

Partie A. Équilibre chimique

1.1. Rappel de première : Transformation chimique

• Lorsqu'on étudie une transformation chimique, il arrive que la réaction s'arrête lorsque l'un des réactifs est totalement consommé. Dans ce cas, la réaction est dite totale.

↳ Exemple de la combustion de 10 mol. de propane dans 10 mol. de dioxygène :

Unité : mol.		1 C ₃ H _{8(g)}	+	5 O _{2(g)}	→	3 CO _{2(g)}	+	4 H ₂ O _(g)
État initial	x = 0	10		10		0		0
État intermédiaire	x	10 - 1 x		10 - 5 x		0 + 3 x		0 + 4 x
État final	x _{final} = x _{max.} = 2	8		0		6		8

La réaction est totale, l'état final est identique à l'état maximal : x_{final} = x_{max.}

• Cependant le plus souvent, on observe à l'échelle macroscopique que le système cesse d'évoluer quand il atteint un état différent de l'état maximal.

↳ Exemple de la réaction d'une mol. d'ions fer(II) avec une mol. d'ions argent.

Unité : mol.		Fe ²⁺ _(aq)	+	Ag ⁺ _(aq)	⇌	Fe ³⁺ _(aq)	+	Ag _(s)
État initial	x = 0	1,0		1,0		0		0
État intermédiaire	x	1,0 - x		1,0 - x		x		x
État final Observé	x _{final} = 0,6	0,4		0,4		0,6		0,6
État maximal Calculé	x _{max.} = 1	0		0		1,0		1,0

L'état final est différent de l'état maximal : x_{final} < x_{max.}. La réaction n'est plus totale, il s'agit d'un équilibre, où les réactifs et les produits sont présents simultanément.

1.2. Équilibre dynamique

• Même si le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique, des transformations continuent d'avoir lieu entre réactifs et entre produits à l'échelle microscopique. Ces transformations étant en sens inverse l'une de l'autre, elles se compensent.

La double flèche ⇌ indique que la transformation se déroule à l'échelle microscopique aussi bien :

↳ dans le sens direct ou sens ① : Réactifs → Produits.

↳ dans le sens indirect ou sens ② : Produits → Réactifs.

Des transformations continuent d'avoir lieu à l'échelle microscopique. On dit que l'équilibre est dynamique.

1.3. Taux d'avancement final

- Le taux d'avancement final caractérise un équilibre en comparant l'avancement final observé avec l'avancement maximal.

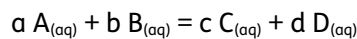
Le taux d'avancement final est le rapport entre l'avancement final observé et l'avancement maximal, calculé comme si la réaction était totale. Il est noté τ et n'a pas d'unité : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max.}}}$.

Réaction totale	Équilibre
$x_{\text{final}} = x_{\text{max.}}$	$x_{\text{final}} < x_{\text{max.}}$
$\tau = 1$	$0 < \tau < 1$

- Un tableau d'avancement ne permet pas d'établir la constitution de l'état final d'un système chimique à l'équilibre. C'est pourquoi un nouvel outil est nécessaire.

2.1. Quotient de réaction

- On étudie la transformation chimique en solution aqueuse suivante, où A et B sont les réactifs, C et D les produits et a, b, c et d les coefficients stœchiométriques correspondants.



Le quotient de réaction est une grandeur sans dimension qui caractérise l'état de ce système chimique pour une composition en espèces chimiques A, B, C et D, donnée.

Le quotient de réaction est noté Q_r et peut être calculé pour n'importe quel état du système chimique.

- Certains états du système sont plus intéressants que d'autres :

		Notation
État initial :	Avant toute évolution du système	$Q_{r,\text{initial}}$
État final :	Lorsque le système n'évolue plus	$Q_{r,\text{final}}$
État maximal (si la réaction était totale) :	Réactif limitant entièrement consommé	$Q_{r,\text{max.}}$
État minimal :	En l'absence d'un produit	$Q_{r,\text{min.}}$
Équilibre :	Pour un équilibre établi	$Q_{r,\text{éq.}}$

- Les quotients de réaction peuvent être très grands ou très petits, mais ils sont toujours positifs.

