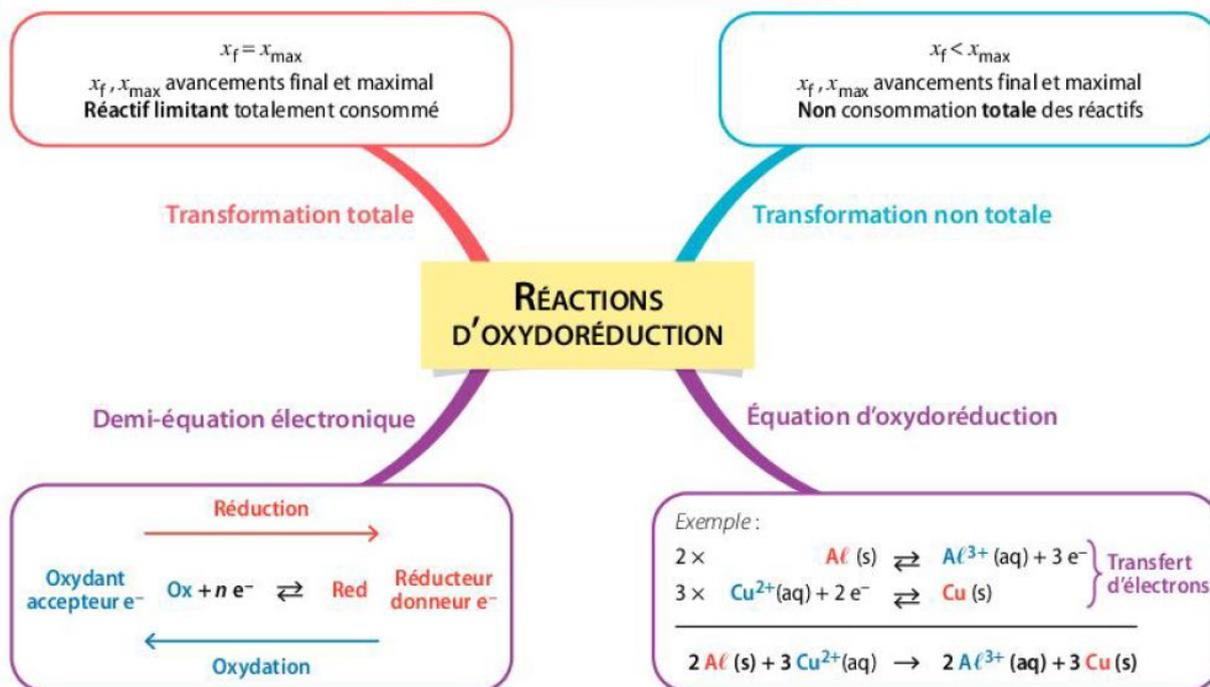


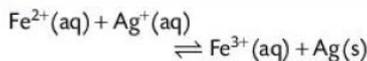
Vu
en 1^{re}

Réactions d'oxydoréduction

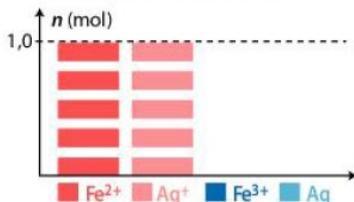


1 La transformation non totale

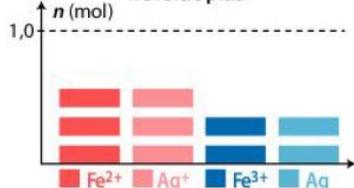
A Transformation non totale



Composition à l'état initial



Composition lorsque le système n'évolue plus

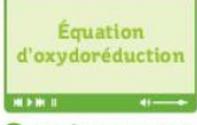


> La transformation est non totale : les réactifs et les produits coexistent. L'état final correspond à un état d'équilibre.

