

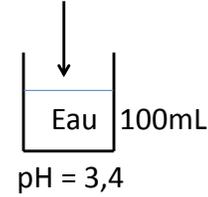
**Chapitre 11 : Évolution spontanée d'un système chimique.**

**I. Les réactions totale et limitée.**

1. Expérience  $\text{H}_3\text{CCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{CCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$n(\text{H}_3\text{CCOOH})_{\text{intro}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El(mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$	excès	0	0
En cours de trans (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3} - x$	excès	x	x
EF (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3} - x_m$ 0	excès	$x_m$ $1,0 \cdot 10^{-3}$	$x_m$ $1,0 \cdot 10^{-3}$



Avancement final  $x_f$ : C'est la valeur de l'avancement **expérimental** à la fin de la réaction (avancement maxi «réel».)

D'après le tableau d'avancement:

$$x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V = 10^{-3,4} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \neq x_m$$

EF (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3} - x_f$ $9,6 \cdot 10^{-4}$	excès	$x_f$ $4,0 \cdot 10^{-5}$	$x_f$ $4,0 \cdot 10^{-5}$
----------	--	-------	------------------------------	------------------------------

Csq: le réactif en défaut n'a pas été entièrement été consommé.

**2. Réaction limitée :**

**Réaction à la fin de laquelle le réactif en défaut n'est pas entièrement consommé:  $x_f < x_m$**



(ici  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  n'est quasiment pas consommé) donc:



sens 1 ou sens direct de l'équation : ici, chocs peu «efficaces» entre  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$

sens 2 ou sens inverse de l'équation : ici, chocs plus «efficaces» entre  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$

Rq: Ces 2 transformations se produisent simultanément.

**3. Réaction totale:**

**Réaction à la fin de laquelle le réactif en défaut est entièrement consommé :  $x_f = x_m$**

**4. Prévoir si une réaction est totale ou limitée :**

a. Comparer  $x_f$  et  $x_m$  :

**Réaction limitée :  $x_f < x_m$**

**Réaction totale :  $x_f = x_m$**

b. Déterminer la valeur du taux d'avancement de la réaction:

On appelle taux d'avancement  $\tau$  la grandeur sans unité :  $\tau = \frac{x_f}{x_m}$

**Réaction limitée :  $\tau < 1$**

**Réaction totale :  $\tau = 1$**

## II. Étude des réactions limitées :

1. Exemple : On mélange 50 mL d'une solution contenant des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  avec 50mL d'une solution contenant des ions bismuth V  $\text{Bi}^{5+}$ . La réaction est limitée, on obtient une solution qui contient les 2 espèces précédentes et les produits formés : des ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et des ions bismuth III  $\text{Bi}^{3+}$ .

On réalise 3 fois cette expérience avec des quantités initiales différentes:

1<sup>ère</sup> expérience :

$$2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Bi}^{5+}(\text{aq}) = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{Bi}^{3+}(\text{aq})$$

EI (mol)	$5.10^{-3}$	$4.10^{-4}$	0	0
En cours de trans. (mol)	$5.10^{-3} - 2.x$	$4.10^{-4} - x$	x	x
EF(mol)	$4,4.10^{-3}$	$1.10^{-4}$	$3.10^{-4}$	$3.10^{-4}$
EF (mol.L <sup>-1</sup> )	$4,4.10^{-2}$	$1.10^{-3}$	$3.10^{-3}$	$3.10^{-3}$

2<sup>ème</sup> expérience :

$$2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Bi}^{5+}(\text{aq}) = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{Bi}^{3+}(\text{aq})$$

EI (mol)	$5.10^{-3}$	$2.10^{-3}$	0	0
En cours de trans. (mol)	$5.10^{-3} - 2.x$	$2.10^{-3} - x$	x	x
EF(mol)	$3,4.10^{-3}$	$1,2.10^{-3}$	$8.10^{-4}$	$8.10^{-4}$
EF (mol.L <sup>-1</sup> )	$3,4.10^{-2}$	$1,2.10^{-3}$	$8.10^{-3}$	$8.10^{-3}$

3<sup>ème</sup> expérience :

$$2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Bi}^{5+}(\text{aq}) = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{Bi}^{3+}(\text{aq})$$

EI (mol)	$1,0.10^{-3}$	$5,64.10^{-3}$	0	0
En cours de trans. (mol)	$1,0.10^{-3} - 2.x$	$5,64.10^{-3} - x$	x	x
EF(mol)	$5,0.10^{-4}$	$5,39.10^{-3}$	$2,5.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$
EF (mol.L <sup>-1</sup> )	$5,0.10^{-3}$	$5,39.10^{-2}$	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$

Calcul du rapport suivant pour les 3 expériences : 
$$\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{eq}}^1 \times [\text{Bi}^{3+}]_{\text{eq}}^1}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}^2 \times [\text{Bi}^{5+}]_{\text{eq}}^1}$$

← eq = final  
 ← puissance égale au coefficient stoechiométrique

On constate que ce rapport est constant ( $\approx 4,6$ ) pour les 3 expériences.