2.2. Expression du quotient de réaction

Soit la transformation en phase aqueuse : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

L'expression du quotient de réaction caractérisant cette transformation est : $Q_r = \frac{a(C_{(aq)})^c \times a(D_{(aq)})^d}{a(A_{(aq)})^a \times a(B_{(aq)})^b}$.

Les quotients de réaction sont sans unités.

↳ La lettre « a » désigne l'activité de l'espèce chimique. Dans le cas des solutions aqueuses diluées, elle vaut, pour une espèce dissoute $A_{(aq)}$: $a(A_{(aq)}) = \frac{[A_{(aq)}]}{c^0}$ avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ où $[A_{(aq)}]$ est la concentration en quantité de matière de l'espèce $A_{(aq)}$.

↳ Les produits se trouvent au numérateur ; les réactifs au dénominateur.

↳ Chaque activité est affectée d'un exposant égal au coefficient stœchiométrique de l'espèce correspondante.

↳ L'activité de l'eau solvant vaut 1 : $a(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1$.

↳ L'activité des espèces solides éventuelles vaut également 1.

3.1. Évolution spontanée – Exemple

• On étudie l'évolution du système chimique suivant : $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Ag}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$.

↳ Le quotient de réaction est : $Q_r = \frac{a(\text{Fe}^{3+}_{(aq)})^1 \times a(\text{Ag}_{(s)})^1}{a(\text{Fe}^{2+}_{(aq)})^1 \times a(\text{Ag}^+_{(aq)})^1}$, soit en simplifiant : $Q_r = \frac{a(\text{Fe}^{3+}_{(aq)}) \times a(\text{Ag}_{(s)})}{a(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}) \times a(\text{Ag}^+_{(aq)})}$.

En exprimant les activités, il vient : $Q_r = \frac{\frac{[\text{Fe}^{3+}_{(aq)}]}{c^\circ} \times 1}{\frac{[\text{Fe}^{2+}_{(aq)}]}{c^\circ} \times \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}]}{c^\circ}}$, et enfin : $Q_r = \frac{[\text{Fe}^{3+}_{(aq)}] \times c^\circ}{[\text{Fe}^{2+}_{(aq)}] \times [\text{Ag}^+_{(aq)}]}$

• On calcule ce quotient de réaction pour différents états initiaux, puis on détermine les quotients de réaction correspondants lorsque le système à l'équilibre n'évolue plus :

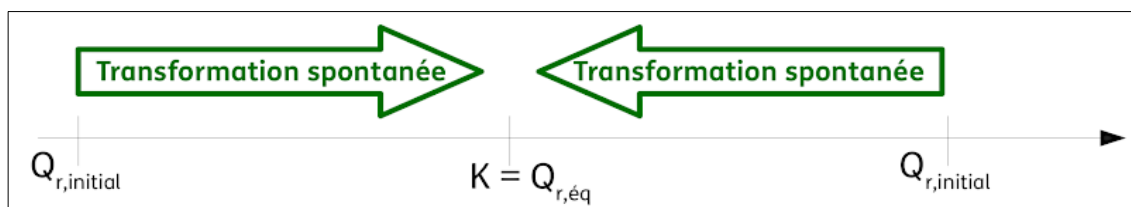
$Q_{r,\text{initial}}$	0	0,5	10
$Q_{r,\text{final}} = Q_{r,\text{éq.}}$	3,2	3,2	3,2

↳ On observe que quel que soit l'état initial, le quotient de réaction à l'état d'équilibre final vaut une même valeur : $Q_{r,\text{final}} = Q_{r,\text{éq.}} = \text{Constante}$.

3.2. Équilibres – Constante d'équilibre

• Cette situation se généralise à de nombreux systèmes chimiques qui sont tous des équilibres : réactions de dissolution / précipitation, réactions acido-basique, réactions redox.

↳ Sur une échelle de quotient de réaction on peut représenter l'évolution spontanée du système. Quel que soit l'état initial, à l'équilibre $Q_{r,\text{éq.}} = K$.



