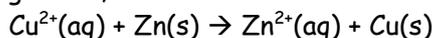


I) Notion d'équilibre chimique

I-1 Réaction partielle et totale

Lorsqu'une réaction est totale, l'avancement final x_f est égale à l'avancement maximal x_{max} . La réaction se termine lorsqu'un ou tous des réactifs sont entièrement consommés. On représente l'équation chimique avec une seule flèche. La réaction ne se déroule spontanément que dans un seul sens

Exemple : les réactions d'oxydo-réduction sont, en général, totales :

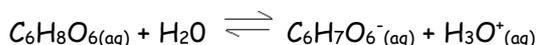


Lorsqu'une réaction est partielle, l'avancement final x_f est inférieur à l'avancement maximal x_{max} . Lorsque la réaction se termine, il reste encore une partie des réactifs. On représente l'équation chimique avec une double flèche. En effet la réaction peut se dérouler dans les 2 sens.

Exemple : la réaction entre une acide faible et l'eau est partielle.

On dissout 0,22 g d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) dans un volume $V = 250\text{mL}$ d'eau. La solution a un pH de 3,2.

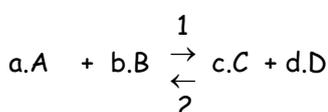
Equation bilan de la réaction est:



La masse molaire de l'acide ascorbique est $M = 176 \text{ g.mol}^{-1}$. Déterminer l'avancement final de la réaction. En déduire la concentration des espèces suivantes en fin de réaction: H_3O^+ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$. La réaction est-elle totale?

I-2 L'équilibre chimique

Soit l'équation chimique de la réaction suivante:



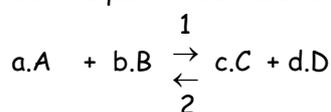
La réaction effectuée dans le sens direct (1) (lue de gauche à droite) n'est pas totale, car une réaction a

lieu également dans le sens inverse (2) (lue de droite à gauche). Une fois l'équilibre chimique obtenu, les proportions en réactifs et produits ne varient plus: on se trouve à l'état d'équilibre du système chimique.

En revanche à l'état microscopique à chaque fois qu'une réaction se fait dans le sens direct (1) une autre se produit dans le sens inverse (2), laissant les concentrations en réactifs et produits constantes.

I-3 Modèle de l'équilibre dynamique

Soit l'équation de réaction partielle suivante :



La réaction dans le sens direct conduit à la disparition des réactifs. La vitesse volumique de disparition de A vaut : $v(\text{disp}) = -\frac{d[A]}{dt}$

La réaction dans le sens indirect conduit à la disparition des produits et formation des réactifs. La vitesse d'apparition du réactif A vaut $v(\text{app}) = \frac{d[A]}{dt}$.

Lorsque la vitesse d'apparition de A est égale à sa vitesse de disparition, l'équilibre dynamique est atteint :

$$v(\text{disp}) = -\frac{d[A]}{dt} = v(\text{app}) = \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \text{équilibre dynamique}$$

II) Evolution spontanée d'un système chimique

II-1 activité chimique 'a'

L'activité chimique 'a' d'une espèce chimique X est une grandeur sans dimension physique et sans unité :

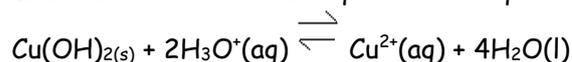
- si X est en solution alors son activité vaut $a = \frac{[X]}{c^0}$

avec $[X]$ en mol.L^{-1} et $c^0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

- si X est le solvant son activité $a = 1$

si X est un solide présent dans une solution son activité vaut $a = 1$

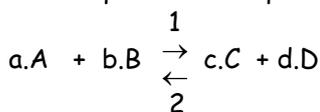
Exercice : considérons l'équation chimique suivante :



Le solvant est l'eau.
Déterminer l'expression, et les valeurs si possible, des activités des 4 espèces chimiques.

II-2 Quotient de réaction Q_r

Soit l'équation chimique suivante :



avec a,b,c,d nombres stœchiométriques

Le quotient de réaction Q_r est égal à :

$$Q_r = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

Unités : concentration en mol.L⁻¹ ; c° = 1,0 mol.L⁻¹ ; Q_r sans unité

Q_r est égal aux produits des activités des produits, avec en exposant leur coefficient stœchiométrique, sur le produit des activités des réactifs avec en exposant leur coefficient stœchiométrique.

Si les espèces chimiques A,B,C,D sont en solution aqueuse alors le quotient de réaction vaut :

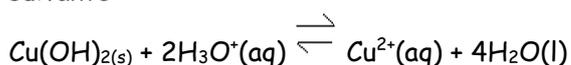
$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}$$

L'expression de Q_r simplifiée :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{1,0}\right)^c \cdot \left(\frac{[D]}{1,0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{1,0}\right)^a \cdot \left(\frac{[B]}{1,0}\right)^b}$$

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

Exercice : déterminer l'expression du quotient de réaction Q_r correspondant à l'équation chimique suivante :

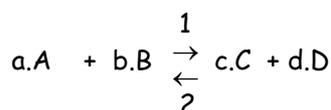


Le solvant est l'eau.

