

Chapitre E1- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique



Se positionner

1. Un tableau d'avancement :
 - ① permet d'informer sur les quantités initiales introduites.
 - ② est indépendant des nombres stœchiométriques.
 - ③ permet de savoir à quelle vitesse évoluent les quantités de matière des espèces chimiques.
 - ④ permet toujours d'informer sur les quantités finales.

2. Un système chimique n'évolue plus quand au moins un des réactifs est totalement consommé.
 - ① VRAI ② FAUX

3. Si une transformation est totale :
 - ① tous les réactifs sont consommés
 - ② on a toujours $x_{\text{final}} = x_{\text{max}}$
 - ③ on écrira l'équation de la réaction avec une simple flèche \rightarrow

4. Si une transformation est non totale :
 - ① réactifs et produits sont présents à la fin de la réaction
 - ② si on attend assez longtemps on aura $x_{\text{final}} = x_{\text{max}}$
 - ③ on écrira l'équation de la réaction avec une double flèche \rightleftharpoons

Activité 1 (exp) : Une réaction non-totale, ça n'a pas de sens...

Dans cette activité on étudie la transformation chimique entre deux ions en cherchant à savoir, expérimentalement, si elle est totale ou non.

Matériel et solutions aqueuses :

- Une solution S_1 de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution S_2 de sel de Mohr, contenant des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ à la concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de fer (III)
- Une solution notée A de chlorure de sodium
- Une solution notée B de ferricyanure de potassium
- Une solution notée C de thiocyanate de potassium
- 3 béchers de 50 mL
- 3 pipettes jaugées de 2, 5 et 10 mL
- Une éprouvette de 10 mL
- 9 tubes à essais
- Un agitateur en verre

Données : Couples oxydant-réducteur : Ag^+ / Ag $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre les ions Fe^{2+} et les ions Ag^+ .
2. On suppose qu'on mélange un volume V_1 de solution S_1 et un volume V_2 de solution S_2 . Compléter avec des expressions littérales le tableau d'avancement ci-dessous (sauf la dernière ligne).

État initial	$x = 0$				
État intermédiaire	x				
État final					

3. Sachant que $C_1 = C_2$, à quelle condition sur les volumes V_1 et V_2 :
 - les ions Fe^{2+} sont-ils en excès ?
 - les ions Ag^+ sont-ils en excès ?
 - les réactifs ont-ils été mis en présence dans les proportions stœchiométriques ?

4. Vous disposez de 3 solutions A, B et C permettant respectivement de mettre en évidence la présence d'ions Ag^+ , Fe^{2+} et Fe^{3+} dans une solution. Réaliser chacun de ces tests en tubes à essais puis noter les observations. Quelles informations ces tests peuvent-ils fournir par rapport à la transformation étudiée ?

5. Protocole

- Préparer dans 3 béchers différents les mélanges indiqués ci-dessous puis homogénéiser. Attendre quelques minutes puis noter les observations dans le tableau.
- Pour chacun des béchers : verser 1 à 2 mL du mélange final obtenu dans 3 tubes propres afin de réaliser les 3 tests d'identification.
- Noter vos résultats dans le tableau.

	Bécher 1	Bécher 2	Bécher 3
Solution S_1 de nitrate d'argent	$V_1 = 2,0 \text{ mL}$	$V_1 = 5,0 \text{ mL}$	$V_1 = 10,0 \text{ mL}$
Solution S_2 de sel de Mohr	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$
Observations			
Ions identifiés	<input type="checkbox"/> Ag^+ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> Fe^{3+}	<input type="checkbox"/> Ag^+ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> Fe^{3+}	<input type="checkbox"/> Ag^+ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> Fe^{3+}

6. Interprétation des résultats

- 6.1. Pour chacun des mélanges préparés, calculer les quantités de matière initiales des réactifs, en déduire le réactif limitant.
- 6.2. La composition initiale du mélange a-t-elle une influence sur les ions identifiés à l'état final ? Pouvez-vous conclure si cette réaction est totale ou non totale ? Justifier.
- 6.3. D'après-vous, est ce que la réaction des ions Fe^{3+} sur le métal argent se produit ? En déduire un nouveau symbole en remplacement de \rightarrow dans l'équation de réaction.
- 6.4. Quels autres qualificatifs peut-on utiliser pour signifier que la réaction est non totale ?