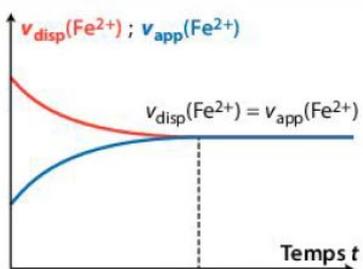
NOTATION

« Bon usage » de la flèche :

Transformation	Symbole
totale ou quasi-totale $x_f \approx x_{\max}$	simple flèche à double pointe →
non totale $x_f < x_{\max}$	double flèche à simple pointe ⇌



B Équilibre dynamique



> La transformation est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
À l'état d'équilibre dynamique, la vitesse de disparition de Fe^{2+} , est égale à la vitesse d'apparition de Fe^{2+} .

a. Définition

• Comparer l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{\max} permet de distinguer les transformations totales et non totales.

Dans le cas d'une transformation **non totale**, à l'état final :

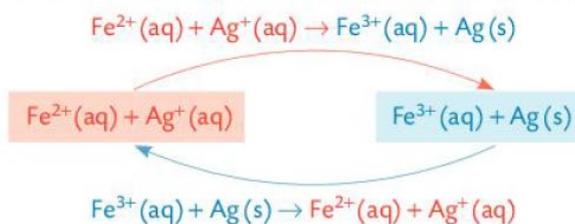
- les quantités des espèces ne varient plus ;
- tous les réactifs et tous les produits coexistent.

L'état final est appelé **état d'équilibre chimique**.

• Lors d'une transformation non totale, les réactifs réagissent entre eux pour former les produits, et simultanément les produits réagissent pour former les réactifs.

Une transformation non totale est modélisée par deux réactions opposées l'une de l'autre. L'équation s'écrit alors : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

Exemple : La transformation décrite dans le doc. **A** est non totale.



Elle est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$.

b. Notion d'équilibre dynamique

• À l'échelle microscopique, lorsque l'état d'équilibre est atteint, les nombres moyens de chocs efficaces, par unité de temps, entre entités réactives d'une part et entre entités produites d'autre part sont égaux.

• À l'échelle macroscopique, l'état du système à l'équilibre semble ne plus évoluer car la vitesse d'apparition de toute espèce chimique intervenant dans l'équation de la réaction est égale à sa vitesse de disparition (doc. **B**).

Un état d'équilibre chimique est qualifié d'**équilibre dynamique**.

c. Taux d'avancement final

Le **taux d'avancement final** d'une réaction, noté τ (tau), est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

sans unité en mol

Le taux d'avancement peut s'exprimer en pourcent.

Le taux d'avancement final τ d'une réaction a pour valeur :

- $\tau = 1$, si la transformation est totale ($x_f = x_{\max}$) ;
- $0 < \tau < 1$, si la transformation est non totale ($x_f < x_{\max}$).

Exemple

Dans la transformation décrite dans le doc. **A** : $n_i(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Ag}^+) = 1,0 \text{ mol}$, donc $x_{\max} = 1,0 \text{ mol}$.

À l'état d'équilibre : $n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Ag}) = 0,6 \text{ mol}$, donc $x_f = 0,60 \text{ mol}$.

Le taux d'avancement final de la réaction est égal à : $\tau = \frac{0,60}{1,0} = 0,60 = 60 \%$.

2 L'évolution spontanée d'un système

a. Quotient de réaction Q_r

INFO

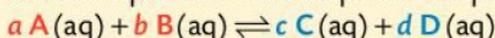
Pour simplifier l'expression du quotient de réaction Q_r , il arrive d'omettre la concentration standard c° et d'écrire :

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

Q_r est cependant sans dimension.

- Le quotient de réaction Q_r est une grandeur sans unité qui caractérise le système chimique dans un état donné.

Pour une réaction chimique en solution aqueuse d'équation :



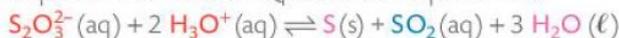
Le **quotient de réaction** Q_r s'écrit dans un état donné du système :

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

$[C]$ et $[D]$: concentrations des produits en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 c et d : nombres stœchiométriques associés aux produits
 $[A]$ et $[B]$: concentrations des réactifs en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 a et b : nombres stœchiométriques associés aux réactifs
 avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Par convention, l'eau, solvant, n'intervient pas dans l'écriture du quotient de réaction même si elle figure dans l'équation de la réaction. Il en est de même pour une espèce solide non miscible.