II-3 Constante d'équilibre K

Lorsqu'un système chimique, siège d'une transformation partielle, atteint un état d'équilibre chimique, le quotient de réaction Q_{req} est égal à la constante d'équilibre K. Soit l'équation chimique

suivante :



La constante K d'équilibre vaut :

$$K = Q_{req} = \frac{(a_C)_{eq}^c \cdot (a_D)_{eq}^d}{(a_A)_{eq}^a \cdot (a_B)_{eq}^b}$$

Les activités et la constante d'équilibre sont sans unité

Lorsque les espèces chimiques sont en solution aqueuse alors la constante d'équilibre vaut :

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

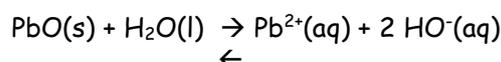
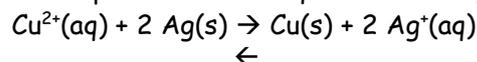
concentration en mol.L⁻¹ et K sans unité.

Attention :

- la constante d'équilibre ne dépend pas des concentrations initiales mais uniquement de la température ! L'indice 'eq' signifie qu'il s'agit des concentrations des espèces chimiques lorsque l'équilibre chimique est atteint.

- Plus la constante d'équilibre est élevée plus l'avancement final x_f tend vers x_{max}

Exercice : écrire les constantes d'équilibre correspondantes aux équations chimiques suivantes :



II-4 taux d'avancement final τ_f

Le tau d'avancement final d'une réaction, grandeur sans unité, est égal au rapport de l'avancement final x_f (mol) sur l'avancement maximal x_{max} (mol)

$$\tau_f =$$

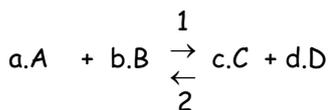
Que signifie la valeur $\tau_f = 0$? $\tau_f = 1$?

II-5 Sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique

Lorsque le quotient de réaction Q_r est différent de K

le système n'est pas à l'équilibre.

Soit la réaction chimique suivante :



Expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

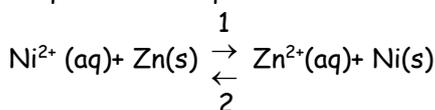
Si $Q_r < K$, il n'y a pas assez de produits. Il faut donc que la réaction chimique se produise dans le sens direct (sens 1).

Si $Q_r = K$: l'équilibre est atteint, les concentrations des espèces chimiques ne varient pas

Si $Q_r > K$, il y a trop de produits, la réaction se déroule dans le sens inverse (2), des produits sont consommés.

Exercice : On réalise une pile à partir des couples oxydant-réducteur Zn^{2+} / Zn et Ni^{2+} / Ni . Chaque solution a pour volume $V = 100 \text{ mL}$ et la concentration initiale en ion positif vaut $c = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

L'équation chimique de la réaction est :



La constante d'équilibre vaut $K = 10^{18}$.

Calculer la valeur du quotient de réaction initial qu'on notera $Q_{r,i}$. En déduire le sens d'évolution de la réaction.

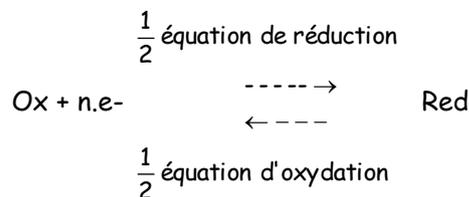
Correction [vidéo](#).

III) La pile : transfert spontané d'électrons

III-1 Rappel sur les réactions d'oxydo-réduction

A compléter avec les mots : perte, électrons, réducteur, gagner, gain

Un **oxydant** est une espèce chimique qui peut gagner un ou plusieurs électrons. Un réducteur peut **perdre** un ou plusieurs **électrons**. Un **couple d'oxydoréduction Ox/Red** est constitué par un oxydant et son réducteur conjugué liés par une demi-équation d'oxydoréduction :



(avec 'n' nombre d'électron)

Une demi-équation d'oxydation correspond à une perte d'électron, une demi-équation de réduction à un gain d'électron.

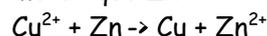
Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples d'oxydoréduction : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .

La réaction d'oxydoréduction peut s'écrire :



avec a,b,c,d nombres stoechiométriques.

Exercice : la réaction entre les ions Cu^{2+} et le zinc métallique Zn :



- 1) Quels sont les deux couples Ox/Red ?
- 2) Ecrire les demi équation de réduction et d'oxydation

Remarque : une équation de réduction donne un réducteur, une réaction d'oxydation donne un oxydant

Comment équilibrer une équation d'oxydoréduction ?