7. Une fois que les quantités de matière n'évoluent plus on dit que le système a atteint un **équilibre dynamique**. Nous allons chercher à expliquer ce qualificatif.

7.1. On considère la réaction dans le **sens direct** \rightarrow

Quelles sont les espèces consommées :

Quelles sont les espèces formées :

Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition de Ag^+ :

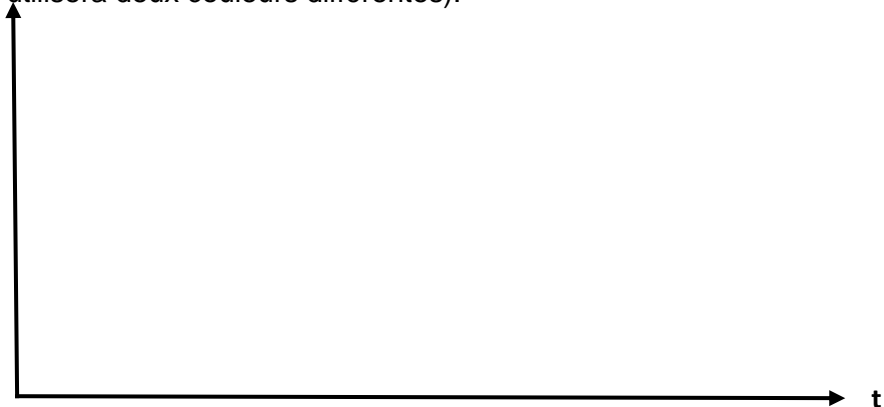
7.2. On considère la réaction dans le **sens indirect** \leftarrow

Quelles sont les espèces consommées :

Quelles sont les espèces formées :

Donner l'expression de la vitesse volumique d'apparition de Ag^+ :

7.3. Donner ci-dessous l'allure des graphes correspondant à l'évolution des concentrations $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Ag}^+]$ au cours du temps (on utilisera deux couleurs différentes).



Graphiquement, à quoi correspond l'état d'équilibre ? Que peut-on dire alors de $\frac{d([\text{Ag}^+])}{dt}$?

En déduire une relation entre les vitesses de disparition et d'apparition de Ag^+ à l'état d'équilibre.

**Activité 2 (exp) : À la recherche d'une constante d'équilibre ...**

On réalise dans cette activité l'étude quantitative de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, on cherche à déterminer la composition finale du système selon le mélange initial préparé.

Matériel et solutions aqueuses :

- solution S₁ d'acide éthanoïque de concentration en soluté apporté C₁ = 5,0.10⁻² mol.L⁻¹
- solution S₃ d'acide éthanoïque de concentration en soluté apporté C₃ = 5,0.10⁻³ mol.L⁻¹
- solution S₄ d'acide éthanoïque de concentration en soluté apporté C₄ = 4,0.10⁻³ mol.L⁻¹
- 4 béchers de 50 mL
- 3 pipettes jaugées de 2 et 5 mL
- 2 Fioles jaugées de 50 et 100 mL
- Eau distillée

On étudie la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau. La concentration en soluté apporté d'acide éthanoïque est notée C, le volume total de la solution obtenue est noté V.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau considérée comme non totale.
2. Lire le paragraphe B.2 du modèle puis donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r pour un état quelconque. Préciser la valeur de $Q_{r,i}$, quotient de réaction initial puis indiquer comment va évoluer Q_r après l'état initial et au cours de la transformation.
3. Compléter le tableau d'avancement à l'aide d'expressions littérales.

	avancement				
État initial	x = 0 mol	n ₀ =	solvant		
Au cours de la transformation	x		solvant		
État final	x = x _f		solvant		

4. Protocole

- Après avoir rédigé le protocole de dilution, préparer une autre solution à partir de la solution qui vous a été attribuée :
 - La solution 1 à diluer 5 fois
 - La solution 3 à diluer 5 fois
 - La solution 4 à diluer 10 fois.
 Les solutions préparées seront mutualisées avec les autres groupes.
- Mesurer les pH des 6 solutions d'acide éthanoïque de concentrations en soluté apporté différentes.
- Compléter les colonnes 1 et 2 du tableau.

