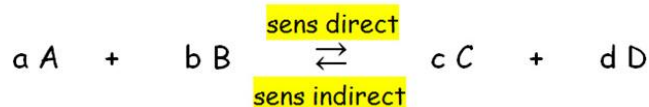


C11 (6) EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

- 5 • Lorsqu'une transformation n'est pas totale, il y a coexistence des produits et des réactifs à l'état final.



- la réaction chimique s'effectue dans les deux sens.
- L'état d'équilibre est atteint lorsque les vitesses d'apparition et de disparition s'égalisent. Les deux réactions se produisent mais les quantités de matière de chaque espèce n'évoluent plus. L'équilibre chimique est un **équilibre dynamique**.

C11V1

- 8 • On définit le taux d'avancement final d'une réaction par le rapport :

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

- Ex : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

On a vu $x_{\max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et $x_f = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

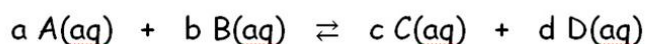
donc $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{4,0 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-3}} \approx 0,040$ 4,0 % de l'acide est déprotoné

- Si $\tau_f = 1$ alors la transformation est **totale**.
- Si $\tau_f < 1$ alors la transformation est **non totale** ($\Rightarrow$ équilibre chimique)

- 9 • L'étude du quotient de réaction Q_r à un instant donné, permet de déterminer le sens d'évolution de la réaction (voir chapitre 11 (6)).

C11V3

- Dans le cas d'une réaction chimique d'équation générale :

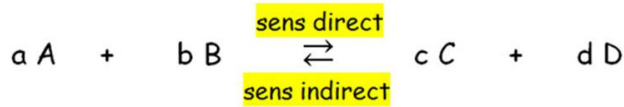


Il est défini par:
$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}$$

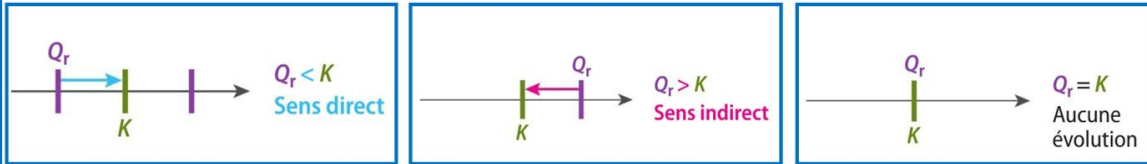
- Q_r est le quotient de réaction à l'instant t
- $[A], [B], [C], [D]$, concentrations en mol.L^{-1}
- a, b, c, d , coefficients stœchiométriques
- c^0 concentration standard valant 1 mol.L^{-1}

- Le quotient de réaction Q_r ne dépend que des concentrations des espèces en solution. **Les espèces solides ou le solvant n'interviennent pas dans l'expression.**

5



C11V5



8

- Lorsque le système chimique atteint un état d'équilibre, le quotient de réaction Q_r prend une valeur appelée constante d'équilibre et notée K .

$$\text{Donc } K = Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{[C]_{eq}}{c^0}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]_{eq}}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]_{eq}}{c^0}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]_{eq}}{c^0}\right)^b}$$

- Celle-ci dépend uniquement de la réaction chimique considérée et de la température T et pas des quantités de matière mélangées.
- Un équilibre chimique est donc caractérisé par sa constante d'équilibre K
- Lorsque $K > 10^4$, la réaction est considérée comme totale (rigoureusement total signifie $K = \infty$).