En milieu acide

- 1) équilibrer chaque demi-équation de la manière suivante :
 - a) équilibrer le nombre d'atome de l'élément oxydé
 - b) équilibrer le nombre d'atomes d'oxygène avec des molécules d'eau
 - c) équilibrer le nombre d'atome d'hydrogène avec les ions H^+
 - d) équilibrer les charges électriques avec les électrons
- 2) multiplier la demi-équation de réduction par le nombre d'électron intervenant dans la demi-équation d'oxydation et inversement.

Milieu basique : même technique mais on ajoute autant d'ion HO^- que d'ion H^+ de part et d'autre de l'équation. On remplace ($H^+ + HO^-$) par H_2O .

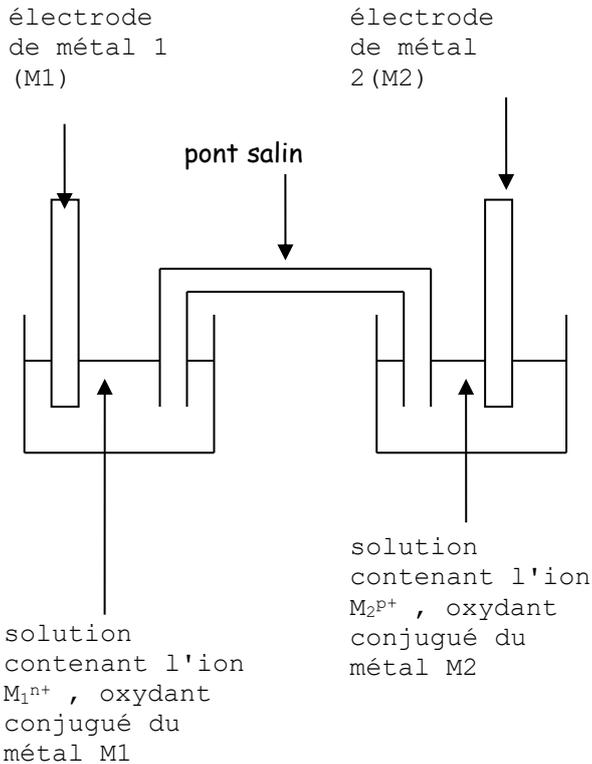
Exercice :

1) Equilibrer l'équation d'oxydoréduction entre les ions permanganate MnO_4^- et l'acide oxalique $C_2H_2O_4$. Couples redox : MnO_4^-/Mn^{2+} $CO_2/H_2C_2O_4$. Donner le nom de chaque $\frac{1}{2}$ équation en justifiant.

2) Quels sont, pour chaque couple, l'oxydant et son réducteur conjugué.

[Correction vidéo](#)

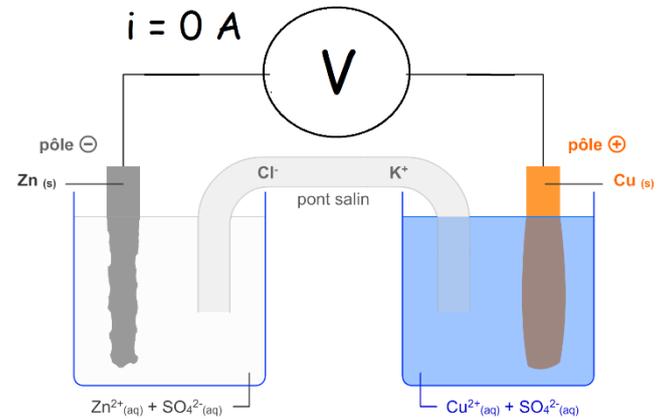
III-2 Constitution d'une pile électrochimique



(vidéo)

Une pile (générateur électrochimique) est constituée de deux compartiments distincts contenant chacun un couple oxydant/réducteur M_1^{n+}/M_1 et M_2^{p+}/M_2 . Les 2 compartiments sont reliés par un pont salin. Le pont salin est constitué d'ions qui, en se déplaçant, assurent le passage du courant électrique. Les plaques de métal sont appelées les électrodes. La pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique.