		1	2	3	4	5
solutions	C (mol.L ⁻¹)	pH _{mesuré}	[H ₃ O ⁺] _f (mol.L ⁻¹)	[CH ₃ CO ₂ H] _f (mol.L ⁻¹)	Q _{r,f}	Taux d'avancement final $\frac{x_f}{x_{max}}$
1	5,0.10 ⁻²					
2	1,0.10 ⁻²					
3	5,0.10 ⁻³					
4	4,0.10 ⁻³					
5	1,0.10 ⁻³					
6	4,0.10 ⁻⁴					

- 4.1. A l'aide du tableau d'avancement :
- Donner une relation entre $[H_3O^+]_f$ et $[CH_3CO_2^-]_f$,
 - Sachant que la solution a un volume total noté V constant : exprimer $[CH_3CO_2H]_f$ en fonction de C et $[H_3O^+]_f$.
 - Donner l'expression du quotient de réaction à l'état d'équilibre, noté $Q_{r,f}$.
- 4.2. Compléter les colonnes 3 et 4 du tableau.
- 4.3. Que constatez-vous ? En déduire la valeur expérimentale de la constante d'équilibre $K_1 = Q_{r,f}$
- 4.4. Si l'on renouvelle les mêmes expériences mais avec de l'acide méthanoïque, on obtient une valeur de constante d'équilibre K_2 de l'ordre de $1,6 \times 10^{-4}$. Comparer les deux valeurs des constantes et indiquer ce qu'on peut en déduire.
5. On définit le taux d'avancement final d'une réaction par la relation : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$
- 5.1 Donner les valeurs limites du taux d'avancement final. A quoi cela correspond-il ?
- 5.2 Expliquer en une phrase ce que permet d'exprimer ce rapport.
- 5.3 Exprimer le taux d'avancement final en fonction de $[H_3O^+]_f$ et de C .
- 5.4 Compléter la colonne 5 du tableau. Que constatez-vous de la solution 1 à la solution 6 ?
Interpréter cette évolution.

Activité 3 (exp) : Un transfert spontané d'électrons : contact ou pas

On cherche dans cette activité à identifier la réaction d'oxydo-réduction se produisant entre les espèces des deux couples redox : Cu^{2+} / Cu et Zn^{2+} / Zn .

Matériel et solutions aqueuses :

- solution de sulfate de cuivre tel que $[Cu^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,
- solution de sulfate de zinc tel que $[Zn^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,
- 1 lame de cuivre décapée, de la poudre de cuivre
- 1 lame de zinc décapée, de la poudre de zinc
- 2 béchers de 100 mL
- 2 tubes à essais
- 1 éprouvette de 50 mL
- 1 spatule
- 2 pinces crocodiles, 3 fils électriques
- 1 pont salin
- 1 multimètre
- 1 support avec une résistance de 10Ω , 1 LED
- 1 balance au 1/10ème

Donnée :

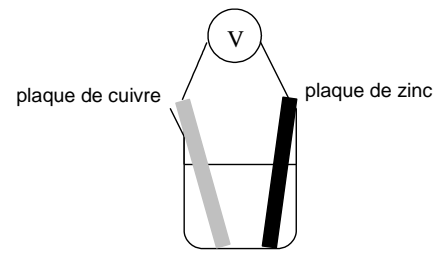
La constante d'équilibre K , associée à la réaction des ions cuivre II sur le métal zinc est égale à 10^{37}

Masses molaires : $M_{Cu} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{Zn} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

A- Protocole n°1

- Dans un tube ①, introduire 5 mL de solution de sulfate de cuivre puis introduire une spatule de poudre de zinc.
 - Dans un tube ②, introduire 5 mL de solution de sulfate de zinc puis introduire une spatule de poudre de cuivre.
1. Agiter, laisser agir quelques minutes puis noter les observations pour chacun des tubes. Proposer l'équation de réaction de la transformation chimique qui s'est produite.
2. Comment interpréter au niveau microscopique ce qui se passe entre les réactifs ?
3. La réaction s'est-elle produite dans un sens privilégié ?
4. Pourquoi qualifie-t-on cette réaction de « spontanée par contact » ?
5. On donne la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction ① : $K_1 = 10^{37}$.
- 5.1 Que peut-on déduire de cette valeur ? Interpréter l'observation faite dans le tube ②.
- 5.2 Calculer le quotient de la réaction ① initiale, Q_{r1} . Montrer que le critère d'évolution spontanée a bien été respecté.