La constante d'équilibre K d'un système chimique est la valeur particulière prise par le quotient de réaction Q_r lorsque le système est à l'équilibre : $Q_{r,\text{éq.}} = K$.

Lorsqu'un système chimique évolue depuis un état initial quelconque, le quotient de réaction Q_r varie pour atteindre la valeur de la constante d'équilibre K.

Si $Q_r < K$	Si $Q_r > K$	Si $Q_r = K$
Q_r augmente pour se rapprocher de K, en \nearrow les produits et en \searrow les réactifs.	Q_r diminue pour se rapprocher de K en \searrow les produits et en \nearrow les réactifs.	Q_r ne varie pas.
La réaction évolue dans le sens direct ou sens ①. Les produits sont formés; les réactifs sont consommés.	La réaction évolue dans le sens inverse ou sens ②. Les réactifs sont formés; les produits sont consommés.	La transformation est à l'équilibre.
Réactifs \rightarrow Produits	Réactifs \leftarrow Produits	Réactifs \rightleftharpoons Produits

3.3. Expression de la constante d'équilibre

- Les valeurs des constantes d'équilibre K de tous les équilibres chimiques sont connues et répertoriées dans des tables. K est sans dimension.

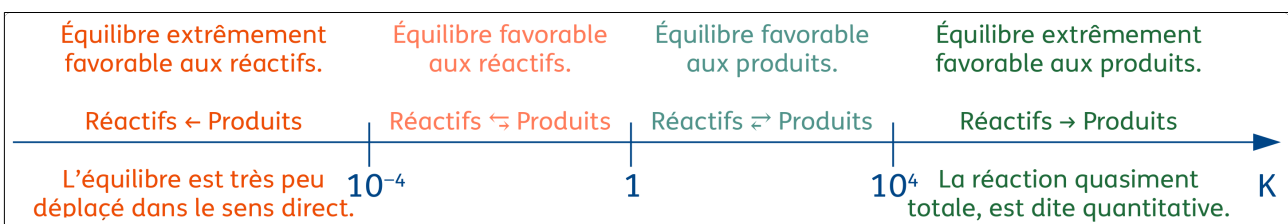
Pour le système chimique en solution aqueuse suivant : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

La constante d'équilibre, valeur du quotient de réaction à l'équilibre vaut : $K = \frac{a(C_{(aq)})_{\text{éq}}^c \times a(D_{(aq)})_{\text{éq}}^d}{a(A_{(aq)})_{\text{éq}}^a \times a(B_{(aq)})_{\text{éq}}^b}$.

La constante d'équilibre ne dépend que de la température. Elle est parfois notée K(T)

3.4. Interprétation de la constante d'équilibre

- La valeur de la constante d'équilibre donne une première indication sur l'état d'équilibre final du système. Sur une échelle de constantes d'équilibre :



4. Établir la composition d'un état final à l'aide de la constante d'équilibre

- On étudie le système contenant initialement 0,1 mol. d'ions fer(II) avec 0,1 mol. d'ions argent, dans un volume de solution $V_{\text{total}} = 1 \text{ L}$.

Unité : mol.		Fe ²⁺ _(aq)	+	Ag ⁺ _(aq)	⇌	Fe ³⁺ _(aq)	+	Ag _(s)
État initial	x = 0	0,1		0,1		0		0
État intermédiaire	x	0,1 - x		0,1 - x		x		x
État final	x _{final} = x _{éq.}	0,1 - x _{éq.}		0,1 - x _{éq.}		x _{éq.}		x _{éq.}

↳ On exprime la constante d'équilibre : $K = \frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq.}} \times c^0}{[Fe^{2+}]_{\text{éq.}} \times [Ag^+]_{\text{éq.}}}$.

↳ Les concentrations en quantités de matière sont : $[Fe^{3+}]_{\text{éq.}} = \frac{x_{\text{éq.}}}{V_{\text{total}}}$, $[Fe^{2+}]_{\text{éq.}} = \frac{0,1 - x_{\text{éq.}}}{V_{\text{total}}}$, $[Ag^+]_{\text{éq.}} = \frac{0,1 - x_{\text{éq.}}}{V_{\text{total}}}$.

