

**TP2 CH05 Préviation du sens d'évolution spontanée
d'un système chimique**

ÉNONCÉ ET ÉVALUATION

NOM :

Prénom :

ÉVALUATION				
Compétences	Niveaux validés			
	A	B	C	D
s'APProprier				
ANALyser				
RÉALiser				
VALider				
Note :	/20			

Ce sujet comporte des feuilles individuelles sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.
En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.
L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.
L'utilisation de la calculatrice est autorisée.

OBJECTIFS ET CONTEXTE DU SUJET

Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.

Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.

DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT

Document 1 : Matériel

Expérience 1 :

- ⊗ Poudre de zinc
- ⊗ Poudre de cuivre
- ⊗ Solution de sulfate de cuivre(II) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- ⊗ Solution de sulfate de zinc(II) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Expérience 2 :

- ⊗ lame de zinc
- ⊗ lame de cuivre
- ⊗ Solution de sulfate de cuivre(II) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- ⊗ Solution de sulfate de zinc(II) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Expérience 3 :

- ⊗ lame de cuivre
- ⊗ fil d'argent
- ⊗ 4 solutions de nitrate d'argent(I) de concentrations molaires : $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- ⊗ 2 solutions de sulfate de cuivre(II) de concentrations molaires : $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Expérience 4 :

- ⊗ lame de cuivre
- ⊗ lame de zinc
- ⊗ fil d'argent
- ⊗ Solution de nitrate d'argent à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$
- ⊗ Solution de sulfate de cuivre à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$
- ⊗ Solution de sulfate de cuivre à $1,0 \text{ mol/L}$
- ⊗ Solution de sulfate de zinc à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

Matériel mis à disposition

Expérience 1 :

- ⊗ Becher de 25 mL (ou récipient approprié)
- ⊗ Eprouvette de 10 mL
- ⊗ Dispositif de filtration

Expérience 2 :

- ⊗ Bêchers de 10 mL (ou tout récipient permettant de limiter les volumes des solutions utilisées).
- ⊗ Multimètre
- ⊗ Une résistance de 22Ω
- ⊗ Pont salin (tube coudé rempli d'une solution saturée de nitrate de ammonium gélifiée dans l'agar-agar)
- ⊗ 3 fils électriques (2 rouges, 1 noir)
- ⊗ 2 pinces crocodiles

Expérience 3 :

- ⊗ 8 petits béchers
- ⊗ 2 multimètres
- ⊗ Burettes graduées (pour préparer rapidement les mélanges)
- ⊗ Ponts salins

Expérience 4 :

- ⊗ 4 petits béchers
- ⊗ 4 pinces crocodiles
- ⊗ 4 fils électriques (2 rouges, 2 noirs)
- ⊗ 2 ponts salins
- ⊗ un multimètre

TRAVAIL A EFFECTUER

1. Manipulation : transformation chimique spontanée par transfert direct d'électrons (10 minutes conseillées)

- 1) Prélevez 10 mL de la **solution de sulfate de cuivre II** à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et 10 mL de la **solution de sulfate de zinc II** à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et versez-les dans le bécher.
- 2) Ajoutez **une spatule de poudre de zinc** et une spatule de **poudre de cuivre**.
- 3) **Filtrez** la solution et observez la couleur de la solution.

1) Identifiez les **couples oxydant/ réducteur** mis en jeu puis d'après les observations, **écrivez l'équation de la réaction** associée à la transformation chimique du système.

2) La constante d'équilibre, K, associée à cette réaction est égale à 1037. **En appliquant le critère d'évolution**, montrez que le sens d'évolution prévu est compatible avec les observations expérimentales.

.....
.....
.....
.....

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter vos expériences ou en cas de difficulté	

2. Manipulation : séparation des deux couples oxydant/réducteur (20 minutes conseillées)

- 1) A l'aide du matériel mis à votre disposition, **réalisez une pile** comme indiquée dans l'intitulé de cette expérience.
- 2) Etudiez son fonctionnement en **circuit fermé** en série avec un ampèremètre et un conducteur ohmique de 22 ohms. Répondez aux questions 1), 2), 3) et 4).
- 3) Etudiez son fonctionnement en **circuit ouvert**, reliée à un voltmètre. **Noter la tension obtenue.** Répondez aux questions 5), 6) et 7).

1) Le **sens du courant** observé à l'aide de l'ampèremètre **satisfait-il au critère d'évolution** ? Expliquez. (remarquons que nous avons les mêmes conditions initiales que lors de l'expérience 1).