**Toute réaction limitée est régie par une constante appelée constante d'équilibre et notée  $K_{\text{eq}}$ .**

2. Expression de la constante d'équilibre : cas général :

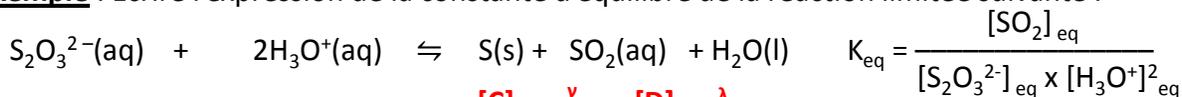
$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \lambda D \quad K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}]_{\text{eq}}^\gamma \times [\text{D}]_{\text{eq}}^\lambda}{[\text{A}]_{\text{eq}}^\alpha \times [\text{B}]_{\text{eq}}^\beta}$$

← eq = final  
 **$K_{\text{eq}}$  est sans unité**  
**[A], [B], [C] et [D] en mol/L**

$K_{\text{eq}}$  est une constante qui ne dépend que de la température.

**Rq** : Si un réactif ou un produit est de l'**eau** (un solvant) ou un **solide** (ex  $\text{Cu}(s)$ ), **il n'apparaît pas dans l'expression de  $K_{\text{eq}}$ .**

**Exemple** : Écrire l'expression de la constante d'équilibre de la réaction limitée suivante :



**Rq** : autre expression de la constante d'équilibre :

$$K_{\text{eq}} = \frac{\left(\frac{[\text{C}]_{\text{eq}}}{C_0}\right)^\nu \times \left(\frac{[\text{D}]_{\text{eq}}}{C_0}\right)^\lambda}{\left(\frac{[\text{A}]_{\text{eq}}}{C_0}\right)^\alpha \times \left(\frac{[\text{B}]_{\text{eq}}}{C_0}\right)^\beta} \quad C_0 = 1 \text{ mol/L}$$

### 3. Mélange réactionnel : évolution vers l'équilibre chimique :

On étudie la réaction limitée :  $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightleftharpoons \gamma\text{C} + \lambda\text{D}$

Dans le milieu réactionnel, à l'état initial, on introduit les 4 espèces : A, B, C et D.

Quel va être le sens d'évolution spontanée du système chimique ? Sens 1 (direct) ou sens 2 (inverse) :

**On appelle quotient de réaction, noté  $Q_r$ , le rapport suivant :** 
$$Q_r = \frac{[\text{C}]^\nu \times [\text{D}]^\lambda}{[\text{A}]^\alpha \times [\text{B}]^\beta}$$

Ce rapport peut être calculé pour un état quelconque du système :

– à l'état initial  $\rightarrow Q_{r_{\text{Ei}}}$

– au cours de la transformation  $\rightarrow Q_{r_{\text{en cours de trans}}}$  ( ou  $Q_r$  )

– à l'état final  $\rightarrow Q_{r_{\text{EF}}} = K_{\text{eq}}$

Intérêt de calculer la valeur de  $Q_r$  :

$$Q_r = \frac{\ll[\text{produit}]\gg}{\ll[\text{réactif}]\gg}$$

On calcul  $Q_{r_{\text{Ei}}}$  (ou  $Q_{r_i}$ ), 3 cas peuvent se présenter :

1<sup>er</sup> Cas :  $Q_{r_{\text{Ei}}} = K_{\text{eq}} \rightarrow$  le **système** chimique est **à l'équilibre**, il n'évolue pas.

2<sup>ème</sup> Cas :

$Q_{r_{\text{Ei}}} < K_{\text{eq}}$  : le système évolue jusqu'à ce que  $Q_r = K_{\text{eq}}$  :  $Q_r \nearrow$ , [produit]  $\nearrow$ , [réactif]  $\searrow$ , **évolution sens 1**

3<sup>ème</sup> Cas :

$Q_{r_{\text{Ei}}} > K_{\text{eq}}$  : le système évolue jusqu'à ce que  $Q_r = K_{\text{eq}}$  :  $Q_r \searrow$ , [produit]  $\searrow$ , [réactif]  $\nearrow$ , **évolution sens 2**

### III. Application: Les piles :

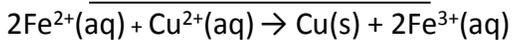
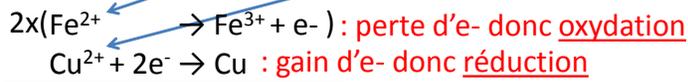
## 1. Rappels: réaction d'oxydoréduction:

### Exemple 1:

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  réagissent avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  pour former des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et du cuivre métallique Cu.

Donnée:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

1. Écrire les 2 demi-équation redox
2. Écrire l'équation bilan (réaction totale).



C'est une réaction de **transfert d'un ou plusieurs électrons** d'un réducteur vers un oxydant.

Exemple 2: donnée:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$   $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Mêmes questions mais pour la réaction entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

