

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 comporte des valeurs indépendantes 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 qu'on peut espérer obtenir.

2. 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

3. 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. La transformation étudiée est **très rapide**.

Matériel et solutions aqueuses :

- Une solution S_1 de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution S_2 de sulfate de fer (II) ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de fer (III) (contenant donc des ions Fe^{3+}).
- Solutions notées A, B et C (voir plus loin)
- 3 béchers de 25 mL
- 2 éprouvettes de 10 mL
- 9 tubes à essais

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

1. Écrire dans le tableau d'avancement ci-dessous l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre les ions Fe^{2+} et les ions Ag^+ .
2. 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 en excès :
 - les ions Ag^+ sont en excès :
 - les réactifs ont été mis en présence dans les proportions stœchiométriques :

On dispose 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. On réalise chacun de ces tests en tubes à essais. Noter les observations.

Solutions tests	solution A : solution de chlorure de sodium	solution B : solution de ferricyanure de potassium	solution C : solution de thiocyanate de potassium
Ion à identifier	Ag^+ dans S_1	Fe^{2+} dans S_2	Fe^{3+} dans S_3
Résultat du test			

**4. Protocole - Étude de la réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions Ag^+**

- Préparer dans les 3 petits béchers les mélanges indiqués ci-dessous puis homogénéiser.
- Sans calcul, déduire de la question 3 le réactif en excès dans chaque bécher (remplir la ligne du tableau correspondante)
- Pour chacun des béchers : verser 1 à 2 mL du mélange 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	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$
Réactif en excès			
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+}

5. Interprétation des résultats

- 5.1. Déduire des tests si la transformation est totale ou non.
- 5.2. Indiquer comment on pourrait montrer par un ajout de réactif qu'il reste l'un et l'autre des réactifs dans les béchers.
- 5.3. D'après vous, est-ce que la réaction entre les ions Fe^{3+} et le métal argent se produit ? En déduire une nouvelle écriture de l'équation de réaction.

4. Protocole - Étude de la réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions Ag^+

- Préparer dans les 3 petits béchers les mélanges indiqués ci-dessous puis homogénéiser.
- Sans calcul, déduire de la question 3 le réactif en excès dans chaque bécher (remplir la ligne du tableau correspondante)
- Pour chacun des béchers : verser 1 à 2 mL du mélange 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	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$	$V_2 = 5,0 \text{ mL}$
Réactif en excès			
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+}

5. Interprétation des résultats

- 5.1. Déduire des tests si la transformation est totale ou non.
- 5.2. Indiquer comment on pourrait montrer par un ajout de réactif qu'il reste l'un et l'autre des réactifs dans les béchers.
- 5.3. D'après vous, est-ce que la réaction entre les ions Fe^{3+} et le métal argent se produit ? En déduire une nouvelle écriture de l'équation de réaction.

Activité 2 : Il ne se passe plus rien mais il se passe quelque chose...

On considère une transformation chimique entre des espèces A et B, les produits sont C et D selon l'équation : $A + B \rightleftharpoons C + D$

1. On suppose tout d'abord que la réaction **est totale**.

On considère un mélange initial constitué de $n_{Ai} = 100$ mmol de A et $n_{Bi} = 150$ mmol de B.

1.1 En raisonnant à l'échelle microscopique, indiquer l'intérêt de mettre un réactif en excès.

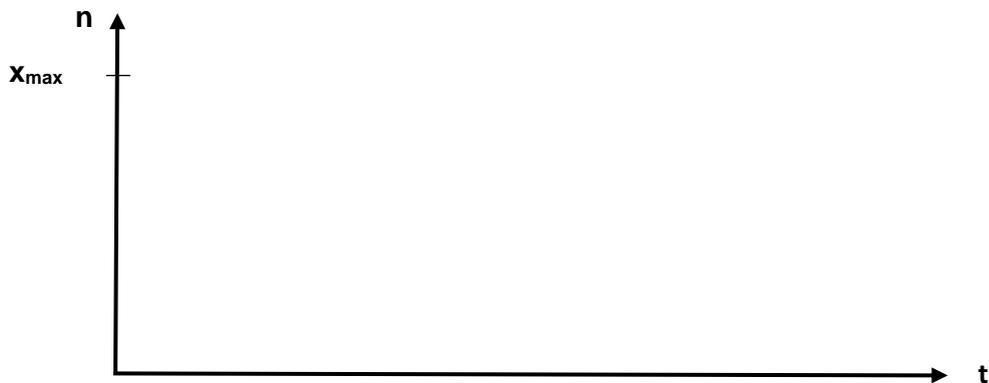
1.2 Donner ci-dessous l'allure des graphes correspondant à l'évolution des quantités de matière de A et de C au cours du temps (on utilisera deux couleurs différentes).

