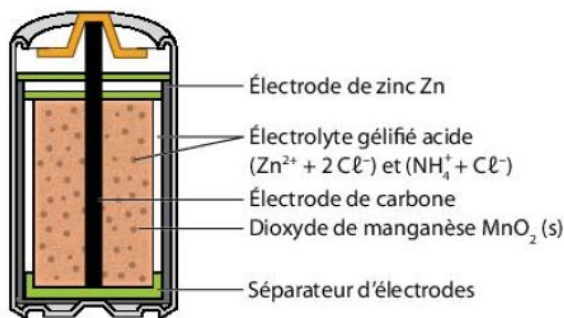
### Une pile saline utilisable pour observer les étoiles ?

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,  $3,5\text{ g}$  de zinc  $\text{Zn}(\text{s})$  et  $4,9\text{ g}$  de dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2(\text{s})$  en poudre. En branchant la borne COM sur l'électrode de carbone C(s), la tension mesurée est égale à  $-1,5\text{ V}$ .

- Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile saline.
- Déterminer la capacité électrique  $Q_{\text{max}}$  de cette pile.
- 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 C(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 :  $M(\text{Zn}) = 65,4\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{MnO}_2) = 86,9\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

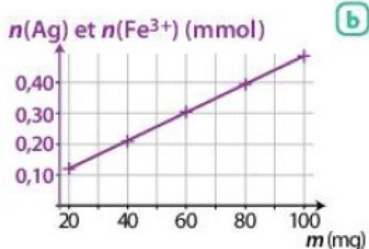
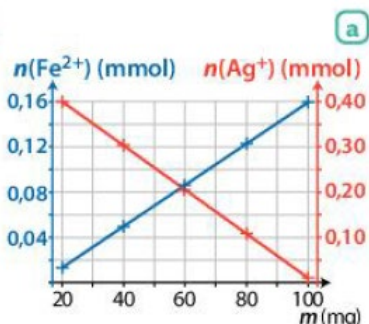
## 4 Caractériser une transformation

Exploiter des graphiques.

À  $50,0\text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent telle que  $[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , sont ajoutés, plusieurs fois, une masse  $m_0 = 20\text{ mg}$  de sulfate de fer (II)  $\text{FeSO}_4(\text{s})$ . Ces ajouts se font sans variation de volume. De l'argent  $\text{Ag}(\text{s})$  et des ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  se forment.

Les graphes (a) et (b) indiquent l'évolution des quantités des différentes espèces en fonction de la masse  $m$  introduite.

- Écrire l'équation de la réaction.
- Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.



#### Données

- $M(\text{FeSO}_4) = 151,9\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$  et  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

## 5 Déterminer un taux d'avancement final

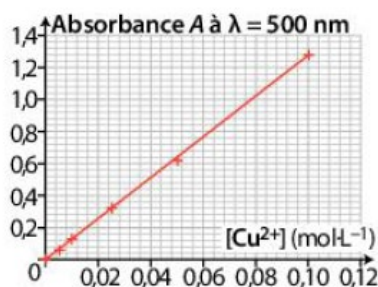
Exploiter des graphiques ; mobiliser ses connaissances.

Un fil de cuivre  $\text{Cu}(\text{s})$  de masse  $m_{\text{Cu}} = 5,0\text{ g}$  est plongé dans une solution de volume  $V = 100\text{ mL}$  contenant des ions argent  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  telle que  $[\text{Ag}^+] = 0,075\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solution se colore en bleu et un dépôt d'argent se forme sur le cuivre. L'absorbance, à  $\lambda = 800\text{ nm}$ , de la solution obtenue est égale à  $0,47$ .

- Écrire l'équation de la réaction.
- À l'aide du taux d'avancement, conclure au caractère total ou non de la transformation.

#### Données

$\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$  ;  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



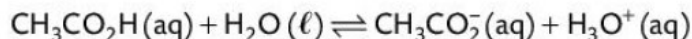


## 6 Calculer un taux d'avancement final

Exploiter des mesures ; faire des calculs.

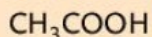
Un volume  $V_A = 1,00$  mL d'acide éthanóïque pur est versé dans une fiole jaugée de volume  $V = 500,0$  mL. On ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le pH de la solution est égal à 3,1.