.....

2) **Écrivez l'équation des réactions** ayant lieu aux électrodes ainsi que l'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu dans la pile.

.....

3) Précisez le **rôle du pont salin**.

.....

4) Une pile en fonctionnement est-elle un système dans **l'état d'équilibre ou hors équilibre** ?

.....

5) Que peut-on déduire des indications données par le multimètre branché en mode voltmètre ?

.....

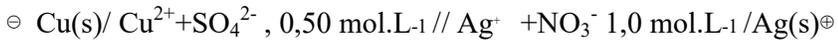
6) En utilisant le critère d'évolution, **montrez que la polarité des électrodes était prévisible**.

.....

7) **Schématisez la pile** : schéma du montage et écriture symbolique, en précisant les polarités des Electrodes

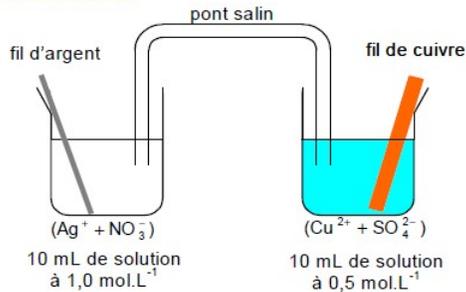
3. Manipulation : simulation du fonctionnement d'une pile (30 minutes conseillées)

Le but est de simuler l'usure d'une pile au cours de sa décharge. On étudie la pile schématisée ci-dessous

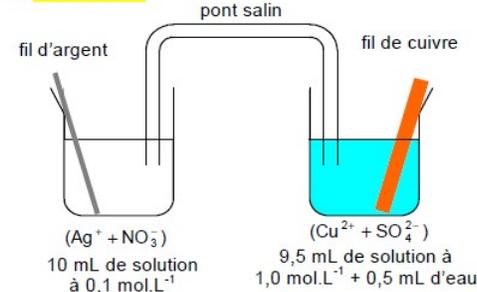


Pour cela on réalise quatre piles différentes à l'aide dans des tubes à essais qui correspondent à différentes valeurs de l'avancement de la réaction mise en jeu dans la pile. On reliera un voltmètre à chaque pile pour lire la fém :

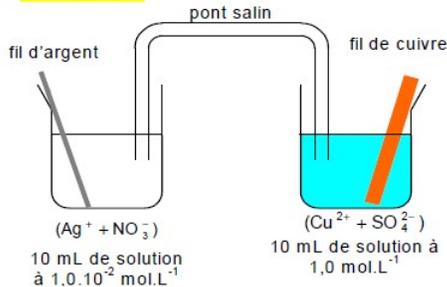
1. $x = 0,0 \text{ mmol}$



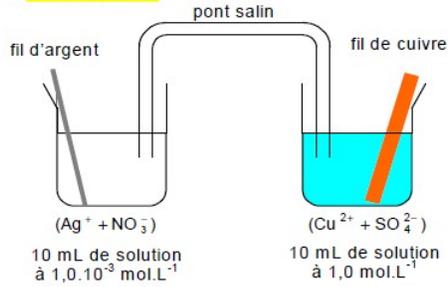
2. $x = 4,5 \text{ mmol}$



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



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



Compléter le tableau d'évolution du système au fur et à mesure que la pile débite (on travaille avec 10 mL de solution dans chaque compartiment) :

Pile n°	Equation de la réaction	$2\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	$=$	$2\text{Ag}_{(\text{s})}$	$+$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	U (V)
1	Quantité de matière dans l'état initial (mmol)			excès		excès			
	Quantité de matière au cours de la transformation : avancement x (mmol)			excès		excès			
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			

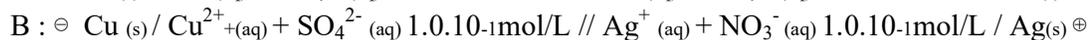
2) Noter les observations et conclure.

.....

.....

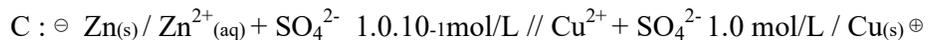
4. Manipulation : facteurs influençant la valeur de la f.é.m. (20 minutes conseillées)

1) Réaliser les deux piles ci-dessous et mesurer la tension à vide à l'aide du voltmètre :



2) En déduire quel facteur influence la fém de la pile dans ce cas.

