

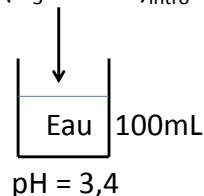
Chapitre 11 : Évolution spontanée d'un système chimique.

I. Les réactions totale et limitée.

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

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 $1,0 \cdot 10^{-3}$

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



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 H_3CCOOH n'est quasiment pas consommé) donc:



sens 1 ou sens direct de l'équation : ici, chocs peu «efficaces» entre H_3CCOOH et H_2O

sens 2 ou sens inverse de l'équation : ici, chocs plus «efficaces» entre H_3CCOO^- et H_3O^+

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 τ 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 SO_4^{2-} avec 50mL d'une solution contenant des ions bismuth V 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 Bi^{3+} .

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

1^{ère} 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 ⁻¹)	$4,4.10^{-2}$	1.10^{-3}	3.10^{-3}	3.10^{-3}

2^{ème} 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 ⁻¹)	$3,4.10^{-2}$	$1,2.10^{-3}$	8.10^{-3}	8.10^{-3}

3^{ème} 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 ⁻¹)	$5,0.10^{-3}$	$5,39.10^{-2}$	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$

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_{eq} .

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

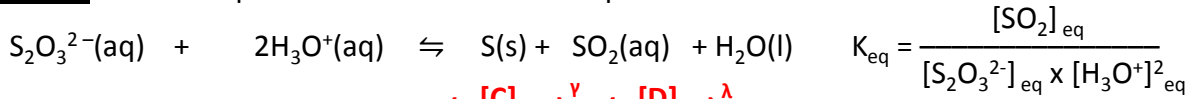
$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \lambda D \quad K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}]_{\text{eq}}^\gamma \times [\text{D}]_{\text{eq}}^\lambda}{[\text{A}]_{\text{eq}}^\alpha \times [\text{B}]_{\text{eq}}^\beta}$$

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

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

2^{ème} 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^{ème} 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 :

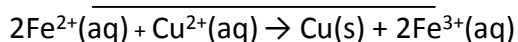
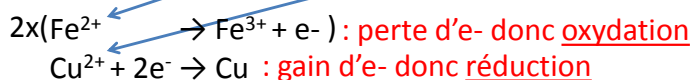
1. Rappels: réaction d'oxydoréduction:

Exemple 1:

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

Donnée: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Cu^{2+}/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 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