On injecte ces expressions dans celle de la constante, pour obtenir : $K = \frac{x_{\text{éq.}} \times c^0 \times V_{\text{total}}}{(0,1 - x_{\text{éq.}})^2}$.

Le volume total étant de $V_{\text{total}} = 1 \text{ L}$ et $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il vient : $K = \frac{x_{\text{éq.}}}{(0,1 - x_{\text{éq.}})^2}$.

↳ En remplaçant avec $K = 3,2$ et en réarrangeant, on trouve : $3,2 \times x_{\text{éq.}}^2 - 1,64 \times x_{\text{éq.}} + 3,2 \cdot 10^{-2} = 0$.

↳ On résout cette équation du second degré pour ne garder que la solution chimiquement significative : $x_{\text{éq.}} = 0,02 \text{ mol}$. La dernière ligne du tableau devient alors :

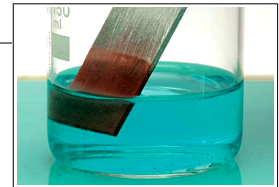
Unité : mol.		Fe ²⁺ _(aq)	+	Ag ⁺ _(aq)	⇌	Fe ³⁺ _(aq)	+	Ag _(s)
État final	x _{final} = x _{éq.} = 0,02	0,08		0,08		0,02		0,02

Partie B. Équilibres d'oxydo-réduction

1. Transformation redox spontanée

• Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution d'ions cuivre (II) on observe la formation de cuivre métallique et d'ions zinc. Un échange spontané d'électrons a lieu entre les réactifs selon : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$.

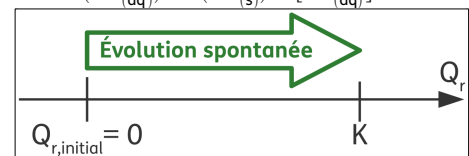
La constante de cet équilibre redox vaut $K = 10^{36,7}$, favorable aux produits.



• Le quotient de réaction pour un état quelconque de ce système est $Q_r = \frac{a(\text{Cu}_{(\text{s})}) \times a(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})})}{a(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}) \times a(\text{Zn}_{(\text{s})})} = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]}$.

↳ Ici, le quotient de réaction à l'état initial vaut : $Q_{r,\text{ini}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}} = 0$.

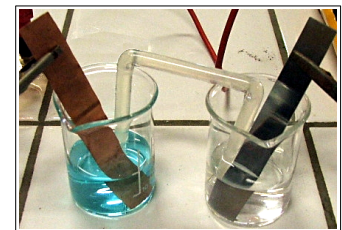
Le système évolue en sorte que Q_r se rapproche de K . Le système évolue dans le sens 1, pour former du cuivre et des ions zinc.



• Cet échange spontané peut également se faire en détournant les électrons dans un circuit électrique. Pour cela, on sépare les réactifs en formant deux électrodes.

↳ L'électrode de cuivre contient les deux constituants du couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$: c'est une lame de cuivre qui plonge dans une solution de sulfate de cuivre (II)

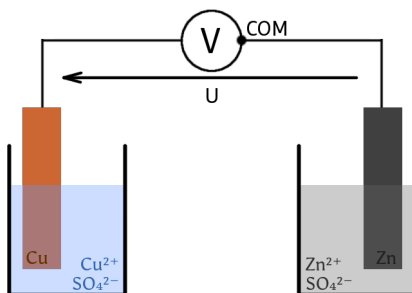
↳ L'électrode de zinc comporte les deux constituants du couple $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$: c'est une lame de zinc qui plonge dans une solution de sulfate de zinc.



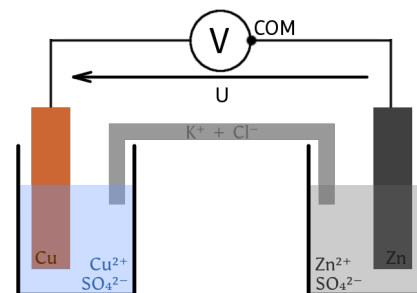
• Partant d'un système hors équilibre, où les quatre espèces sont présentes et où $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = [\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]$, le quotient de réaction initial vaut $Q_{r,\text{ini}} = 1$. Le système évolue spontanément pour que $Q_{r,\text{éq.}} = K = 10^{36,7}$: la réaction a bien lieu dans le sens direct.