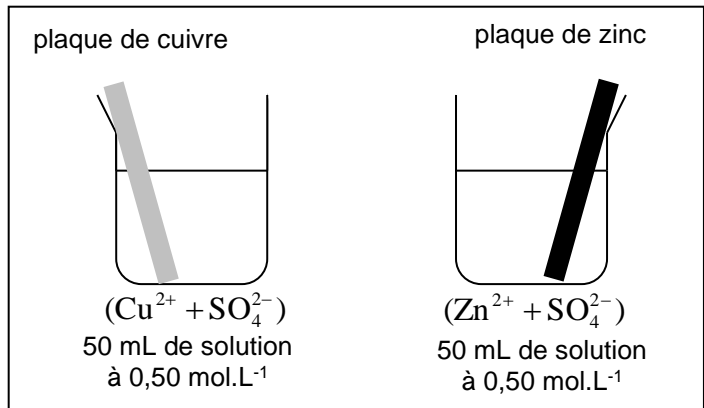
6. On plonge maintenant une plaque de cuivre et une plaque de zinc dans ce bécher contenant environ 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre et 50 mL de solution de sulfate de zinc (chacune de concentration 1 mol.L⁻¹ environ).



- 6.1. Quelle transformation va avoir lieu ?
- 6.2. Mesure la tension entre les deux plaques et noter sa valeur :
 $U' = \dots\dots\dots$
- 6.3. Quel est l'inconvénient de cette pile ?

B - Protocole n°2

- Préparer deux béchers, comme indiqué ci-contre, cela constitue deux « demi-piles ».
- Mesurer avec le multimètre la valeur de la tension électrique (ou différence de potentiel) entre les deux lames. A-t-on une pile ?
- Pour quelle raison théorique l'ajout d'un fil conducteur entre les deux solutions ne peut pas résoudre le problème ?
- On relie les deux demi-piles avec un **pont salin** puis on mesure à nouveau la tension électrique entre les deux lames de manière à mesurer une tension positive. Noter la valeur de la « tension à vide » :



U =

On a réalisé **une pile Daniell**.

John Frederic Daniell (1790-1845). Chimiste anglais nommé en 1831 professeur de chimie et météorologie au King's College de Londres où il enseigna jusqu'à sa mort. Il rencontre Faraday qui recherche une source de courant plus performante que la pile de Volta. Il met au point en 1836 une pile impolarisable à deux liquides, celle qui porte dorénavant son nom...

- Quelle est la borne ⊕ de la pile ainsi constituée ? Justifier la réponse en tenant compte du signe de la tension mesurée.
- Réaliser le circuit électrique série comportant cette pile en série avec une résistance R = 10 Ω et le multimètre afin de mesurer l'intensité du courant dans le circuit.
Noter l'intensité I =
- Sachant que les DEL disponibles nécessitent environ 1,5V pour être éclairées, combien faut-il de piles fabriquées en série pour espérer en allumer une ? Vérifier expérimentalement votre prévision.