C11V4

6

Exemple

C11V6

La réaction $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ a pour constante d'équilibre $K(25^\circ\text{C}) = 1,7 \times 10^{-5}$ (e

La composition initiale d'un mélange est $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i = 6,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le quotient de réaction initial vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_i [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{c^0 [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = \frac{1,0 \times 10^{-7} \times 3,1 \times 10^{-4}}{1 \times 6,5 \times 10^{-6}} = 4,6 \times 10^{-6}$$

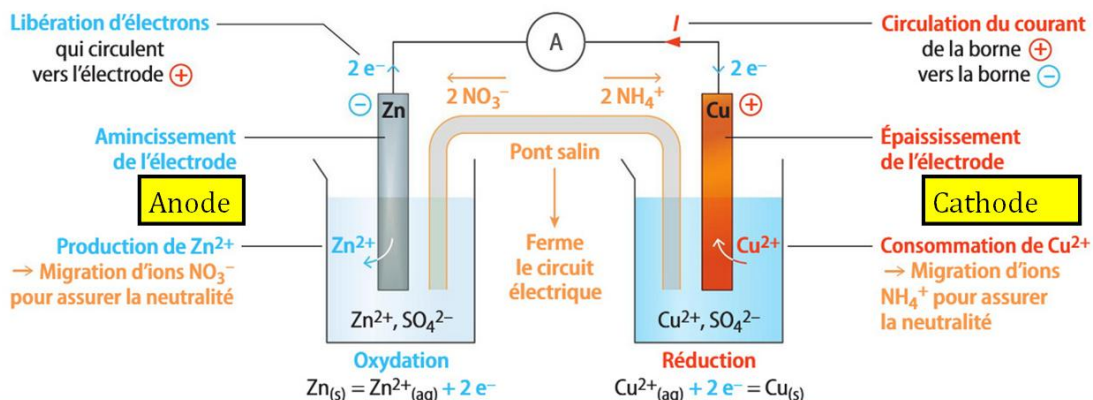
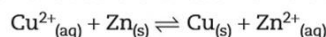
On remarque que $Q_r < K(25^\circ\text{C})$, donc le système va évoluer dans le sens direct : augmentation de la concentration en ions oxonium et éthanoate et diminution de la concentration en acide éthanoïque.

7

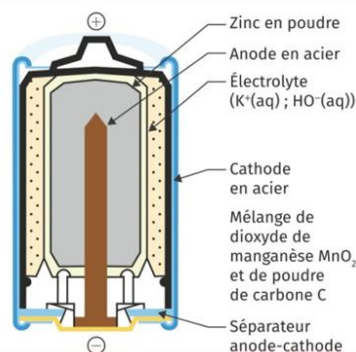
Exemple

C11V7

Le schéma annoté suivant décrit le fonctionnement de la pile d'équation :

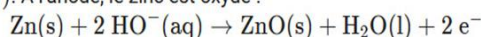


6

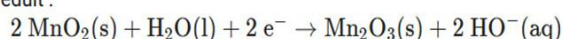


C11V8

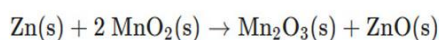
Le modèle le plus courant de piles alcalines est la pile zinc-dioxyde de manganèse. Elles utilisent souvent un électrolyte de type alcalin comme l'hydroxyde de potassium ($K^+(aq); HO^-(aq)$). À l'anode, le zinc est oxydé :



4 À la cathode, le dioxyde de manganèse est réduit :



L'équation bilan de la pile est :



C11V9

À l'état initial dans une pile cuivre-zinc :

C11V10

- L'électrode de zinc de masse $m_{Zn,i} = 13,1$ g, soit $n_{Zn,i} = \frac{m_{Zn,i}}{M_{Zn}} = 0,20$ mol plonge dans un litre de solution dont la concentration initiale est $[Zn^{2+}]_i = 0,50$ mol·L⁻¹.

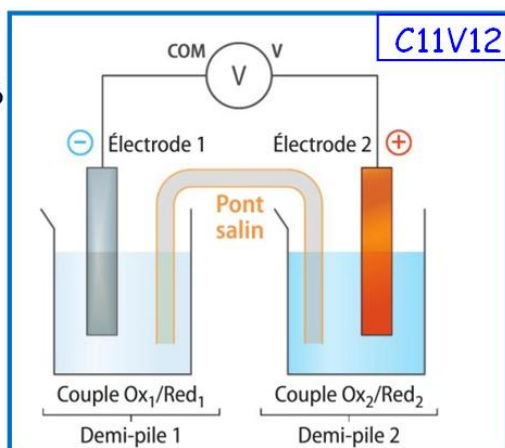
- L'électrode de cuivre de masse $m_{Cu,i} = 12,7$ g soit $n_{Cu,i} = \frac{m_{Cu,i}}{M_{Cu}} = 0,20$ mol plonge dans un litre de solution dont la concentration initiale est $[Cu^{2+}]_i = 0,50$ mol·L⁻¹.