On suppose la réaction suffisamment rapide pour que l'état final soit atteint sur ce graphe.



2. On considère le même mélange initial mais on suppose maintenant que la réaction **n'est pas totale**, ce qui signifie que la réaction peut se faire dans le **sens direct** \rightarrow , mais aussi dans le **sens indirect** \leftarrow .

2.1 Représenter l'allure des graphes $n_A(t)$ et $n_C(t)$ dans ce cas.



2.2 Une fois que les quantités de matière n'évoluent plus on dit que le système a atteint un **équilibre dynamique** : justifier cette appellation.

2.3 Proposer une relation entre la vitesse de disparition (sens direct) et la vitesse d'apparition (sens indirect) de A à l'état d'équilibre.

Macroscopiquement, indiquer comment on peut caractériser l'état d'équilibre.

3.  A l'aide du simulateur en ligne « simulÉQUILIBRE » simuler les deux situations décrites précédemment et vérifier vos réponses en ce qui concerne les graphes.

Activité 3 : 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.

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 .

- Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau considérée comme non totale.
Lire les paragraphes B1 et B2 du modèle.
- 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 au cours de la transformation.
- Compéter le tableau d'avancement ci-dessous à l'aide d'expressions littérales.

	avancement				
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n_0 =$	solvant		
Au cours de la transformation	x		solvant		
État final	$x = x_f$		solvant		

- On donne les valeurs de pH mesurées pour différentes solutions diluées d'acide éthanoïque.

			1	2	3
solutions	C (mol.L ⁻¹)	$pH_{\text{mesuré}}$	$[H_3O^+]_f$ (mol.L ⁻¹)	$Q_{r,f}$	Taux d'avancement final $\frac{x_f}{x_{\text{max}}}$
1	$1,0 \cdot 10^{-1}$	2,90			
2	$5,0 \cdot 10^{-2}$	3,00			
3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	3,40			
4	$5,0 \cdot 10^{-3}$	3,55			
5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,90			

- À l'aide du tableau d'avancement :
 - Donner une relation entre $[H_3O^+]_f$ et $[CH_3CO_2^-]_f$,
 - 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 $Q_{r,f}$, en fonction du pH et de C .
- À l'aide du tableur proposé disponible sur www.prof-vince.fr (format excel ou Regressi), calculer toutes les valeurs des colonnes 1 et 2.
- Vérifier que les valeurs de $Q_{r,f}$ sont proches les unes des autres et en déduire la valeur expérimentale de la constante d'équilibre $K_1 = Q_{r,f}$.
- 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.
- On rappelle que le taux d'avancement final d'une réaction est défini par la relation : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$
 - Exprimer le taux d'avancement final en fonction du pH et de C .
 - À l'aide du tableur, calculer les valeurs de la colonne 3 du tableau. Que constatez-vous de la solution 1 à la solution 5 ? Interpréter cette évolution.

Activité 4 (exp) : Un transfert spontané d'électrons : contact ou pas...

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

Matériel et solutions aqueuses :

- | | |
|---|--|
| - solution de sulfate de cuivre telle que $[\text{Cu}^{2+}] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | - 2 béchers de 250 mL |
| - solution de sulfate de zinc telle que $[\text{Zn}^{2+}] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | - 1 spatule |
| - 1 lame de cuivre découpée, de la poudre de cuivre | - 2 pinces crocodiles, 3 fils électriques |
| - 1 lame de zinc découpée, de la poudre de zinc | - 1 multimètre |
| - 2 béchers de 150 mL | - 1 support avec une résistance de 27Ω , 1 LED |
| - 2 tubes à essais | - 1 balance au 1/10ème |

Données :

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

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

A- Protocole n°1 – au contact...

- Dans un tube ①, introduire 5 mL de solution de sulfate de cuivre puis une spatule de poudre de zinc.
- Dans un tube ②, introduire 5 mL de solution de sulfate de zinc puis une spatule de poudre de cuivre.

