

Constitution et transformations de la matière

Chapitre 12. Sens d'évolution spontanée d'un système

EXERCICES

28 Suivi d'une réaction

Au laboratoire, par chauffage à reflux dans un ballon, on réalise la synthèse de l'éthanoate de benzyle $C_9H_{10}O_2$ (E) que l'on notera E, par réaction entre 0,10 mol d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ (E) et 0,10 mol d'alcool benzyle C_7H_8O (E) selon la réaction de constante d'équilibre $K(T) = 4,0$ à 25 °C et d'équation :



Pendant la synthèse, le volume de liquide à l'intérieur du ballon reste identique. A l'instant $t_1 = 10$ min après le début du chauffage, on réalise un titrage de l'acide restant, on obtient : $n_{\text{acide}} = 0,070$ mol.

- Établir le tableau d'avancement de la réaction et calculer les quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentes à l'instant t_1 .
- Exprimer le quotient de réaction Q_r et calculer sa valeur à cet instant t_1 .
- L'état d'équilibre dynamique est-il atteint ?
- À l'instant $t_2 = 1$ h, on a atteint l'état d'équilibre dynamique (état final). On mesure la quantité d'acide restant : $n_{\text{acide}} = 0,033$ mol. Calculer le taux d'avancement final τ . La transformation est-elle totale ?



L'arôme de jasmin contient l'éthanoate de benzyle.

LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Les quantités initiales des réactifs et la constante d'équilibre sont données.
- Cette donnée concerne l'état final de la transformation.

EXEMPLE DE RÉDACTION

Équation	$C_2H_4O_2(E)$	$C_7H_8O(E)$	$C_9H_{10}O_2(E)$	$H_2O(E)$
État du système	n_{acide}	n_{alcool}	n_E	n_{eau}
initial	0,10	0,10	0	0
intermédiaire	$0,10 - x$	$0,10 - x$	x	x
final	$0,10 - x_f$	$0,10 - x_f$	x_f	x_f
maximal	$0,10 - x_{\text{max}}$	$0,10 - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

À $t_1 = 10$ min (état intermédiaire), on a : $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,10 - x(t_1) = 0,070$ mol, donc $x(t_1) = 0,030$ mol et $n_E = n_{\text{eau}} = x(t_1) = 0,030$ mol.

$$Q_r = \frac{[E] \cdot [eau]}{[acide] \cdot [alcool]} = \frac{n_E \cdot n_{\text{eau}}}{V \cdot n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}}$$

après simplification par V , on a :

$$Q_r = \frac{n_E \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}} = \frac{0,030 \times 0,030}{0,070 \times 0,070} \text{ soit } Q_r = 0,18.$$

$Q_r < K(T)$, donc le système évolue dans le sens direct.

À $t_2 = 1$ h, on a : $n_{\text{acide}} = 0,10 - x_f = 0,033$ mol donc $x_f = 0,067$ mol.

À l'état maximal, $0,10 - x_{\text{max}} = 0$, donc $x_{\text{max}} = 0,10$ mol.

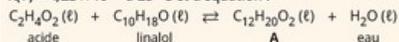
On calcule $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,067}{0,10}$ soit $\tau = 0,67 = 67\%$ (transformation non totale).

EXERCICE SIMILAIRE

29 L'arôme de lavande

On réalise la synthèse d'une molécule à l'odeur de lavande : l'acétate de linalyle $C_{12}H_{20}O_2$ (E) que l'on notera A.

La synthèse est réalisée à partir d'un mélange équimolaire de 1,00 mol d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ (E) et de linalol $C_{10}H_{18}O$ (E) selon la réaction de constante d'équilibre $K(T) = 1,23 \times 10^{-2}$ à 25 °C et d'équation :



Pendant la synthèse, le volume reste constant.

À l'instant $t_1 = 30$ min, on mesure la quantité d'acétate de linalyle présente dans le ballon : $n_A = 2,35 \times 10^{-4}$ mol.

À l'instant $t_2 = 2$ jours, on atteint l'état d'équilibre dynamique, la quantité d'acétate de linalyle présente dans le ballon est $n_A = 9,87 \times 10^{-3}$ mol.

Reprendre les questions 1 à 4 de l'exercice 28.

QUELQUES CONSEILS

- Attention, ici l'eau n'est pas le solvant car les réactifs sont utilisés purs et non pas en solution aqueuse. L'eau est donc un produit de la réaction.
- Comparer Q_r et $K(T)$ et utiliser le critère d'évolution spontanée.
- Exploiter le tableau d'avancement pour calculer les valeurs de x_f et x_{max} .

30 Réalisation d'une pile d'étude

On branche en série un ampèremètre, un conducteur ohmique et une pile argent-nickel contenant les couples oxydant-réducteur $Ag^+(aq) / Ag(s)$ et $Ni^{2+}(aq) / Ni(s)$. La borne COM de l'ampèremètre est branchée sur l'électrode de nickel. Lorsque la pile fonctionne, on constate que la masse de l'électrode d'argent augmente alors que celle de l'électrode de nickel diminue.