3) Réaliser la pile ci-dessous et mesurer sa tension à vide à l'aide du voltmètre :



4) En comparant les piles A et C, en déduire quel facteur influence la fém de la pile dans ce cas.

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter vos mesures ou en cas de difficulté	

VI Expérience et questions 4 : De quels facteurs dépend la fém d'une pile ?

1) Réaliser les deux piles ci-dessous et mesurer la tension à vide à l'aide du voltmètre :



2) En déduire quel facteur influence la fém de la pile dans ce cas.

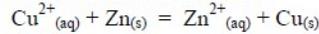
3) Réaliser la pile ci-dessous et mesurer sa tension à vide à l'aide du voltmètre :



4) En comparant les piles A et C, en déduire quel facteur influence la fém de la pile dans ce cas.

II Questions 1 :

1) On observe la décoloration de la solution initialement bleue. Cette observation se traduit par l'écriture de l'équation de la réaction associée à cette transformation :



2) Le quotient de réaction dans l'état initial vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1$$

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,\text{éq.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq.}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq.}}} ; \text{ or } Q_{r,\text{éq.}} = K \quad \text{et} \quad K = 10^{37}$$

Puisque $Q_{r,i} < K$, l'application du critère d'évolution permet de conclure que le système évolue dans le sens direct qui est bien celui qui a été observé.

III Expérience 2 :

Les ponts salins peuvent être remplacés par une large bande de papier filtre imbibée de solution de nitrate d'ammonium saturée, de dimensions : 8 cm de long, 4 cm de large, pliée en 4 dans le sens de la largeur.

Compte tenu de la forte résistance interne de cette pile, on pourrait placer directement l'ampèremètre aux bornes de la pile (mesure du courant de court-circuit) mais, pour des raisons pédagogiques, il est préférable de lui associer une résistance, par exemple 22 Ω .



Circuit fermé



ZOOM



Circuit ouvert

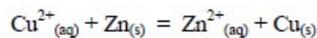
IV Questions 2 :

1) Lorsque le multimètre est placé en mode ampèremètre, on observe le passage d'un courant électrique, ce qui permet de dire que des porteurs de charges circulent dans le circuit. Dans le circuit extérieur, le sens de circulation du courant du cuivre au zinc permet de dire que des électrons circulent du zinc vers le cuivre ; transfert d'électrons à distance. Ces observations vérifient le critère d'évolution (voir expérience 1).

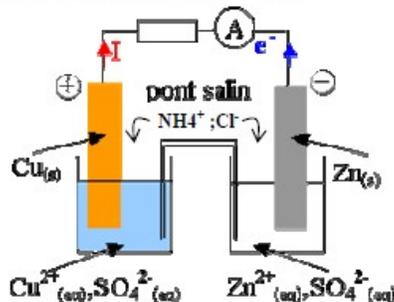
2) Les équations des réactions aux électrodes sont :

$$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$$
$$\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$$

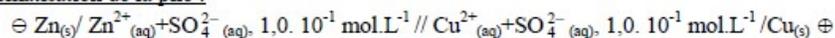
L'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu dans la pile est :



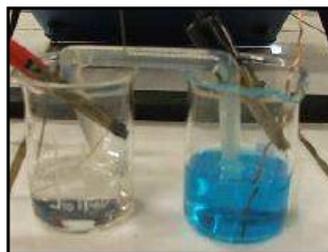
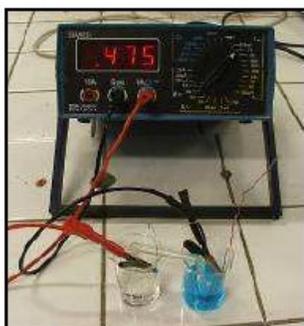
- 3) Le pont salin maintient l'électroneutralité des solutions d'électrolytes en permettant les échanges ioniques entre le pont et les solutions dans lesquelles il plonge et la continuité du circuit électrique qui doit être fermé.
- 4) La pile est un système hors équilibre car, tant qu'elle peut délivrer un courant, des électrons peuvent être échangés et le système peut évoluer car il n'a pas encore atteint son état d'équilibre.
- 5) et 6) Lorsque le multimètre est placé en mode voltmètre, on observe l'existence d'une tension aux bornes de la pile, appelée force électromotrice. Cela nous permet d'avoir la polarité des électrodes, celle-ci étant prévue par le critère d'évolution est déterminée.
- 7) Montage :



Schématisme de la pile :



V Expérience 3 (manipulation professeur) : simulation du comportement électrique d'une pile :



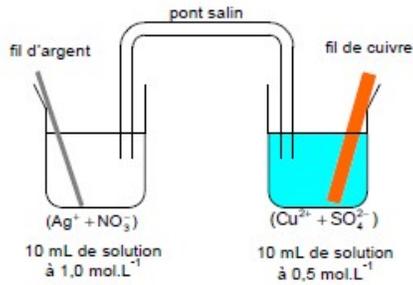
La transformation étant très lente, diverses piles sont construites pour simuler différents états du système chimique au cours de son évolution. Un multimètre permet de mesurer la tension à vide aux bornes de la pile.

