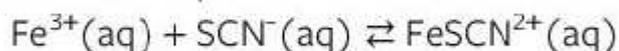


Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique. Modèle de l'équilibre dynamique.	Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits. <i>Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.</i>
Quotient de réaction Qr. Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$. Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.	Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système. Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation. <i>Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.</i>
Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.	<i>Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.</i>
Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.	Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile. Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale. <i>Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.</i>
Oxydants et réducteurs usuels.	Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux. Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.

Exercices : p.170 n° 15, 17, 19, 20, p.171 n° 26, p. 173 n° 30, p. 174 n° 33.

15 Déterminer un taux d'avancement final

La réaction entre les ions fer(III) Fe^{3+} et les ions thiocyanate SCN^- conduit à la formation d'ions thiocyanatofer FeSCN^{2+} selon l'équation chimique :



Lorsqu'on mélange 20 mL de solution de chlorure de fer(III) ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 10 mL de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$) de concentration $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient $11 \mu\text{mol}$ d'ions $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$.

- Déterminer les quantités de matière initiales d'ions fer(III) et d'ions thiocyanate introduites dans le mélange.
- Établir un tableau d'avancement de la transformation étudiée.
- Déterminer l'avancement final de cette transformation chimique.
- En déduire le taux d'avancement final de la transformation et indiquer si la transformation est totale ou non.

15 Déterminer un taux d'avancement final

$$1. n_i(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}]_i \times V_{\text{Fe}^{3+}} = 2,5 \times 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3} \\ = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_i(\text{SCN}^-) = [\text{SCN}^-]_i \times V_{\text{SCN}^-} = 4,5 \times 10^{-3} \times 10 \times 10^{-3} \\ = 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

2.

État du système	Avancement (mol)	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$		
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{Fe}^{3+})$	$n_i(\text{SCN}^-)$	0
Final	x_f	$n_i(\text{Fe}^{3+}) - x_f$	$n_i(\text{SCN}^-) - x_f$	x_f

3. D'après le tableau d'avancement :

$$x_f = n_f(\text{SCN}^-) = 11 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

4. Le taux d'avancement final est défini par $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$.

La réaction se fait mole à mole donc le réactif limitant est celui introduit en plus petite quantité, ici c'est l'ion thiocyanate.

Donc : $x_{\text{max}} = n_i(\text{SCN}^-) = 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$

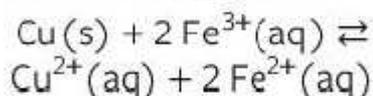
$$\tau_f = \frac{11 \times 10^{-6}}{4,5 \times 10^{-5}} = 0,24 \text{ soit } 24 \%$$

$\tau_f < 99 \%$, la transformation est non totale (limitée).

17 Déterminer un quotient de réaction

Un système chimique de volume $V = 100,0 \text{ mL}$ est constitué d'un mélange de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions fer(III) (Fe^{3+}) et $1,0 \times$

10^{-1} mol de cuivre (Cu). La transformation chimique qui se produit est modélisée par la réaction d'équation :



1. Établir un tableau d'avancement de la transformation chimique.

2. Donner l'expression du quotient de réaction de la transformation.

3. Calculer le quotient de réaction dans l'état initial.

4. Calculer le quotient de réaction pour un avancement $x = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ puis pour $x = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

17 Déterminer un quotient de réaction

1.

État du système	Avancement (mol)	$\text{Cu(s)} + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$			
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{Cu})$	$n_i(\text{Fe}^{3+})$	0	0
Final	x_f	$n_i(\text{Cu}) - x_f$	$n_i(\text{Fe}^{3+}) - 2x_f$	x_f	$2x_f$

$$2. Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$3. \text{À l'état initial: } [\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{n_i(\text{Fe}^{3+})}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{100,0 \times 10^{-3}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{D'où: } Q_{r,i} = \frac{0}{0,10^2} = 0$$

$$4. Q_r = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \times \left(\frac{2 \times x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1,0 \times 10^{-2} - 2 \times x}{V}\right)^2}$$