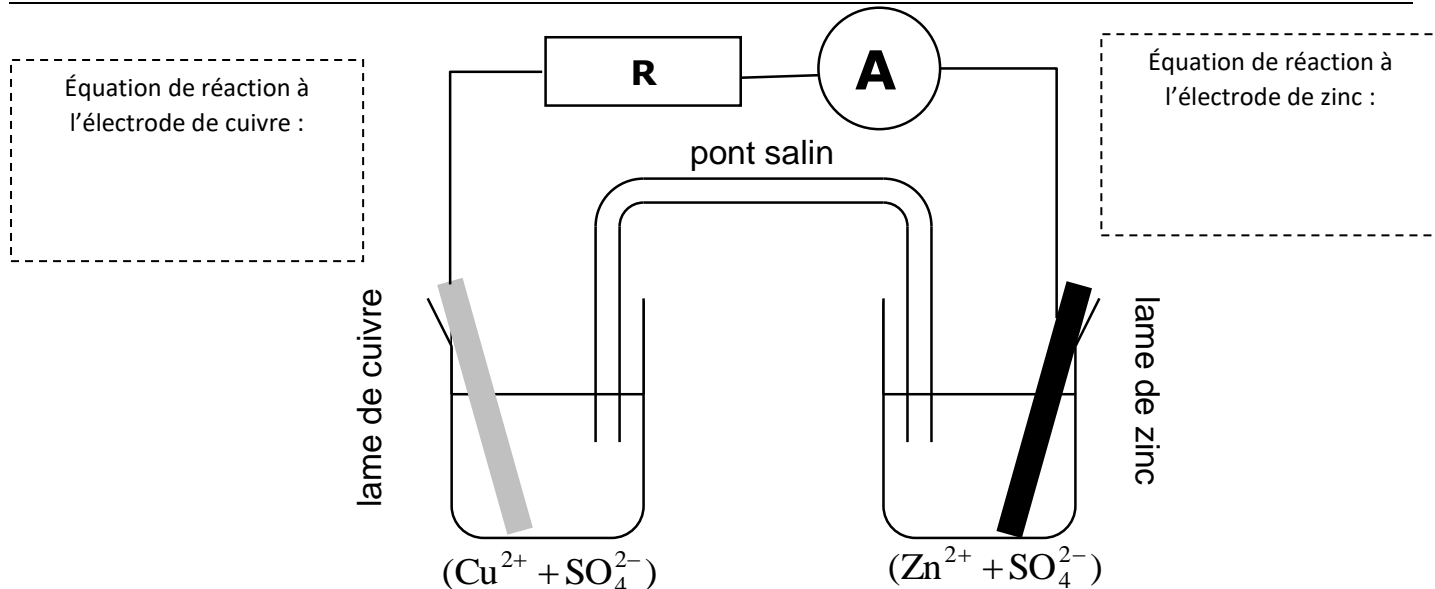
1. Interprétation macroscopique

- 1.1 Comment peut-on prouver que la réaction ① s'est bien produite ?
- 1.2 Quelles sont les conditions pour réaliser une pile électrochimique ?
- 1.3 Du point de vue de l'énergie :
 - quelle est l'énergie stockée ?
 - quel est le transfert d'énergie effectué ?

2. Interprétation microscopique

Répondre aux questions en légendant progressivement le schéma ci-dessous.

- 2.1 Au niveau des lames, indiquer les pôles + et - de la pile. Préciser le sens du courant I dans le circuit.
- 2.2 Indiquer symboliquement le sens de déplacement des électrons lorsque la pile débite un courant dans le circuit.
- 2.3 Quels sont les porteurs de charges :
 - dans les conducteurs électriques ?
 - dans les solutions ?
 - dans le pont salin (K⁺ Cl⁻) ? En déduire le rôle du pont salin.
- 2.4 À partir du sens de circulation des électrons, écrire les demi-équations électroniques qui ont lieu aux électrodes. Préciser pour chacune des électrodes, s'il se produit une oxydation ou d'une réduction. Vérifier que vos demi-équations sont cohérentes avec l'équation de la réaction ①.



2.5 Calculer Q_{ri} . Lorsque la pile débite, comment évolue Q_r ? Le critère d'évolution spontané est-il vérifié ?

2.6 Pourquoi la pile va-t-elle s'user au cours du temps ? D'après vous, quel réactif sera totalement consommé en premier ?

Lorsque la pile est usée, à quel état chimique cela correspond-il ?

3. Capacité de cette pile

Quel est le lien entre la quantité d'électricité maximale débitée par la pile et la quantité initiale du réactif limitant ?

Données : charge électronique élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
constante d'Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

3.1 À l'aide de quelques mesures et de calculs, identifier le réactif limitant.

3.2 A l'état final, indiquer la quantité de réactif limitant consommée : $n = \dots\dots\dots$

3.3 En déduire la quantité de matière d'électrons qui aura circulé lors du fonctionnement de la pile
 $n_e = \dots\dots\dots$

3.3 On définit le **faraday** (noté F) comme la charge correspondant à la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons. Exprimer puis calculer F.

3.4 Exprimer puis calculer la **quantité d'électricité** Q_{max} mise en jeu par cette pile.

Activité 4 : Enrichir son catalogue d'oxydants et de réducteurs....

Quelques couples oxydant-réducteur à connaître :

O_2 / H_2O ClO^- / Cl^- Cl_2 / Cl^- H^+ / H_2 $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$ Li^+ / Li Mg^{2+} / Mg

1. Dans chacun des couples ci-dessus, une des espèces est connue pour son fort caractère oxydant ou réducteur. Compléter le tableau ci-dessous.