La simulation faite avec la pile cuivre-zinc ne conduit pas à des résultats satisfaisants, il est donc proposé de travailler avec la pile cuivre-argent.

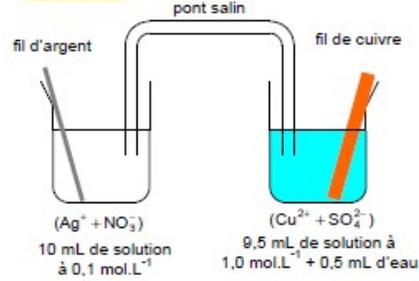
Pour des raisons de coût, une expérience collective est envisagée (un fil de 6 cm de long et de 0.5 mm de diamètre coûte environ 1,5 €).

On réalise les piles suivantes, chacune d'entre elles et relié à un voltmètre qui mesure la fém (on travaille pour un volume de 10 mL dans chaque compartiment) :

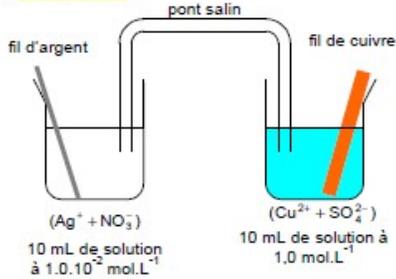
1. $x = 0,0 \text{ mmol}$



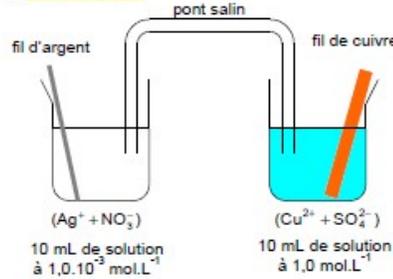
2. $x = 4,5 \text{ mmol}$



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



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



Pile n°	Equation 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 : avancement x (mmol)	$10 - 2x$	excès	excès	$5 + x$	
2	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,5 \text{ mmol}$	1,0	excès	excès	9,5	0,40
3	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,95 \text{ mmol}$	0,10	excès	excès	9,95	0,36
4	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,995 \text{ mmol}$	0,010	excès	excès	9,995	0,28

Observations :

Lorsque la pile débite, on épuise les réactifs et la fém chute.

La pile est donc complètement déchargée lorsque l'état d'équilibre de la réaction mise en jeu dans celle-ci est atteint.

On peut montrer que la concentration des ions argent I à l'équilibre est pratiquement nulle.

Remarque : lorsque la pile est déchargée, l'état d'équilibre chimique est atteint, la concentration molaire en ion argent(I), $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$, est pratiquement égale à zéro.

$$\text{En effet } Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2} = \frac{(5 \cdot 10^{-3} + x_{\text{éq}}) \cdot V}{(10^{-2} - 2 \cdot x_{\text{éq}})^2} = K = 2,15 \cdot 10^{15}$$

ce qui donne : $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 2,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$

Conclusion :

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. »

Prolongements possibles :

Débattre sur la récupération des piles usagées, l'existence de piles rechargeables et pourquoi elles ne le sont pas toutes : Toutes les piles ne sont pas rechargeables, car lors de leur fonctionnement en récepteur, les réactions aux électrodes ne sont pas les réactions inverses de celles observées lorsque la pile fonctionne en générateur.

Il est possible, pour certains dispositifs appelés « piles rechargeables », de les recharger : c'est l'électrolyse. Un tel dispositif, dans lequel la transformation peut être forcée, moyennant un apport d'énergie, prend le nom d'accumulateur.

VI Expérience et questions 4 : De quels facteurs dépend la fém d'une pile ?

Dans le premier cas, en changeant un des couples oxydoréducteurs mis en jeu, on diminue la fém de la pile (pile A et B).

Dans le deuxième cas, en changeant uniquement la concentration d'un électrolyte, on augmente la fém de la pile (pile A et C).