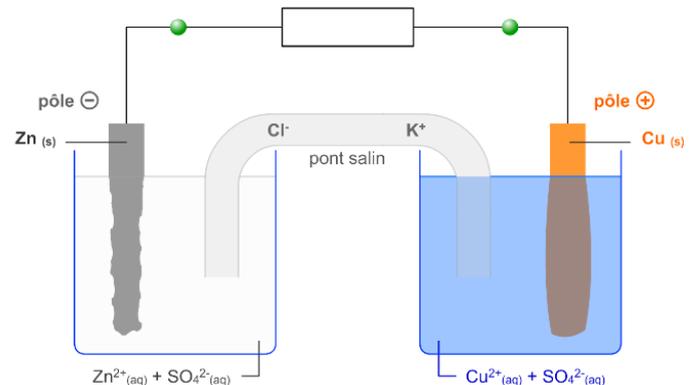
On appelle tension à vide U_0 (ou force électromotrice, E), la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant. U_0 est mesurée avec un voltmètre :



III-3 Fonctionnement d'une pile

Pour comprendre le fonctionnement d'une pile, on prend l'exemple de la pile Daniell. Cliquez sur l'animation suivante : [la pile Daniell](#)

● électron e^-



A compléter avec les mots : négatif, positif, réduction, électrodes, courant i , oxydation, +, -.

Les électrons sortent de l'électrode constituant le pôle _____ de la pile. Cette demi-pile est le siège d'une _____

Equation chimique correspondante pour la pile Daniell :

Les électrons entrent par l'électrode constituant le pôle _____ de la pile. Cette demi-pile est le siège d'une _____.

Equation chimique correspondante :

Les électrons se déplacent dans les _____ et les conducteurs qui les relient.

Le sens conventionnel du courant i est du pôle _____ vers le pôle _____ de la pile (sens inverse de celui des électrons).

A l'intérieur de la pile (solutions et pont salin), les cations se déplacent dans le sens du _____ et les anions dans le sens inverse.

L'équation de fonctionnement de la pile est établie en faisant la somme des 2 équations chimiques qui se déroulent aux électrodes.

Dans le cas de la pile Daniell, l'équation de fonctionnement est :

III-4 Limites d'utilisation d'une pile

Rappel : une intensité $I = 1 \text{ A}$ correspond au passage, à , travers une section S de conducteur, d'une charge électrique $Q = 1 \text{ coulomb(C)}$ par seconde : $I = 1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$

Lorsque le quotient de réaction Q_r , correspondant à l'équation de fonctionnement de la pile, est égal à la constante d'équilibre k de la réaction, l'équilibre est atteint, la pile ne débite plus de courant. Elle est complètement déchargée.

Si $Q_r = k$ alors $I =$

(vidéo) La capacité Q d'une pile est égale à la quantité maximale de charge électrique quelle peut fournir à un circuit avant d'être complètement déchargée :

$$Q(\text{max}) = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$$

Avec :

$Q(\text{max})$: capacité de la pile en coulomb (C)

I : intensité du courant dans le circuit en ampère (A)

Δt : durée de fonctionnement de la pile en seconde (s)

$n(e^-)$: quantité maximale d'électrons échangée en mole(mol) avec le circuit

$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, nombre d'Avogadro

$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$: charge élémentaire en coulomb(C)

Remarque : (vidéo) on peut utiliser également le Faraday, noté, F qui correspond à la quantité de charge électrique fournie par mole d'électrons :
 $1 \text{ F} = N_A \times e = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} = 9,64 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$Q(\text{max}) = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot N_A \cdot e = n(e^-) \times F$$

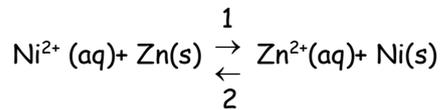
Exercice :

1) Une batterie de vélo a une capacité $Q(\text{max}) = 17 \text{ A} \cdot \text{h}$

2) Sachant que le moteur électrique nécessite une intensité moyenne $I = 5 \text{ A}$, quelle est la durée de fonctionnement maximale de fonctionnement de la batterie avant recharge ?

Exercice : On réalise une pile à partir des couples oxydant-réducteur $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ et $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$. Chaque solution a pour volume $V = 100 \text{ mL}$ et la concentration initiale en ion positif vaut $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les métaux constituent les réactifs en excès.

L'équation chimique de la réaction est :



La constante d'équilibre vaut $K = 10^{18}$.

On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique

a) Comment varie la concentration des ions positifs dans chaque bêtecher ? En déduire l'évolution du quotient de réaction Q_r .

b) La réaction étant considérée comme totale, calculer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

c) Quelle relation existe-t-il entre x_{max} et la quantité de matière d'électrons qui ont circulés ? En déduire la capacité $Q(\text{max})$ de la pile.

III-5 Couples oxydant-réducteur usuels

Pour optimiser les piles il est nécessaire de trouver des métaux très réducteurs cédant facilement des électrons. Ces métaux appartiennent généralement à la première ou la seconde colonne du tableau périodique (bloc s). Ils peuvent perdre respectivement 1 ou 2 électrons.

couples redox	équation redox correspondante
L'ion hypochlorite /ion chlorure (présent dans l'eau de javel $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$)	milieu basique :
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	milieu acide
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	milieu acide
acide ascorbique, réducteur du couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	milieu acide
Li^+ / Li	milieu acide