Exemple : Le quotient de réaction Q_r associé à l'équation est :



$$Q_r = \frac{[SO_2]^1}{[S_2O_3^{2-}]^1 \times [H_3O^+]^2}$$

Le soufre solide, $S(s)$, et l'eau $H_2O(\ell)$ solvant n'interviennent pas dans l'expression du Q_r .

INFO

L'eau n'est pas toujours le solvant. Lors de synthèse en chimie organique, elle peut, en effet, jouer le rôle de réactif ou de produit, elle figure alors dans l'expression du Q_r .

INFO

- Si la constante d'équilibre est très grande, $K > 10^4$, la transformation est considérée comme totale.
- Si la disparition d'un réactif intervient alors que la valeur du quotient de réaction Q_r n'a pas atteint K , la réaction est totale.

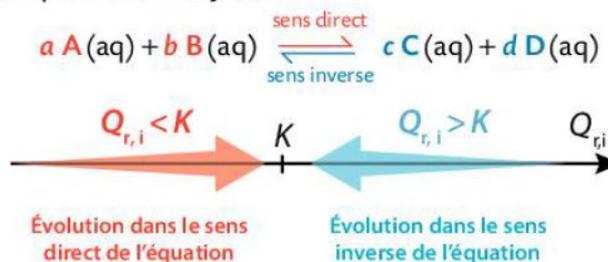
b. Constante d'équilibre K

À l'état d'équilibre, le **quotient de réaction** $Q_{r,eq}$ associé à une équation de réaction est indépendant de la composition initiale du système. Cette grandeur ne dépend que de la température ; elle est appelée **constante d'équilibre** et elle est notée K :

$$K = Q_{r,eq}$$

c. Prédiction du sens de l'évolution spontanée

- Tout système chimique, hors équilibre, évolue spontanément vers un état d'équilibre.
- À une température donnée, la comparaison du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre K permet de prévoir le sens d'évolution spontanée du système.



Exemple : Pour la réaction d'équation : $Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$, la constante d'équilibre à $25^\circ C$ vaut $K = 3,2$.

Le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ du système décrit dans le doc. **C** est :

$$Q_{r,i} = \frac{[Fe^{3+}]_i \times c^\circ}{[Fe^{2+}]_i \times [Ag^+]_i} = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2} \times 5,0 \times 10^{-1}} = 0,10 < K$$

Évolution dans le **sens direct** de l'équation (→)



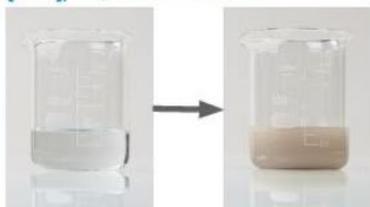
VIDÉO DE COURS

C Sens d'évolution

$$[Ag^+]_i = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Fe^{2+}]_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Fe^{3+}]_i = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



> $Q_{r,i} < K = 3,2$: le système évolue dans le **sens direct** : des particules d'argent $Ag(s)$ se forment, la solution est trouble.

3 Le transfert spontané d'électrons



D Transfert spontané d'électrons

> Transfert direct (a).
Transfert par un circuit extérieur (b).

INFO
Si dans un couple, le réducteur n'est pas métallique, pour assurer la conduction électrique et former une demi-pile, une électrode inerte (en platine ou en carbone), doit être ajoutée.

E Mesure de tension

$Zn(s)$ V COM $Cu(s)$
 $Zn^{2+}(aq)^*$ $Cu^{2+}(aq)^*$
* solution contenant des ions

Tension affichée sur le voltmètre	Électrode reliée à la borne V du voltmètre
positive	positive
négative	négative

> La mesure de la tension à vide permet de déterminer la polarité de la pile. Ici l'électrode de zinc est la borne \ominus .