Données :

- Masse molaire atomique : $M_{Ni} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Faire un schéma de la pile reliée au circuit extérieur.
- À partir des observations citées dans l'énoncé :
 - écrire les demi-équations se produisant aux électrodes ;
 - écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui en résulte ;
 - indiquer le sens de déplacement des électrons à l'extérieur de la pile ;
 - indiquer le sens du courant ainsi que les bornes + et - des électrodes.
- Le réactif limitant le fonctionnement de cette pile est la lame de nickel dont la partie immergée a une masse $m = 10,0$ g. Calculer la capacité q_{max} de cette pile.



LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Chaque demi-pile est constituée par un couple oxydant-réducteur.
- Ces observations expérimentales permettent d'interpréter le fonctionnement de la pile.

EXEMPLE DE RÉDACTION

- Schéma de la pile :
 - Observation 1 : la masse de l'électrode d'argent augmente, donc la demi-équation 1 est :

$$Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$$

Observation 2 : la masse de l'électrode de nickel diminue, donc la demi-équation 2 est :



Pour égaliser le nombre d'électrons échangés, on multiplie par 2 la demi-équation 1. On obtient l'équation de la réaction d'oxydoréduction :



D'après les demi-équations, des électrons sont produits du côté de l'électrode de nickel et consommés du côté de l'électrode d'argent.

À l'extérieur de la pile, les électrons se déplacent donc de l'électrode de nickel vers l'électrode d'argent.

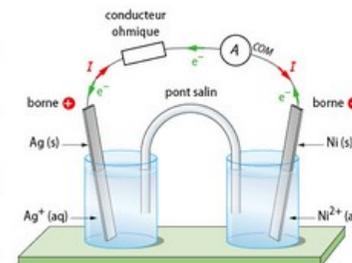
Le courant I circule dans le sens opposé, de l'argent (donc borne +) vers le nickel (donc borne -).

Au cours du fonctionnement de la pile, la quantité de nickel consommée est :

$$n_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{10,0}{58,7} \text{ soit } n_{Ni} = 0,170 \text{ mol.}$$

Chaque atome de nickel libère 2 électrons, la capacité de la pile est donc :

$$q_{\text{max}} = 2 \times n_{Ni} \times N_A \times e = 2 \times 0,170 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} ; q_{\text{max}} = 3,3 \times 10^4 \text{ C.}$$



QUELQUES CONSEILS

- Faire un grand schéma et ne pas oublier de dessiner le pont salin.
- À partir des observations, déduire le sens dans lequel les demi-équations se produisent aux électrodes. Se rappeler que le nombre d'électrons gagnés ou perdus doit être le même sur chaque électrode.

EXERCICE SIMILAIRE

31 Fonctionnement d'une pile

On branche en série un ampèremètre, un conducteur ohmique et une pile aluminium-nickel contenant les couples oxydant-réducteur $Al^{3+}(aq) / Al(s)$ et $Ni^{2+}(aq) / Ni(s)$. La borne COM de l'ampèremètre est branchée sur l'électrode d'aluminium. Lorsque la pile fonctionne, on constate que la masse de l'électrode de nickel augmente alors que celle de l'électrode d'aluminium diminue.

Données :

- Masse molaire atomique : $M_{Al} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Reprendre les questions 1 à 3 de l'exercice 30, sachant que l'aluminium est le réactif limitant avec $m = 15,0$ g.

CORRECTION Exercice 29

29 1.

Équation	$C_2H_4O_2(\ell) + C_{10}H_{18}O \rightleftharpoons C_{12}H_{20}O_2(\ell) + H_2O(\ell)$			
État	n_{acide}	n_{alcool}	n_A	n_{eau}
initial	1,0	1,0	0	0
intermédiaire	$1,0 - x$	$1,0 - x$	x	x
final	$1,0 - x_f$	$1,0 - x_f$	x_f	x_f
maximal	$1,0 - x_{\text{max}}$	$1,0 - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

29 1. Tableau d'avancement : voir page 604.

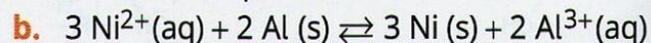
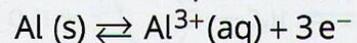
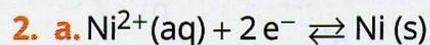
2. $Q_r = \frac{n_A \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}} = 5,5 \times 10^{-8}$.

3. L'état d'équilibre n'est pas atteint et le système évolue dans le sens direct.

4. $\tau \approx 0,01 \approx 1\%$. $\tau < 100\%$ donc la transformation n'est pas totale.

CORRECTION Exercice 31

31 1. Même schéma que celui page 151 avec Al^{3+} / Al à la place de Ag^+ / Ag et la borne COM reliée à l'électrode d'aluminium.



c. De l'électrode Al vers l'électrode Ni.

d. De l'électrode Ni (borne +) vers l'électrode Al (borne -).

3. $q_{\text{max}} = 1,6 \times 10^5 \text{ C}$.