

PHYSIQUE-CHIMIE

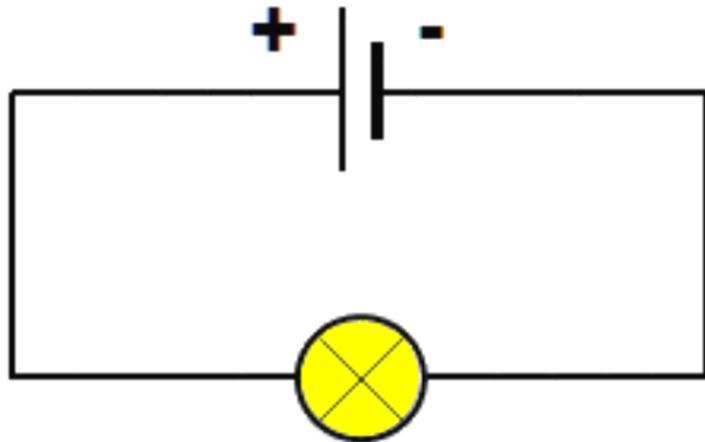
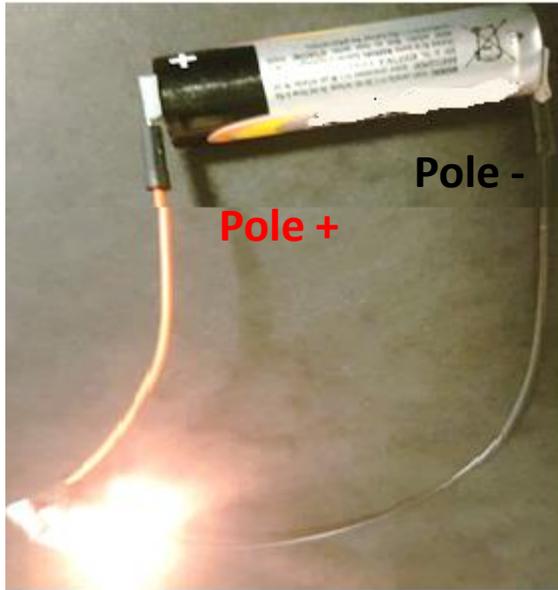
Terminale

Enseignement de spécialité de la voie générale

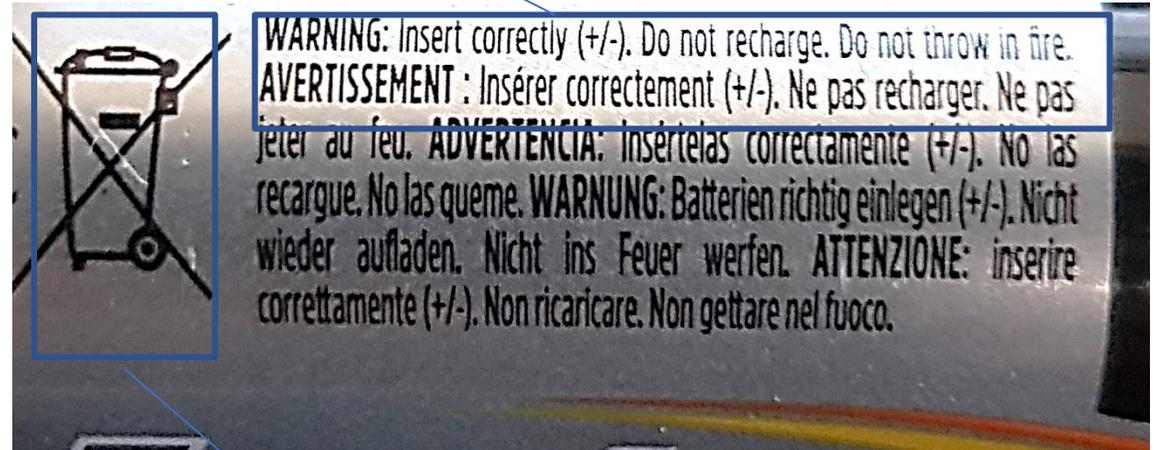
Enseignement SPCL de la filière STL de la voie technologique