INFO
Les porteurs de charge sont :
– des électrons dans les parties métalliques ;
– des ions dans les solutions.

a. Réaction d'oxydo-réduction

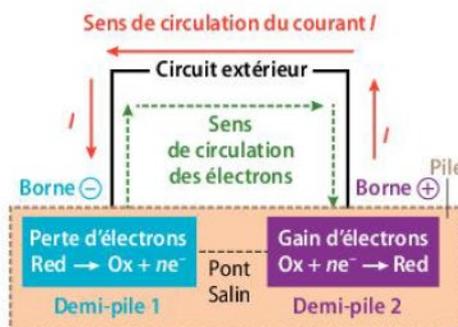
- Une transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction s'accompagne d'un transfert d'électrons :
 - direct si l'oxydant et le réducteur sont en contact (schéma D a) ;
 - par un circuit extérieur si les réactifs ne sont pas en contact. Le système se comporte alors comme un générateur ou une pile (schéma D b).

b. Constitution d'une pile

- Une pile est constituée de deux compartiments distincts, appelés **demi-piles**, contenant chacun un couple oxydant-réducteur, généralement du type $M^{n+}(aq) / M(s)$. Les deux compartiments sont reliés par un **pont salin**. La plaque métallique $M(s)$ est appelée **électrode** (INFO).
- Une pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique.

c. Fonctionnement d'une pile

- La mesure de la tension aux bornes de la pile permet d'en déterminer la polarité (doc. E). Cette tension est appelée **tension à vide**.
- À l'extérieur de la pile, le courant électrique est un déplacement d'ensemble des électrons qui circulent de la borne négative vers la borne positive. Dans les solutions, la conduction électrique est assurée par les ions. Le sens conventionnel du courant est inverse de celui des électrons.



À la **borne négative**, des électrons sont cédés par le réducteur métallique : la réaction électrochimique est une **oxydation**.
À la **borne positive**, des électrons sont captés par l'oxydant : la réaction électrochimique est une **réduction**.

- L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile est établie en combinant les deux **réactions électrochimiques** aux électrodes.

Exemple : La pile Daniell

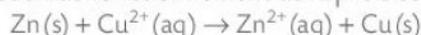
$U = 1,1 V$
 COM V
 $U > 0$
Borne \oplus : électrode de cuivre
Borne \ominus : électrode de zinc

$Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ $Zn(s)$ $Cu(s)$ $Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

Perte d'électrons
 $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ (oxydation)

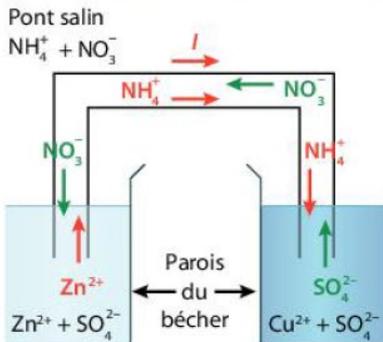
Gain d'électrons
 $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ (réduction)

L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit :



À 25 °C, la constante d'équilibre associée à l'équation est $K = 10^{37}$. La transformation est considérée comme totale.

F Déplacement des porteurs de charge dans le pont salin



> Les ions ammonium NH_4^+ se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les ions nitrate NO_3^- dans le sens inverse.

ATTENTION!

Il ne faut pas confondre le quotient de réaction, noté Q_r et sans dimension, avec la capacité électrique d'une pile, notée Q_{max} et exprimée en coulomb C.

INFO

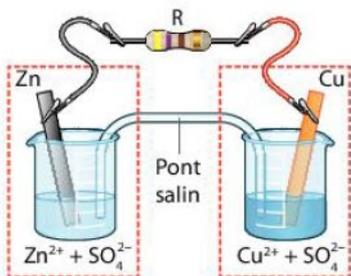


La capacité des piles ou accumulateurs trouvés dans le commerce s'exprime en mAh car Q_{max} est fonction de la durée Δt et de l'intensité du courant I délivré :

$$Q_{\text{max}} = I \times \Delta t$$

Q en mAh I en mA Δt en h

G Capacité électrique d'une pile



$$n_1(\text{Zn}) = 0,39 \text{ mol} \quad n_1(\text{Cu}) = 0,39 \text{ mol}$$

$$n_1(\text{Zn}^{2+}) = 0,050 \text{ mol} \quad n_1(\text{Cu}^{2+}) = 0,050 \text{ mol}$$

Équation de fonctionnement :
 $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$
 $K = 10^{37} \Rightarrow$ Transformation totale
 La capacité électrique Q_{max} est égale à $9,6 \times 10^3 \text{ C}$.

d. Rôle du pont salin

Le pont salin contient généralement une solution aqueuse ionique gélifiée.