L'acide éthanóïque réagit avec l'eau suivant la réaction d'équation :



1. Calculer l'avancement maximal de la réaction.
2. Calculer le taux d'avancement final.
3. Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.

### Acide éthanóïque



$$M = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

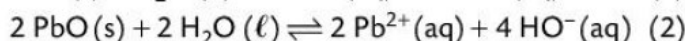
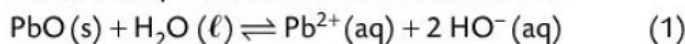
$$d = 1,05$$



## 7 Exprimer un quotient de réaction

Organiser ses connaissances.

Soient les équations des réactions suivantes :

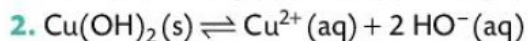
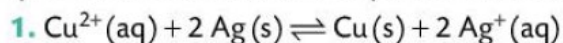


1. Exprimer les quotients de réaction  $Q_{r1}$  et  $Q_{r2}$  associés aux équations (1) et (2).
2. L'expression du quotient de réaction dépend-elle de l'écriture de l'équation de réaction ?

## 8 Lier équation et quotient de réaction

Mobiliser ses connaissances.

Parmi les expressions données ci-dessous, associer un quotient de réaction à une équation de réaction.



$$\frac{[\text{Cu}^{2+}] \times c^\circ}{[\text{Ag}^+]^2}; \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \times c^\circ}; \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2}{(c^\circ)^3}$$

## 9 Prévoir le sens d'évolution spontanée

Effectuer des calculs ; utiliser un modèle pour prévoir.

À un volume  $V = 20$  mL d'une solution de nitrate de plomb (II) telle que  $[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est ajouté, sans variation de volume, à  $25^\circ\text{C}$ , 200 mg de poudre d'étain Sn(s).

À l'état final,  $[\text{Sn}^{2+}]_f = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À  $25^\circ\text{C}$ , la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction est égale à 0,33.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation.
2. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial du système considéré.
3. En déduire le sens d'évolution spontanée du système.

4. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état final du système. Conclure.

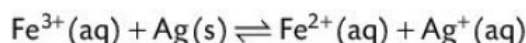
### Données

- Couples :  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$  ;  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Sn}(\text{s})$ .
- $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 10 Évaluer une constante d'équilibre

Effectuer des calculs ; utiliser un modèle pour prévoir.

À  $25^\circ\text{C}$ , dans une fiole jaugée de 250,0 mL, sont dissous totalement une masse  $m_1 = 1,21$  g de nitrate de fer (III) nonahydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , une masse  $m_2 = 0,87$  g de sulfate de fer (II) heptahydraté  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , une masse  $m_3 = 0,64$  g de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  et de la poudre d'argent  $\text{Ag}(\text{s})$  est ajoutée. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. La transformation est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit :



1. Calculer le quotient de réaction à l'état initial  $Q_{r,i}$ .
2. Sachant que la masse d'argent diminue, comparer la constante d'équilibre  $K$ , à  $25^\circ\text{C}$ , au quotient de réaction à l'état initial.
3. À  $25^\circ\text{C}$ , dans un erlenmeyer, sont ajoutées les solutions suivantes :

Solutions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$
C (mol · L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
V (mL)	30,0	50,0	20,0

De l'argent  $\text{Ag}(\text{s})$  se forme. Déterminer un encadrement de la constante d'équilibre  $K$ .

### Données

- $M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 241,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{FeSO}_4) = 151,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $M(\text{AgNO}_3) = 169,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 11 Déterminer la capacité électrique d'une pile

Effectuer des calculs.

Une pile est réalisée en associant :

– une plaque de nickel  $\text{Ni}(\text{s})$  de masse  $m = 25$  g plongeant dans 50,0 mL d'une solution sulfate de nickel telle que  $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

– une plaque d'argent  $\text{Ag}(\text{s})$  plongeant dans 50,0 mL d'une solution de nitrate d'argent telle que  $[\text{Ag}^+] = [\text{Ni}^{2+}]$ .

Lors du fonctionnement de la pile, les ions argent  $\text{Ag}^+$  sont réduits.

1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.
2. Déterminer la capacité électrique de la pile.

### Données

- $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$  et  $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$ .
- $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .