

TP : peut-on prévoir l'évolution d'un système chimique ?

Objectif : Trouver le critère d'évolution spontanée d'un système chimique à partir d'expériences en réinvestissant les connaissances relatives aux réactions acide-base et aux équilibres chimiques. Appliquer ce critère en oxydoréduction en particulier.

Document 1 : activité chimique

On appelle **activité α** d'une espèce chimique X, la grandeur **sans dimension** qui vaut :

* $\alpha(X) = 1$ pour une espèce solide

* $\alpha(X) = 1$ pour un solvant

* $\alpha(x) = \frac{[x]}{c^0}$ pour une espèce dissoute en solution où [X] représente la concentration molaire de l'espèce dissoute et c^0 une concentration de référence égale à 1 mol/L.

Document 2 : quotient de réaction et constante d'équilibre

Le quotient de réaction Q_r , est le quotient du produit des activités des produits par le produit des activités des réactifs élevées à la puissance égale à leur coefficient stœchiométrique. C'est une grandeur **sans dimension**.

Pour une réaction du type **$aA + bB = cC + dD$** , on a :

$$Q_r = \frac{\alpha^c(c) \times \alpha^d(D)}{\alpha^a(A) \times \alpha^b(B)}$$

A l'**état d'équilibre**, lorsque le système chimique n'évolue plus, on a alors **$Q_{r,eq} = K(T)$** où $K(T)$ est appelé constante thermodynamique d'équilibre et ne dépend que de la température.

Document 3 : constante d'acidité K_A

On appelle **constante d'acidité** dans l'eau d'un couple acide (AH) / base (A^-), la grandeur sans dimension, notée **K_A** , caractéristique du couple acido-basique telle que $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ et définie par :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH] \times c^0}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = \text{concentration molaire en ion oxonium (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ [A^-] = \text{concentration molaire en base faible (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ [AH] = \text{concentration molaire en acide faible (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ K_A = \text{constante d'acidité du couple AH / A}^- \text{ (sans unité)} \end{array} \right. \quad \text{et } c^0 = 1$$

mol/L

K_A est une constante thermodynamique d'équilibre.

Le **pK_A** d'un couple acide/base est une grandeur, sans dimension, comprise entre **0** et **14** et caractéristique du couple. Elle est définie par :

$$pK_A = -\log K_A \quad \text{et} \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

I. Questions préliminaires

- Vers quel état doit tendre tout système chimique ?

Un état d'équilibre

- Vers quelle valeur doit alors tendre le quotient de réaction Q_r ?

Q_r doit tendre vers $Q_{r,eq} = K$

- C'est de l'observation du sens d'évolution de plusieurs systèmes que l'on va dégager un critère général d'évolution spontané par comparaison de $Q_{r,i}$ et de K , à l'exclusion de toute considération cinétique.

II. Evolution d'un système chimique

La manipulation proposée met en jeu des solutions dans lesquelles interviennent deux couples acide/base pour lesquels les pK_A sont donnés ci-dessous :

Couple 1 : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

$pK_{A1} = 9,2$

$K_{A1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Couple 2 : $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

$pK_{A2} = 10,3$

$K_{A2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$

1. Un premier système chimique.

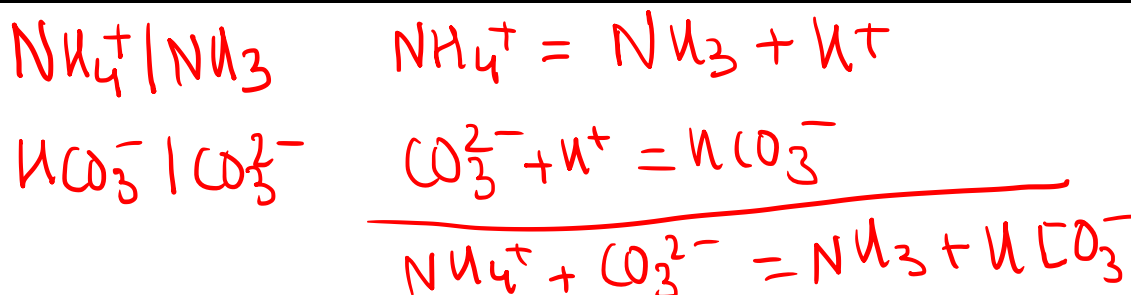
a. Expérience.

Préparer le mélange N°1 décrit dans le tableau ci-dessous. Homogénéiser. Mesurer la valeur du pH de chaque solution.

Constituants du mélange	Mélange N° 1
solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
solution aqueuse d'ammoniac appelée ammoniaque (NH_3) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_2 = 20 \text{ mL}$
solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 20 \text{ mL}$
solution aqueuse de carbonate de sodium ($2 \text{ Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_4 = 20 \text{ mL}$

b. Questions.

- Quelle est l'équation de la réaction acido-basique susceptible de se produire entre les espèces de ces deux couples ?



- Cette écriture préjuge-t-elle du sens dans lequel a lieu la transformation ?

Non a priori les 2 sens sont possibles

- Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.

$$K = \frac{[NH_3]_e [HCO_3^-]_e \times [H_3O^+]_e}{[NH_4^+]_e [CO_3^{2-}]_e [H_3O^+]_e} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$= \frac{10^{-9,2}}{10^{-10,3}} = 10^{-9,2+10,3} = 10^{1,1} = 13$$

- Est-ce que la constante d'équilibre K dépend des conditions initiales du système ?

NON

- Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial du système après mélange fictif « avant » réaction.

$$Q_{R,i} = \frac{[NH_3]_i [HCO_3^-]_i}{[NH_4^+]_i [CO_3^{2-}]_i} = \frac{\frac{C_0 V}{V_t} \times \frac{C_0 V}{V_t}}{\frac{C_0 V}{V_t} \times \frac{C_0 V}{V_t}} = 1$$

avec $V_t = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

et $V = V_1 = V_2 = V_3 = V_4$

- Sachant que, quel que soit l'état initial d'un système, Q_r tend vers K, prévoir le sens d'évolution (direct ou indirect) du système en utilisant la valeur de $Q_{r,i}$. Y a-t-il lieu de prévoir un accroissement ou une diminution des concentrations molaires $[NH_4^+]$ et $[CO_3^{2-}]$ d'une part et $[NH_3]$ et $[HCO_3^-]$ d'autre part et donc des rapports $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ et $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$?

Si $\underbrace{Q_{r,i}}_1 \rightarrow \underbrace{K}_{13}$ alors Q_r doit augmenter

La réaction va donc dans le sens direct.
Il faut donc que la concentration des produits augmente et celle des réactifs diminue.
Donc $[NH_3]$ et $[HCO_3^-] \nearrow$ et $[NH_4^+]$ et $[CO_3^{2-}] \searrow$

On peut le dire aussi ainsi :

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ doit } \nearrow \text{ et } \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \text{ doit } \searrow$$

- Vérifier le sens de variation du rapport $[NH_3] / [NH_4^+]$ pour le mélange considéré en calculant $\frac{[NH_3]_i}{[NH_4^+]_i}$ et en le comparant à $\frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$. Quelle mesure est alors nécessaire ? Effectuer cette mesure.

$$* \frac{[NH_3]_i}{[NH_4^+]_i} = \frac{\frac{c_0 V_0}{V_t}}{\frac{c_0 V_0}{V_t}} = 1 \text{ à l'état initial}$$

$$* \frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}} = \frac{[NH_3]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq} [H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{10^{-pH}}$$

$$= \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_{a1}}$$

On mesure donc le pH du mélange à l'équilibre

On trouve $pH(\text{mesuré}) = 9,7$

$$\text{Donc } \frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}} = 10^{9,7 - 9,2} = 10^{0,5} = 3,2$$

On a donc bien le rapport $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ qui a \nearrow

- Le système a-t-il évolué dans le sens prévu ?

oui sens direct

2. Un deuxième système chimique.

a. Expérience.

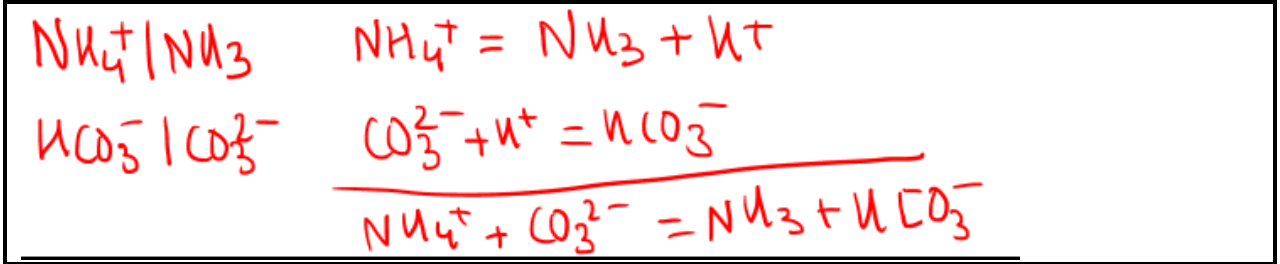
Préparer le mélange N°2 décrit dans le tableau ci-dessous. Homogénéiser. Mesurer la valeur du pH de chaque solution.

Constituants du mélange	Mélange N° 2
solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ + Cl^-$) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = V = 5,0 \text{ mL}$
solution aqueuse d'ammoniac appelée ammoniaque (NH_3) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_2 = 10V = 50 \text{ mL}$
solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($Na^+ + HCO_3^-$) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 10V = 50 \text{ mL}$
solution aqueuse de carbonate de sodium ($2 Na^+ + CO_3^{2-}$) de concentration apportée $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$V_4 = V = 5,0 \text{ mL}$

- Mesurer le pH du mélange.

b. Questions. (les mêmes que précédemment)

- Quelle est l'équation de la réaction acido-basique susceptible de se produire entre les espèces de ces deux couples ?



- Cette écriture préjuge-t-elle du sens dans lequel a lieu la transformation ?

Nm

- Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.

$$K = 13 \text{ (idem qu'avant)}$$

- Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial du système après mélange fictif « avant » réaction.

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{NH}_3]_i [\text{HCO}_3^-]_i}{[\text{NH}_4^+]_i [\text{CO}_3^{2-}]_i} = \frac{\frac{60 \times 10^{-4}}{1 \text{ L}} \times \frac{60 \times 10^{-4}}{1 \text{ L}}}{\frac{60 \times 10^{-4}}{1 \text{ L}} \times \frac{60 \times 10^{-4}}{1 \text{ L}}} = 100$$

- Sachant que, quel que soit l'état initial d'un système, Q_r tend vers K , prévoir le sens d'évolution (direct ou indirect) du système en utilisant la valeur de $Q_{r,i}$. Y a-t-il lieu de prévoir un accroissement ou une diminution des concentrations molaires $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ d'une part et

$[\text{NH}_3]$ et $[\text{HCO}_3^-]$ d'autre part et donc des rapports $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ et $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$?

$Q_{r,i} > K$ donc $Q_{r,i}$ doit diminuer pour tendre vers K .
 Il faut donc que $[\text{NH}_3]$ et $[\text{HCO}_3^-] \searrow$ et $[\text{NH}_4^+] \nearrow$ et $[\text{CO}_3^{2-}] \nearrow$. On peut le dire aussi
 $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ doit \searrow et $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ doit \nearrow

- Vérifier le sens de variation du rapport $[NH_3] / [NH_4^+]$ pour le mélange considéré en calculant $\frac{[NH_3]_i}{[NH_4^+]_i}$ et en le comparant à $\frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$. Quelle mesure est alors nécessaire ? Effectuer cette mesure.

$$\frac{[NH_3]_i}{[NH_4^+]_i} = \frac{C_0 10V}{\frac{6V}{V_E}} = 10$$

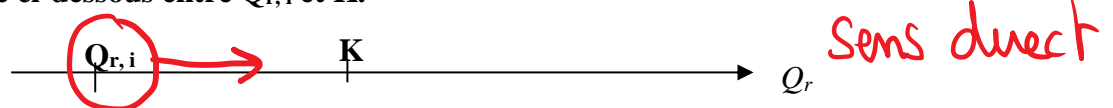
$$\frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}} = \frac{[NH_3]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_{a1}} = 10^{0,5} = 3,2$$

- Le système a-t-il évolué dans le sens prévu ?

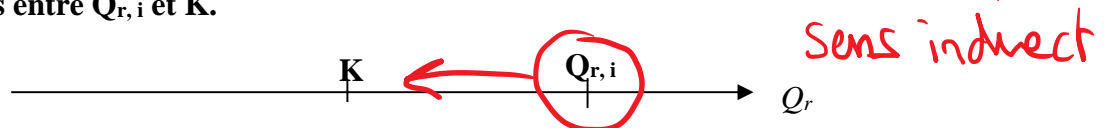
On a bien une évolution dans le sens indirect

3. Interprétation : critère d'évolution.

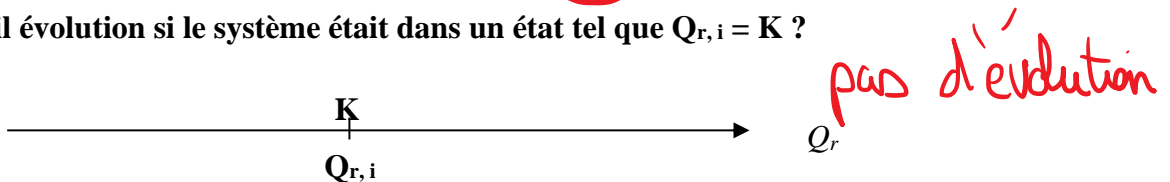
- Dans quel sens a évolué le système chimique lorsque $Q_{r,i} < K$? Noter ce sens sur le graphique ci-dessous entre $Q_{r,i}$ et K .



- Comment a évolué le système chimique lorsque $Q_{r,i} > K$? Noter ce sens sur le graphique ci-dessous entre $Q_{r,i}$ et K .



- Y aurait-il évolution si le système était dans un état tel que $Q_{r,i} = K$?



- La constante d'équilibre dépend-elle des conditions initiales du système ?

Non K ne dépend que de la température

II) Application aux piles

1) Transformation chimique spontanée par contact direct des réactifs :

Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$:

- * Mettre dans un bécher environ $V_0=5 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $c_0=0,50 \text{ mol/L}$ et $V_0=5,0 \text{ mL}$ de la solution de sulfate de zinc (II) de même concentration.
- * Prélever quelques mL (environ 2 mL de ce mélange dans un tube à essai (tube témoin).
- * Placer environ 1,0 g de copeaux de zinc et environ 1,0 g de tournure de cuivre dans le bécher.
- * Agiter.
- * Récupérer quelques mL du mélange ainsi réalisé (sans les copeaux ni la tournure) dans un tube à essai.
- * Comparer les 2 couleurs et noter vos observations.

Observations :

La solution est moins bleue et il se forme du cuivre rougeâtre.

Questions :

1) D'après les observations, écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique du système. (Cu^{2+} à gauche).



2) Qu'ont échangé les cuivre et le zinc lors de cette transformation ?

Des électrons (\rightarrow Réaction Rédox)

3) La constante d'équilibre, K , associée à cette réaction est égale à $2,0 \times 10^{37}$. En appliquant le critère d'évolution spontanée (calculer Q_{ri}) montrer que le sens d'évolution prévu est compatible avec les observations expérimentales.

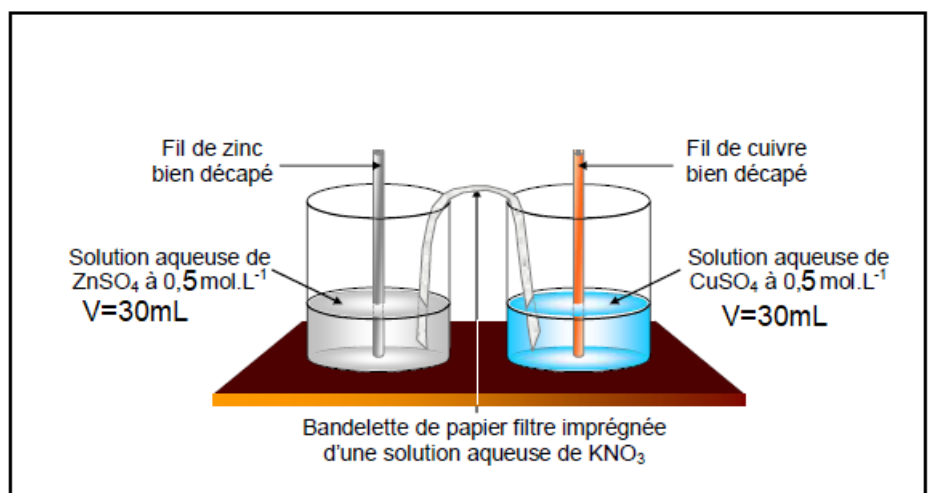
$$Q_{ri} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{c_0 V_0 / 2V_0}{c_0 V_0 / 2V_0} = 1 \ll K = 2 \times 10^{37} \Rightarrow \text{sens direct}$$

C'est cohérent avec les observations.