1. Agiter, laisser agir quelques minutes puis noter les observations pour chacun des tubes.

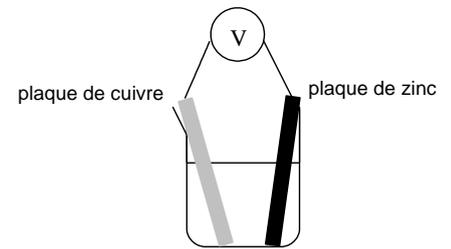
2. Proposer l'équation de réaction de la seule transformation chimique qui s'est produite.

3. On donne la valeur de la constante d'équilibre associée à la transformation ayant lieu : $K_1 = 10^{37}$.

3.1 En calculant la valeur du quotient de réaction de la transformation qui aurait pu avoir lieu dans le tube ②, interpréter l'observation faite dans le tube ②.

3.2 Calculer le quotient de la réaction ① initiale, Q_{r11} . Montrer que le critère d'évolution spontanée a bien été respecté.

4. Dans un bécher de 150 mL, verser environ 40 mL d'une solution de sulfate de cuivre et environ 40 mL de solution de sulfate de zinc (de concentration $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) puis introduire une plaque de cuivre et une plaque de zinc dans ce bécher, sans qu'elles ne se touchent.



4.1. Ecrire l'équation de la réaction qui va avoir lieu.

4.2. Mesurer la tension entre les deux plaques et noter sa valeur :

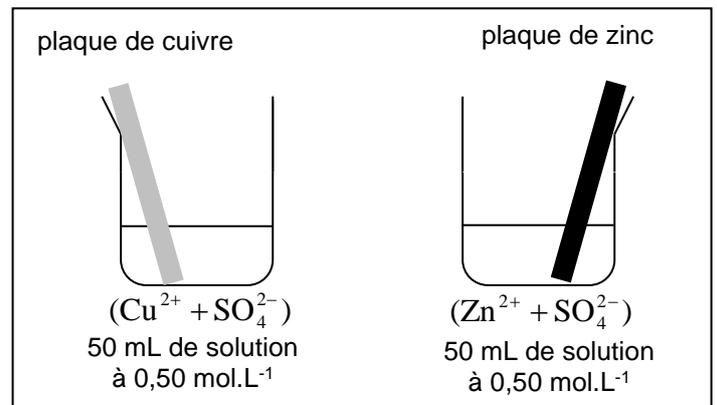
$$U = \dots\dots\dots$$

4.3. En observant vos branchements et le signe de la tension, indiquer le pôle positif de cette pile.

4.4. Indiquer l'inconvénient majeur de cette pile.

B - Protocole n°2 – avec distanciation...

- Préparer deux béchers de 250 mL, 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 : V. 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** : il s'agit d'un support solide (ici du papier filtre) qui contient une solution ionique, ici une solution de chlorure de potassium.
- Mesurer à nouveau la tension électrique entre les positive. Noter la valeur de la « tension à vide » : $U = \dots\dots\dots$ 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...

- Vérifier expérimentalement que la borne \oplus de la pile ainsi constituée est la même que précédemment.
- 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.