2. Pile Daniell : tension à vide

• Si l'on se contente de brancher un voltmètre aux bornes des deux électrodes, la tension à vide obtenue est nulle : $U = 0,0 \text{ V}$.



• Si par contre, on relie les deux électrodes par un pont salin, une tension à vide apparaît : $U = 1,10 \text{ V}$.



↳ L'électrode de cuivre est le pôle \oplus de la pile Daniell ; l'électrode de zinc le pôle \ominus .

• Le pont salin contient des ions mobiles. Il s'agit d'un matériau poreux (papier filtre) imbibée d'une solution aqueuse de chlorure de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) ou de nitrate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$)

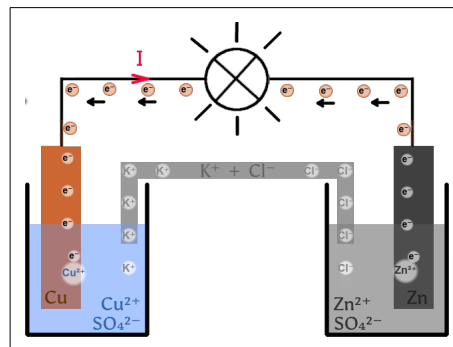
• Dans cette situation, aucun électron n'est échangé et la pile reste hors équilibre.

3. Pile Daniell : évolution spontanée

• Lorsque la pile fonctionne, elle débite un courant électrique I : la lampe brille. Ce courant électrique est constitué du flux d'électrons échangés par les électrodes à travers un circuit extérieur.

↳ Les électrons sont échangés spontanément, et le système chimique, hors équilibre, évolue vers un état d'équilibre. Le quotient de réaction Q_r se rapproche de K .

• L'état d'équilibre est atteint lorsque le système chimique n'évolue plus, il n'y a plus d'échange d'électrons : la pile est vide.



• L'échange d'électrons peut être modélisé par des demi-équations redox à chaque borne de la pile :

Lame de Cuivre	Lame de Zinc
Les électrons arrivant à la lame de cuivre sont captés par les ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ au contact desquels la lame se trouve.	Les électrons issus de la lame de zinc sont perdus par les atomes qui constituent la lame.
La demi-équation est : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$. Il s'agit d'une réduction.	La demi-équation est : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$. Il s'agit d'une oxydation.
L'électrode où a lieu la réduction s'appelle la cathode.	L'électrode où a lieu l'oxydation s'appelle l'anode.

• L'équation de fonctionnement de la pile est alors : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ avec $K = 10^{36,7}$.

4. Notion d'électrochimie

• Le courant électrique de ce type de circuit présente une double nature :

↳ dans les parties métalliques, il est constitué du mouvement d'ensemble des électrons. Ceux-ci se déplacent dans le sens inverse du sens conventionnel du courant.

↳ dans les électrolytes de la pile, ce même courant électrique est constitué du mouvement d'ensemble des ions des solutions et du pont salin. Les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant ; les anions dans le sens inverse.

• Le rôle du pont salin est double :

↳ du point de vue électrique, il assure la continuité du courant électrique dans le circuit.

↳ du point de vue chimique, il assure l'électroneutralité des solutions, en compensant la disparition des ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et l'apparition des ions $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$.

5. Capacité d'une pile

La capacité d'une pile est la charge électrique totale, exprimée en Coulomb (C) qu'elle peut délivrer avant d'être épuisée.

↳ La capacité d'une pile peut également s'exprimer en $\text{A}\cdot\text{h}$ ou en $\text{mA}\cdot\text{h}$.

• On considère une pile Daniell dont les plaques métalliques pèsent chacune 5 g et où chaque compartiment contient 100 mL d'une solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions métalliques.