2) Réalisation d'une pile

Nous allons voir que le transfert mis en évidence au cours de l'expérience précédente est encore possible en séparant les deux couples oxydant / réducteur, mais il se fera à distance par le biais d'un circuit extérieur.

Réaliser le montage ci-contre :



1) La pile peut-elle dans cet état fournir un courant ? Que faut-il faire ?

Il faut fermer le circuit c'est à dire mettre une résistance pour qu'elle débite

2) Retrouver les polarités de la pile expérimentalement. Est-ce compatible avec le critère d'évolution ?

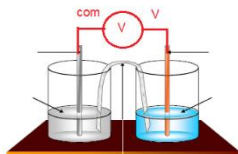
La borne COM de l'ampèremètre est reliée au \ominus de la pile si la valeur indiquée par l'ampèremètre est positive. Ainsi Zn est \ominus et Cu est \oplus . La pile consomme donc Zn et produit Cu c'est cohérent avec le critère d'évolution

3) Retirer le pont salin. A quoi sert-il ?

Il sert à fermer le circuit et à assurer l'électroneutralité des solutions.

4) Mesurer la force électromotrice (fem) de la pile, c'est-à-dire sa tension à vide (quand $I=0$)

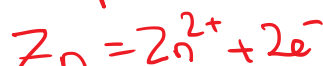
On place un voltmètre aux bornes de Cu et Zn et on lit $E = 1 \text{ V}$



5) Sur le schéma suivant, indiquer :

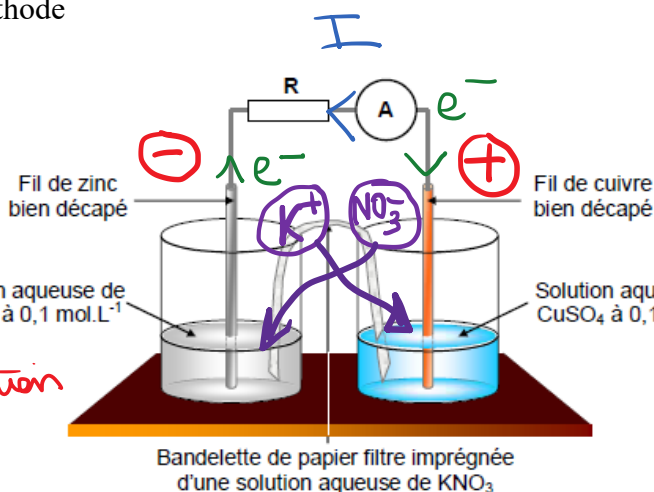
- Les polarités
- Les sens des électrons
- Le sens du courant I
- Les demi-équations rédox
- L'oxydation et la réduction
- L'anode et la cathode

Départ d' e^-
Zn perd ses e^-



Perte d' e^- = oxydation

ANODE



Arrivée d' e^-

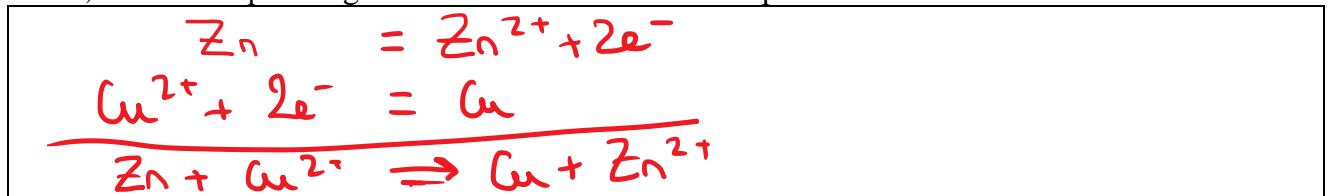
Cu^{2+} gagne des e^-



Gain d' e^- = Réduction

CATHODE

6) Ecrire l'équation globale de fonctionnement de la pile :



7) Comment varient les quantités de matière de Zn, Zn^{2+} , Cu et Cu^{2+} ? A quoi servent les ions du pont salin ?