Le quotient de réaction initial vaut $Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{0,5}{0,5} = 1,0$.

$Q_{r,i}$ est nettement inférieur à la constante d'équilibre $K(25\text{ °C}) = 1,9 \times 10^{37}$, le système évolue donc spontanément dans le sens direct jusqu'à disparition complète du réactif limitant qui est ici le zinc Zn.

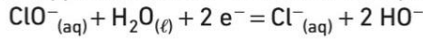
Lorsque l'électrode de zinc a disparu, la pile est utilisée.

6

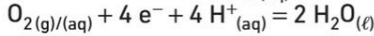


C11V12

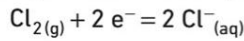
11 • L'eau de Javel, oxydante, utilisée pour désinfecter et blanchir, est une solution d'ions hypochlorite ClO^- en milieu basique. Le couple est ClO^-/Cl^- :



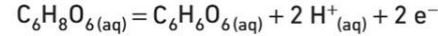
• Le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(\text{g})}$ ou dissous dans l'eau $\text{O}_{2(\text{aq})}$ est l'oxydant du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$:



• Le dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, désinfectant et agent blanchisseur, est l'oxydant du couple $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$:



• L'acide ascorbique (ou vitamine C) est le réducteur du couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq})/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$:



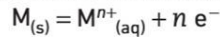
Il est réducteur, donc qualifié d'anti-oxydant, utilisé en médecine contre le scorbut et dans l'industrie alimentaire comme conservateur.

• Le dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$ est le réducteur du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$:



Il est utilisé en métallurgie pour réduire les oxydes de métaux extraits du sol et comme carburant dans les piles à combustibles.

• Les métaux M, tel que le lithium utilisé dans les accumulateurs, sont les réducteurs des couples $\text{M}^{n+}_{(\text{aq})}/\text{M}_{(\text{s})}$:



• Les deux premières colonnes du tableau périodique forment le bloc s (doc. 14) : les atomes possèdent 1 ou 2 électrons sur leur couche externe et tendent à les perdre pour former un cation plus stable.

Les alcalins et alcalino-terreux du bloc s (deux premières colonnes du tableau périodique) sont des **réducteurs**.

Colonne → 1 2

Période → 1

Lithium 3 Li	Béryllium 4 Be
Sodium 11 Na	Magnésium 12 Mg
Potassium 19 K	Calcium 20 Ca
Rubidium 37 Rb	Strontium 38 Sr
Césium 55 Cs	Baryum 56 Ba
Francium 87 Fr	Radium 88 Ra

Configuration électronique externe

■ ns¹
□ ns²

3 Une pile électrique échange une quantité de matière d'électrons $n_e = 0,300 \text{ mol}$ jusqu'à son usure. On calcule la charge électrique fournie :

$$Q_{\text{max}} = n_e \cdot F$$

$$\text{AN : } Q_{\text{max}} = 0,300 \times 96\,500 = 29\,000 \text{ C} = 8,04 \text{ A}\cdot\text{h}$$

5 Une pile alcaline de capacité $Q_{\text{max}} = 1\,125 \text{ mA}\cdot\text{h}$ alimente une télécommande qui nécessite un courant d'intensité $1,5 \text{ mA}$. On calcule la durée de fonctionnement de la télécommande :

$$I = \frac{Q_{\text{max}}}{\Delta t}$$

$$\Delta t = \frac{Q_{\text{max}}}{I}$$

$$\text{AN : } \Delta t = \frac{1\,125 \times 10^{-3}}{1,5 \times 10^{-3}} = 750 \text{ h}$$