↳ La constante d'équilibre très grande permet de considérer la réaction comme quasi totale. On détermine le réactif en défaut :

$$n_{\text{initial}}(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) = [\text{Cu}^{2+}_{(aq)}] \times V = 0,1 \times 0,1 = 10 \text{ mmol.}$$

$$n_{\text{initial}}(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{5}{65,4} = 76,5 \text{ mmol.}$$

Au regard des coefficients stœchiométriques, les ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ sont en défaut.

Unité : mmol.		$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	+	$\text{Zn}_{(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}_{(s)}$	+	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	10		76,5		$n_i(\text{Cu}_{(s)})$		$n_i(\text{Zn}^{2+}_{(aq)})$
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{éq.}}$	ε		66,5		$n_i(\text{Cu}_{(s)}) + 10$		$n_i(\text{Zn}^{2+}_{(aq)}) + 10$

On n'indique pas 0 pour la quantité de $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ à l'état final, mais la lettre ε , car il s'agit d'un équilibre. Même si l'équilibre est tellement déplacé que l'on peut considérer la réaction comme totale à l'échelle macroscopique, à l'échelle microscopique la présence d'ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ ne peut pas être exclue.

- D'après la demi-équation du couple $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$: $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$, on a : $\frac{n(e^-)}{2} = \frac{n(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})}{1}$.
- Le nombre d'électrons échangés est : $n(e^-) = 2 \times n(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) = 2 \times 10 = 20$ mmol.

Une mole d'électrons comporte $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (Nombre d'Avogadro) électrons, portant chacun une charge électrique $-e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ C. La charge électrique d'une mole de charge élémentaire s'appelle le Faraday et vaut : $F = N_A \times e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- La charge électrique de la pile étudiée vaut : $q = n(e^-) \times F = 20 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 1930 \text{ C}$.

Le courant électrique I qui traverse un conducteur est le rapport de la charge électrique ΔQ qui le traverse, à la durée Δt mise pour la traverser : $I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ avec ΔQ en coulomb (C) ; Δt en seconde (s) ; I en ampère (A)

- Conversion Coulomb \leftrightarrow ampère·heure. Un conducteur traversé par un courant de 1 A durant une heure, voit passer une charge électrique : $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$.

- La charge électrique de la pile étudiée devient : $q = \frac{1930}{3600} = 536 \text{ mA} \cdot \text{h}$.

6. Oxydants et réducteurs usuels

Oxydants usuels	Réducteurs usuels
Dioxygène O_2 , du couple $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 4 e^- = 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Dihydrogène H_2 , du couple $\text{H}^+_{(aq)} / \text{H}_{2(g)}$ $\text{H}_{2(g)} = 2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 e^-$
Dichlore Cl_2 , du couple $\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-_{(aq)}$ $\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-_{(aq)}$	Première colonne : alcalins Ex : Lithium Li du couple $\text{Li}^+_{(aq)} / \text{Li}_{(s)}$ $\text{Li}_{(s)} = \text{Li}^+_{(aq)} + e^-$
L'eau de Javel contient les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$ du couple $\text{ClO}^-_{(aq)} / \text{Cl}^-_{(aq)}$ en milieu basique. $\text{ClO}^-_{(aq)} + 2 e^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cl}^-_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)}$	Deuxième colonne : alcalino-terreux Ex : Magnésium Mg du couple $\text{Mg}^{2+}_{(aq)} / \text{Mg}_{(s)}$ $\text{Mg}_{(s)} = \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$
Vitamine C ou acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, du couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6_{(aq)} / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6_{(aq)}$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6_{(aq)} + 2 e^- + 2 \text{H}^+_{(aq)} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6_{(aq)}$	

- L'ensemble des première et deuxième colonnes de la classification périodique s'appelle le bloc « s ». En effet, la structure électronique de ces éléments se finit toujours en ns^1 ou ns^2 (avec $n = 2, 3, 4, \dots$)

- D'après les règles du duet et de l'octet, ces éléments se stabilisent en perdant un ou deux électrons. Ce sont donc les métaux réducteurs M des couples M^+ / M ou M^{2+} / M .