$n(\text{Zn}) \searrow$
 $n(\text{Cu}^{2+}) \searrow$) Réactifs \neq $n(\text{Cu}) \nearrow$
 $n(\text{Zn}^{2+}) \nearrow$) Produits

Dans le becher 2, il manque des ions \oplus donc K^+ vont assurer l'électroneutralité.

Dans le becher 1, il y a trop de charges \oplus donc NO_3^- vont assurer l'électroneutralité.

8) La pile est-elle un système hors équilibre ou à l'équilibre ?

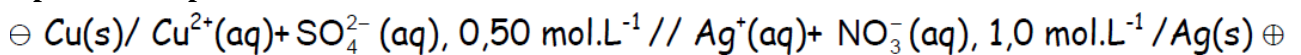
Hors équilibre, car tant qu'elle peut délivrer un courant, des e^- peuvent être échangés et le système peut évoluer pour atteindre l'équilibre (= pile usée)

3) Simulation du comportement électrique d'une pile

La transformation étant très lente, diverses piles sont construites pour simuler différents états du système chimique au cours de son évolution. Un multimètre permet de mesurer la tension à vide aux bornes de la pile.

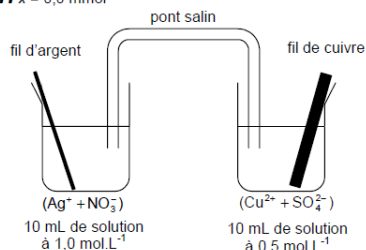
Vous allez simuler l'usure de la pile au cours de sa décharge (= utilisation):

La pile réalisée par les différents binômes se note :

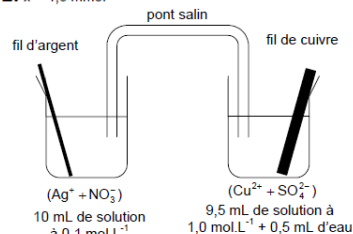


Chaque binôme réalise une des piles suivantes, correspondant à différentes valeurs de l'avancement de la réaction mise en jeu dans la pile.

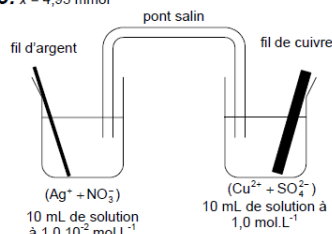
1. $x = 0,0 \text{ mmol}$



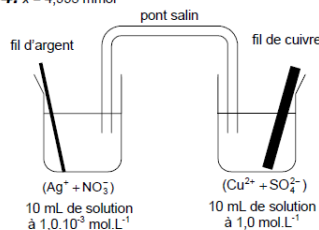
2. $x = 4,5 \text{ mmol}$



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



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



1) Complétez l'intégralité du tableau proposé ci-dessous qui rassemble les différents états du système chimique au cours de la décharge de la pile.

Pile n°		avancement	$2 \text{ Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) = 2 \text{ Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$				$U(\text{V})$
1	Quantité de matière dans l'état initial (mmol)	0	10	excès	excès	5	0,45
	Quantité de matière au cours de la transformation : avancement x (mmol)	x	$10 - 2x$	excès	excès	$5 + x$	$\leq 0,45$
2	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,5$ mmol	$x = 4,5$ mmol	1	excès	excès	9,5	0,40
3	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,95$ mmol	$x = 4,95$ mmol	0,1	excès	excès	9,95	0,36
4	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,995$ mmol	$x = 4,995$ mmol	0,01	excès	excès	9,995	0,28

2) Conclure sur la signification de « une pile s'use » (justifier en termes de quantité de matière et de Q_R). On donne $K = 2,15 \cdot 10^{15}$.

Lorsque la pile débite, le système évolue vers son état d'équilibre. La tension à vide diminue pour s'annuler dans l'état d'équilibre. Dans cet état, on dit que la pile est usée : « La pile s'use si l'on s'en sert. »

$$Q_{R\text{eq}} = K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2} = 2,15 \times 10^{15}$$

$$\text{soit } [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}{K}} \rightarrow 0$$

un réactif est quasiment épuisé \rightarrow pile usée