Pour $x = 1,0 \times 10^{-4}$ mol :

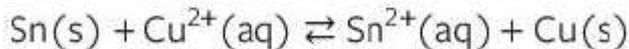
$$Q_r = \frac{\left(\frac{1,0 \times 10^{-4}}{100,0 \times 10^{-3}}\right) \times \left(\frac{2 \times 1,0 \times 10^{-4}}{100,0 \times 10^{-3}}\right)^2}{\left(\frac{1,0 \times 10^{-2} - 2 \times 1,0 \times 10^{-4}}{100,0 \times 10^{-3}}\right)^2} = 4,2 \times 10^{-7}$$

Pour $x = 1,0 \times 10^{-3}$ mol :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{1,0 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}}\right) \times \left(\frac{2 \times 1,0 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}}\right)^2}{\left(\frac{1,0 \times 10^{-2} - 2 \times 1,0 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}}\right)^2} = 6,3 \times 10^{-4}$$

19 Déterminer un avancement final à partir d'une constante d'équilibre

Dans 100 mL d'une solution aqueuse contenant des ions Cu^{2+} à la concentration $[\text{Cu}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on introduit 0,40 mol d'étain métallique Sn. Il se produit une transformation modélisée par la réaction dont l'équation est :



La constante d'équilibre de cette transformation à 25 °C vaut $K(T) = 10^{16}$.

1. Établir un tableau d'avancement de la transformation.
2. Exprimer la constante d'équilibre $K(T)$ de la transformation en fonction de x_f .
3. Calculer alors la valeur de l'avancement final x_f de la transformation.

19 Déterminer un avancement final à partir d'une constante d'équilibre

1. Le tableau d'avancement numérique est :

Équation de la réaction		$\text{Sn}(s) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(s)$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$	0,40	0,010	0	0
État final	x_f	$0,40 - x_f$	$0,010 - x_f$	x_f	x_f

2. La constante d'équilibre est telle que $K(T) = Q_{r,\text{éq}}$.

$$K(T) = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f} = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)}{\left(\frac{0,010 - x_f}{V}\right)} = \frac{x_f}{0,010 - x_f}$$

En développant l'expression de $K(T) \times 0,010 - K(T) \times x_f = x_f$.

En isolant la valeur recherchée :

$$x_f = \frac{K(T) \times 0,010}{1 + K(T)} = \frac{10^{16} \times 0,010}{1 + 10^{16}} = 0,010 \text{ mol}$$

Remarque : Le réactif limitant est l'ion cuivre(II),

$$x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol.}$$

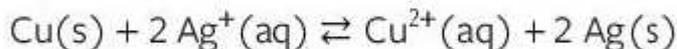
$x_f = x_{\text{max}}$, la transformation est totale.

20 Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique

Dans un bécher, on mélange un volume $V_1 = 20,0$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration apportée $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 30,0$ mL d'une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration apportée

$C_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre et un fil d'argent.

La transformation pouvant se produire dans le bécher est modélisée par la réaction dont l'équation est :



La constante d'équilibre associée à cette réaction à 25°C vaut $K(T) = 2,2 \times 10^{15}$.

1. Calculer la concentration des ions présents dans l'état initial.
2. Calculer le quotient de réaction initial puis en déduire le sens d'évolution spontanée de la transformation.

20 Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système

1. Les concentrations initiales sont :

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'ion nitrate est présent dans les deux solutions :

$$[\text{NO}_3^-]_i = \frac{C_1 \times V_1 + 2 \times C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{0,030}{0,040^2} = 19$

Donc $Q_{r,i} < K(T)$, donc la réaction évolue spontanément dans le sens direct.

26 Prédire le sens d'évolution d'un système chimique

On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ de concentration $3,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de diiode de concentration $2,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique se produisant entre le diiode et l'acide ascorbique.