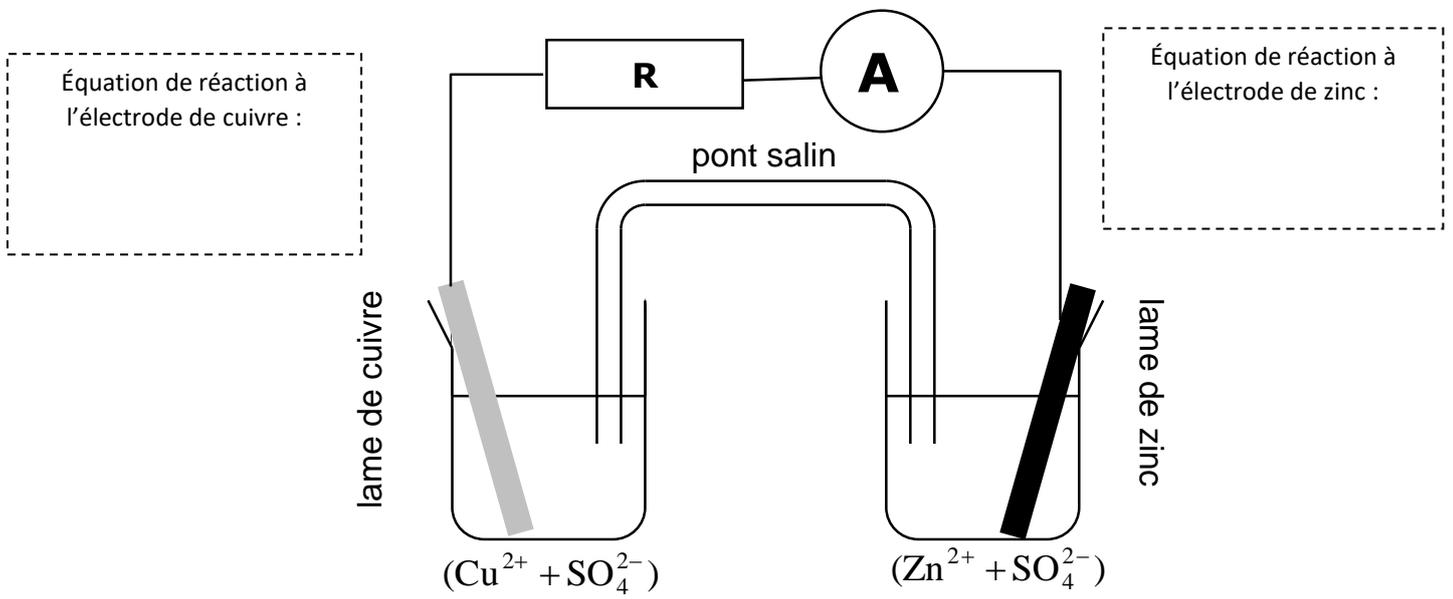
1. Interprétation macroscopique

- 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, indiquer :
 - la nature de l'énergie stockée
 - la nature du 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 Indiquer 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 Expliquer que la pile s'use au cours du temps. Indiquer selon vous le réactif qui sera totalement consommé en premier.

3. Capacité de cette pile

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

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

- 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 5 : Enrichir son catalogue d'oxydants et de réducteurs....**

Quelques couples oxydant-réducteur à connaître :



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. 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 :

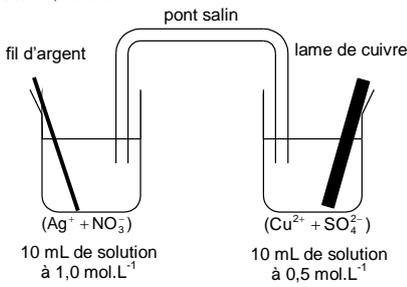
On souhaite réaliser 4 piles rendant compte de l'état de la pile au cours de son utilisation. La pile n°1 simule la pile « neuve ». Les 3 autres simulent la même pile mais pour des avancements différents.

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

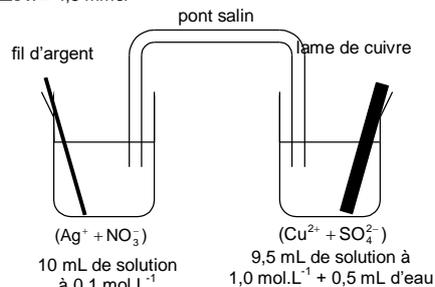
Pile n°	Équation de la réaction	$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu(s)} = 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$				U (V)
1	Quantité de matière dans l'état initial (mmol)	10	excès	excès	5	0,45
	Quantité de matière au cours de la transformation pour un avancement x (mmol)		excès	excès		X
2	Quantité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

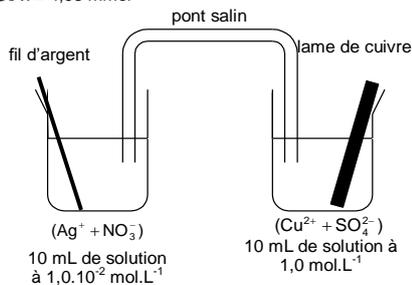
1. $x = 0,0 \text{ mmol}$



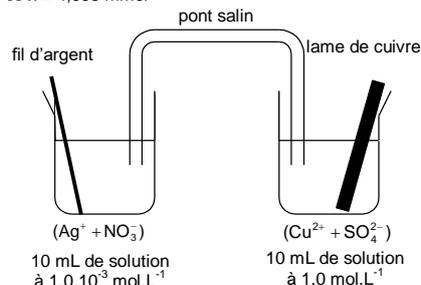
2. $x = 4,5 \text{ mmol}$



3. $x = 4,95 \text{ mmol}$



4. $x = 4,995 \text{ mmol}$



Conclusion : A l'aide des valeurs expérimentales des 4 tensions (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.