Espèce chimique	Formule	Oxydant fort ou réducteur fort ?
Dioxygène		
Ion hypochlorite		
Dichlore		
Dihydrogène		
Acide ascorbique		
Lithium (métal)		
Magnésium (métal)		

2. Pour trois des espèces précédentes, indiquer un domaine d'application ou une situation où l'on utilise cette propriété.

3. Dans quelles colonnes de la classification périodique se trouvent les deux métaux cités dans le tableau ci-dessus ? Rappeler la configuration électronique de leur couche externe. Quelle est leur tendance pour devenir une entité plus stable ? Justifier alors le fort caractère réducteur de ces métaux.

**Pour aller plus loin : Simulation de l'usure d'une pile (à faire à la maison)**

Suivre l'usure d'une pile est une tâche longue et pas toujours facile à réaliser.

On souhaite ici illustrer le lien entre la f.e.m. de la pile et l'avancement de la réaction ayant lieu pendant le fonctionnement de la pile.

On étudie la pile suivante : $\ominus \text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}), 0,50 \text{ mol.L}^{-1} \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}), 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \mid \text{Ag(s)} \oplus$

1. Écrire les équations aux électrodes :

- électrode de cuivre :
- électrode d'argent :

2. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu lorsque la pile débite :

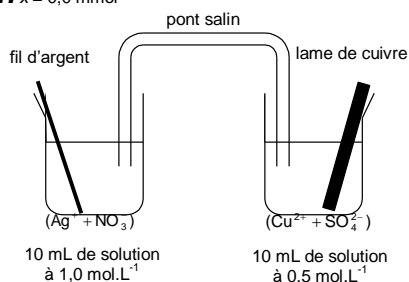
On souhaite réaliser 4 piles rendant compte de l'état de la pile au cours de son utilisation. La pile n°1 simule la pile « neuve ». Les 3 autres simulent la même pile mais pour des avancements différents.

3. Compléter le tableau descriptif ci-dessous (sauf dernière colonne) :

Pile n°	Équation de la réaction	$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu(s)} = 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$				U (V)
1	Quantité de matière dans l'état initial (mmol)	10	excès	excès	5	0,45
	Quantité de matière au cours de la transformation pour un avancement x (mmol)		excès	excès		X
2	Quantité de matière à l'avancement x= 4,5 mmol		excès	excès		
3	Quantité de matière à l'avancement x= 4,95 mmol		excès	excès		
4	Quantité de matière à l'avancement x=4,995mmol		excès	excès		

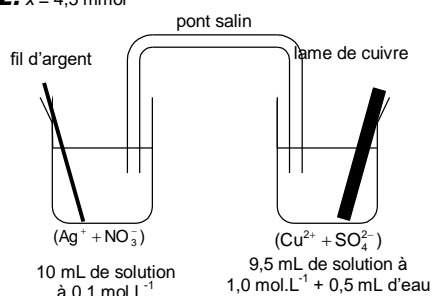
4. Vérifier que les 4 piles suivantes correspondent bien aux 4 cas envisagés ci-dessus. (dans chaque demi-pile, le volume de solution est V = 10,0 mL).

1. x = 0,0 mmol



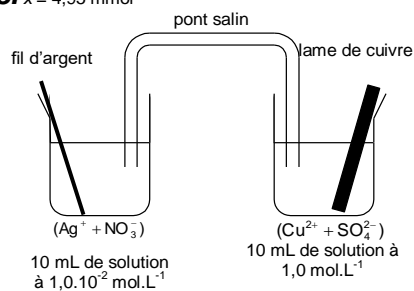
U=0,45V

2. x = 4,5 mmol



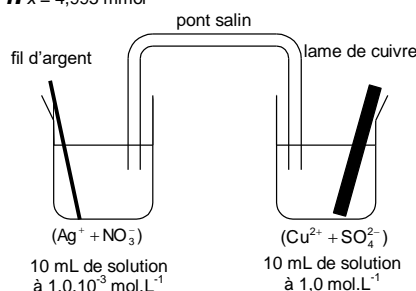
U=0,40V

3. x = 4,95 mmol



U=0,36V

4. x = 4,995 mmol



U=0,28V

Conclusion : A l'aide des valeurs expérimentales des 4 f.e.m. (notée ici U) des 4 piles, vérifier que l'usure de la pile (au sens chimique du terme) s'accompagne d'une diminution de la tension à vide de la pile.