2. Prédire le sens d'évolution du système chimique.

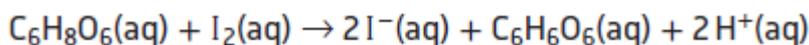
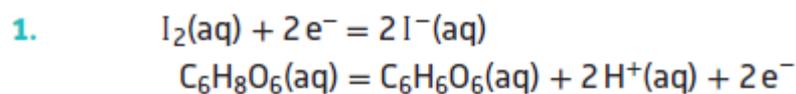
3. Déterminer le taux d'avancement final de cette transformation sachant que la concentration à l'équilibre en ions iodure I^- est de $1,67 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : Couple d'oxydoréduction :

$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq})$

Constante d'équilibre de la réaction entre le diiode et l'acide ascorbique : $K(T) = 3,8 \times 10^{16}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

26 Prédire le sens d'évolution d'un système chimique



$$2. \quad Q_{r,i} = \frac{[\text{I}^-]_i^2 \times [\text{H}^+]_i^2 \times [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]_i}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_i \times [\text{I}_2]_i} = 0 \text{ car les concentrations}$$

initiales des produits sont nulles.

$Q_{r,i} < K(T)$ donc l'évolution se fait dans le sens direct.

3. D'après le tableau d'avancement : $n_f(\text{I}^-) = 2 \times x_f$

avec $n_f(\text{I}^-) = [\text{I}^-]_f \times V_{\text{total}}$.

$$\begin{aligned} \text{Donc : } x_f &= \frac{n_f(\text{I}^-)}{2} = \frac{[\text{I}^-]_f \times V_{\text{total}}}{2} = \frac{1,67 \times 10^{-3} \times 15,0 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

Valeur de x_{max} :

$$n_1(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 10,0 \times 10^{-3} \times 3,00 \times 10^{-3} = 3,00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_1(\text{I}_2) = 5,0 \times 10^{-3} \times 2,50 \times 10^{-3} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Le réactif limitant est celui introduit en plus petite quantité car la réaction se fait mole à mole :

$$x_{\text{max}} = n_1(\text{I}_2) = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Le taux d'avancement final est défini par :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,25 \times 10^{-5}}{1,25 \times 10^{-5}}, \text{ la transformation est totale.}$$

30 Avancement final et constante d'équilibre

Déterminer un taux d'avancement final à partir d'une constante d'équilibre

On considère les couples d'oxydo-réduction $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

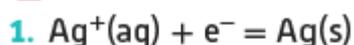
La constante d'équilibre associée à la réaction d'oxydoréduction entre les ions fer(II) et les ions argent vaut $K(T) = 3,2$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

On place dans un erlenmeyer une pièce d'argent et un mélange de solutions contenant les ions suivants :

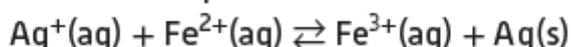
Espèce chimique	Ag^+	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,0	0,50	0,40
Volume (mL)	200	100	200

1. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation entre les ions argent et les ions fer(II).
2. Déterminer la concentration initiale des ions présents dans la solution de l'erlenmeyer.
3. Prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique contenu dans l'erlenmeyer.
4. Déterminer l'avancement final de la transformation sachant que la concentration finale en ions fer(III) est de $1,4 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
5. En déduire le taux d'avancement final et indiquer si la transformation est totale ou non.

30 Avancement final et constante d'équilibre



En sommant les demi-équations il vient :



2. Concentrations initiales :

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{1,0 \times 200}{500} = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{0,50 \times 100}{500} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_i = \frac{0,40 \times 200}{500} = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$3. Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i} = \frac{0,10}{0,40 \times 0,16} = 1,6$$

$Q_{r,i} < K(T)$ donc le système évolue dans le sens direct (formation des ions Fe^{3+} et de l'argent métallique).

4.