Il relie les deux demi-piles et a pour fonction :

- de fermer le circuit pour assurer la circulation du courant ;
- d'assurer la neutralité électrique des solutions (doc. F).

e. Caractéristique d'une pile

- Une pile qui débite est un système **hors état d'équilibre** : $Q_r \neq K$.
- Une pile « usée », qui ne débite pas de courant est un système à l'**état d'équilibre** : $Q_r = K$.

- Pour adapter la pile à l'usage souhaité, il convient d'évaluer sa capacité électrique Q_{max} .

La **capacité** électrique d'une pile est la charge électrique maximale que la pile peut débiter durant toute sa durée de vie :

$$Q_{\text{max}} = n(e^-)_{\text{max}} \times N_A \times e$$

Capacité de la pile en coulomb C Quantité maximale d'électrons échangés en mol Constante d'Avogadro en mol^{-1} Charge élémentaire en C

$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

- La quantité maximale $n(e^-)_{\text{max}}$ d'électrons échangés se détermine à partir de la quantité du réactif limitant.

Exemple : D'après l'équation de la réaction électrochimique du réactif limitant (doc. G) : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$,

$$\frac{n(e^-)_{\text{max}}}{2} = n(\text{Cu}^{2+}) \text{ donc } Q_{\text{max}} = n(e^-)_{\text{max}} \times N_A \times e = 2 \times n_1(\text{Cu}^{2+}) \times N_A \times e$$

$$Q_{\text{max}} = 2 \times 0,050 \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} = 9,6 \times 10^3 \text{ C}$$

f. Les oxydants et les réducteurs usuels

- Pour optimiser les piles, il convient de choisir comme électrode des métaux très réducteurs cédant facilement des électrons.
- Les **métaux** dont les éléments appartiennent aux **colonnes 1 et 2 (blocs)** du tableau périodique sont **très réducteurs**, car ils perdent très facilement 1 ou 2 électrons pour atteindre la configuration électronique de valence d'un gaz noble.

Exemple : Les piles au lithium Li(s) ont des propriétés remarquables : grande capacité électrique, tension à vide élevée.

- Le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ ou les autres métaux (zinc, etc.) sont aussi de bons réducteurs.
- Un bon oxydant est une espèce chimique capable de capter facilement des électrons.

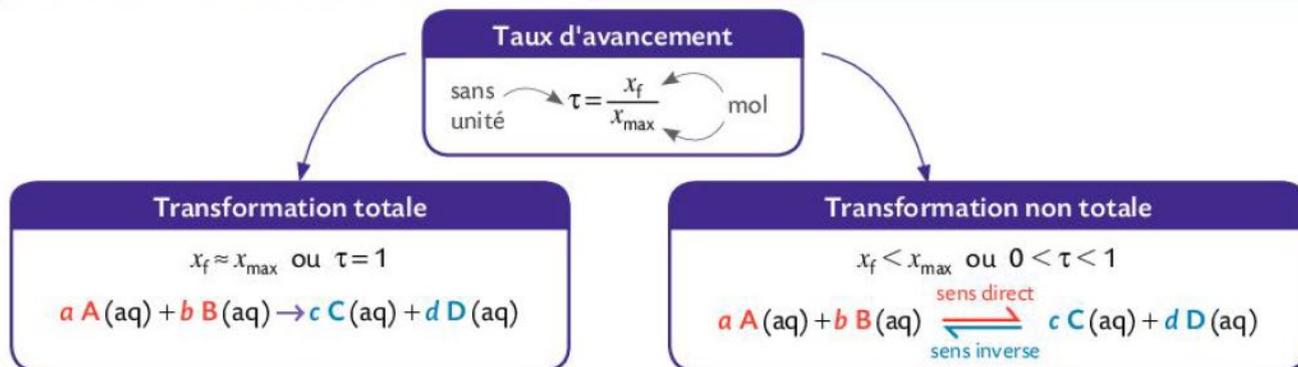
Quelques oxydants à connaître :

Espèce oxydante	Nom de l'espèce	Milieu
$\text{O}_2(\text{g})$	Dioxygène	Air
$\text{ClO}^-(\text{aq})$	Ion hypochlorite	Eau de Javel
$\text{Cl}_2(\text{g})$	Dichlore	
Acide ascorbique	Vitamine C	Agrumes

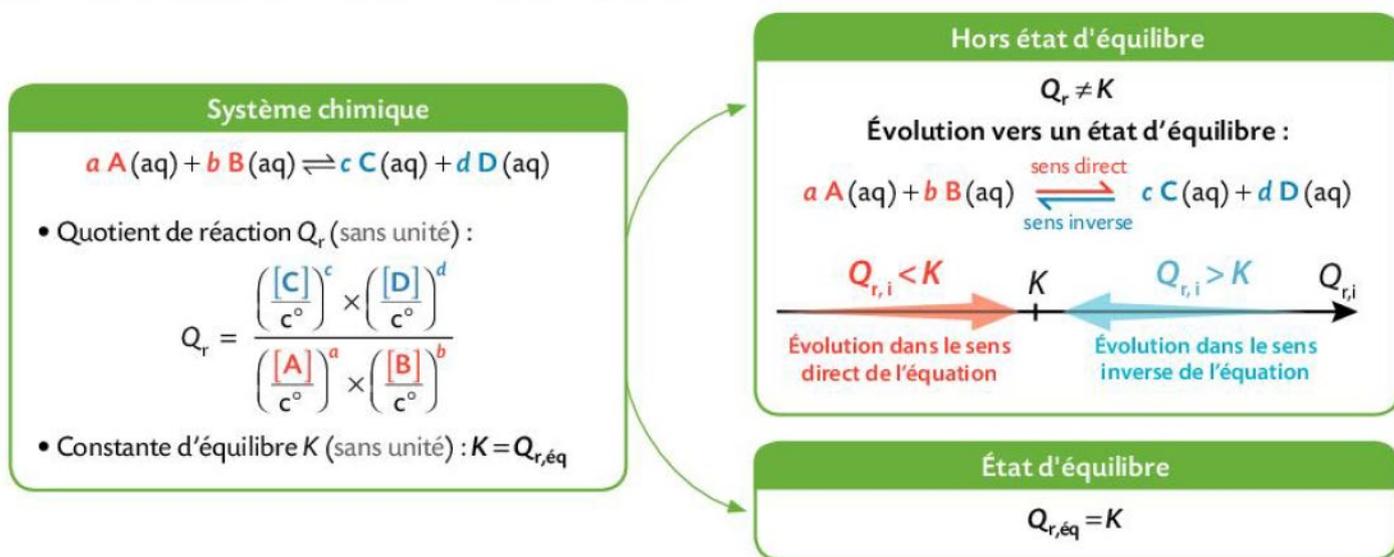


- ▶ **VIDÉOS DE COURS**
 - Équations d'oxydoréduction
 - Tableau d'avancement
 - Pile électrochimique
- ▶ **QCM**
Version interactive

1 La transformation non totale



2 L'évolution spontanée d'un système



3 Le transfert spontané d'électrons

Fonctionnement d'une pile

1. Le signe de la tension lue indique la polarité de la pile.
2. Dans le circuit extérieur à la pile, les électrons circulent de la borne \ominus à la borne \oplus . Le sens conventionnel du courant est inverse.
3. Borne \oplus : gain d'électrons, donc réduction.
Borne \ominus : perte d'électrons, donc oxydation.
4. Capacité électrique Q_{\max} :

$$Q_{\max} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{C}}}{n} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{mol}}}{(e^-)_{\max}} \times \underset{\substack{\uparrow \\ \text{mol}^{-1}}}{N_A} \times \underset{\substack{\uparrow \\ \text{C}}}{e}$$

5. Le pont salin assure la neutralité des solutions et ferme le circuit.

- Réducteurs usuels**
- Métaux
 - Exemples : métaux du bloc s, tel que le lithium Li(s).
 - Dihydrogène H₂(g).

- Oxydants usuels**
- Dioxygène O₂(g) ; dichlore Cl₂(g) ; acide ascorbique ; ion hypochlorite ClO⁻(aq).