État du système	Avancement (mol)	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$			
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{Ag}^+)$	$n_i(\text{Fe}^{2+})$	$n_i(\text{Fe}^{3+})$	Excès
Final	x_f	$n_i(\text{Ag}^+) - x_f$	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - x_f$	$n_i(\text{Fe}^{3+}) + x_f$	Excès

D'après le tableau d'avancement :

$$n_f(\text{Fe}^{3+}) = n_i(\text{Fe}^{3+}) + x_f \text{ donc } x_f = n_f(\text{Fe}^{3+}) - n_i(\text{Fe}^{3+})$$

$$x_f = [\text{Fe}^{3+}]_f \times V_{\text{total}} - [\text{Fe}^{3+}]_i \times V_{\text{total}} = 0,020 \text{ mol}$$

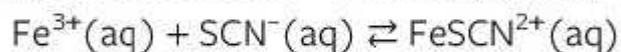
5. L'ion Fe^{2+} est le réactif limitant donc $x_{\text{max}} = 0,080 \text{ mol}$.

$$\tau_{\text{final}} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,020}{0,080} = 25 \%,$$

la transformation n'est pas totale, elle est limitée.

33 Solution colorée ?

L'ion thiocyanate SCN^- est utilisé comme réactif d'identification des ions fer(III) Fe^{3+} en solution aqueuse grâce à la formation d'une espèce chimique appelée complexe de formule FeSCN^{2+} selon l'équation :



La constante d'équilibre de cette équation vaut $K(T) = 10^{2,1}$ à 25 °C.

La couleur rouge de FeSCN^{2+} est perceptible à l'œil à partir d'une concentration en solution de $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On considère une solution de volume $V = 1,0 \text{ L}$ contenant initialement $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de thiocyanate de potassium KSCN . On introduit sans variation de volume $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de sulfate de fer(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ puis on agite jusqu'à dissolution totale.

► Problème

La solution obtenue est-elle colorée ?

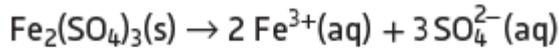
Guide de résolution

- Calculer la quantité de matière d'ions fer(III) et d'ions thiocyanate présents en solution.
- Établir un tableau d'avancement de la transformation.
- Exprimer la constante d'équilibre de la réaction en fonction de l'avancement à l'équilibre x_{eq} .
- En déduire la concentration du complexe en solution.

33 Solution colorée ?

Concentration initiale en ion fer(III) :

Équation de dissolution du sulfate de fer(III) :



$n_1(\text{Fe}^{3+}) = 2 \times 5,0 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol car 1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ libère 2 ions Fe^{3+} .

$n_1(\text{SCN}^-) = 1,0 \times 10^{-1}$ mol

$$K(T) = Q_{r,f} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_f}{[\text{Fe}^{3+}]_f \times [\text{SCN}^-]_f}$$

En remplaçant par les concentrations :

$$K(T) = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)}{\frac{(n_1(\text{Fe}^{3+}) - x_f) \times (n_1(\text{SCN}^-) - x_f)}{V^2}}$$

$$K(T) = \frac{x_f \times V}{(n_1(\text{Fe}^{3+}) - x_f) \times (n_1(\text{SCN}^-) - x_f)}$$

$$K(T) = \frac{x_f \times 1}{(10 \times 10^{-4} - x_f) \times (1 \times 10^{-1} - x_f)} = 10^{2,1}$$

D'où l'équation du second degré d'inconnue x_f :

$$125,89 x_f^2 - 138,6 x_f + 0,012589 = 0$$

Cette équation admet deux solutions positives :

$$S = \{9,1 \times 10^{-5} \text{ mol} ; 1,1 \text{ mol}\}$$

x_f doit être inférieur à x_{max} , le réactif limitant est l'ion fer(III) donc $x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.

La solution à retenir est donc $x_f = 9,1 \times 10^{-5}$ mol.

D'où $[\text{FeSCN}^{2+}]_f = 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $V = 1,0$ L. Cette concentration a une valeur qui est supérieure à la concentration limite fournie par l'énoncé, donc la solution est colorée.