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

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

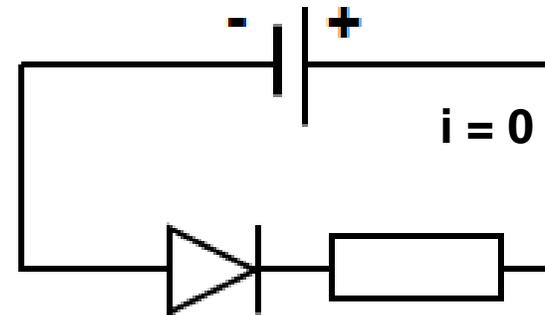
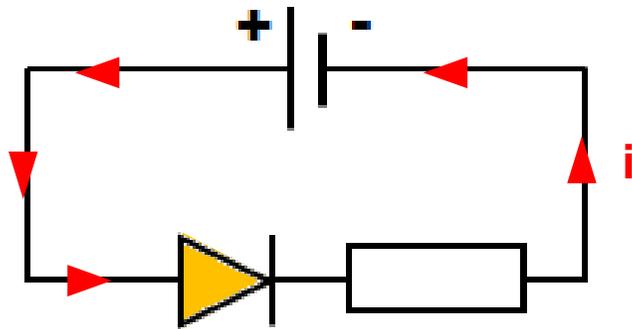
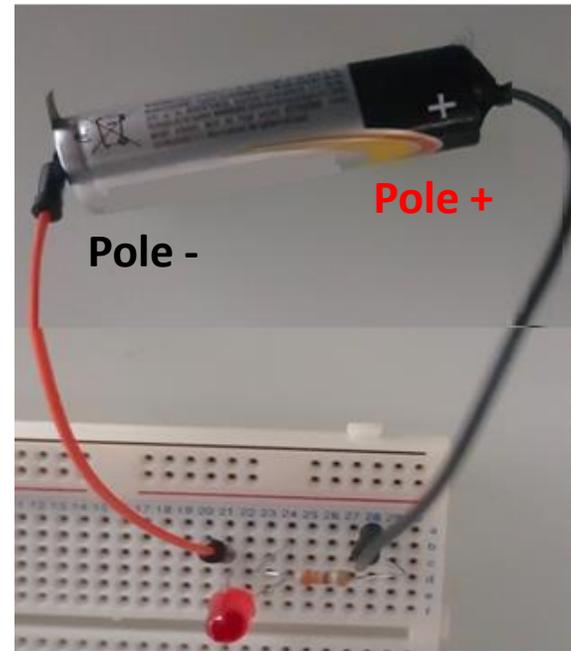
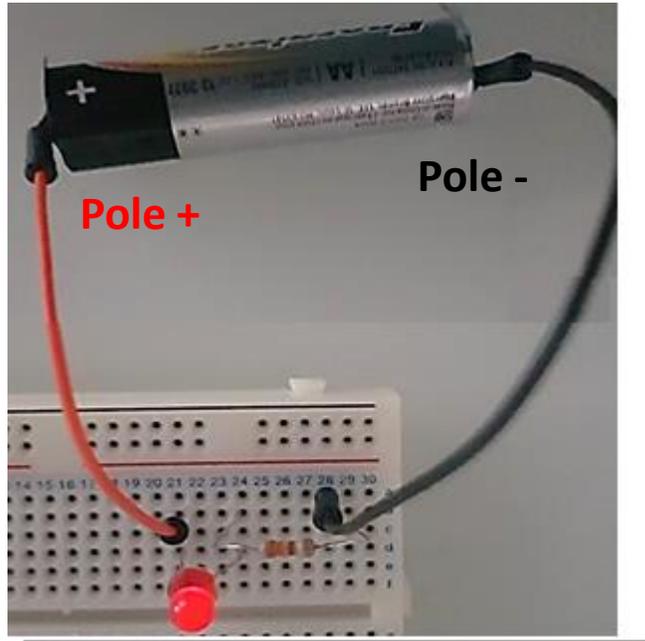


AVERTISSEMENT :
Insérer correctement (+/-).
Ne pas recharger.



Nécessité de recyclage

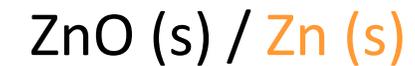
 Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique



Matériel ou ingrédient	% en masse
Graphite C (s)	2 à 6
Dioxyde de manganèse MnO ₂ (s)	30 à 45
Hydroxyde de potassium KOH (s)	4 à 8
Zinc Zn (s)	12 à 25
Acier, eau, papier, plastique et autres	18 à 22

Source : données constructeur

Couples oxydant-réducteur mis en jeu :



Comment expliquer qu'une transformation chimique impose le sens du courant électrique dans le circuit extérieur ?

Notions rencontrées dans un premier temps :

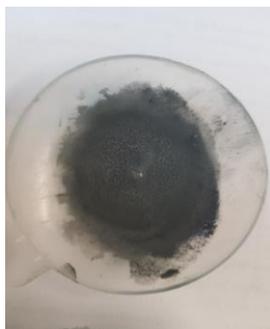
- Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique ;
- Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.



Lame de cuivre



10 mL de solution aqueuse de sulfate de cuivre ($Cu^{2+}(aq)$; $SO_4^{2-}(aq)$)
 $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$



Poudre de zinc



10 mL solution aqueuse de sulfate de zinc ($Zn^{2+}(aq)$; $SO_4^{2-}(aq)$)
 $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

État initial



$Cu(s)$ métallique

$Zn(s)$ métallique

$Cu^{2+}(aq)$ ions cuivre

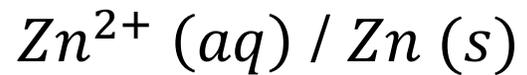
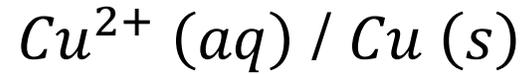
$Zn^{2+}(aq)$ ions zinc

$SO_4^{2-}(aq)$ ions sulfate

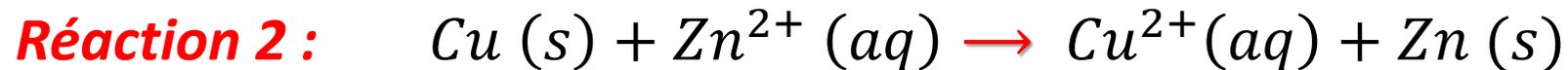
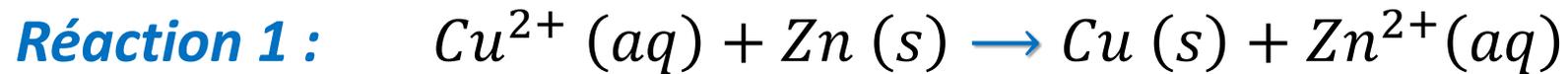
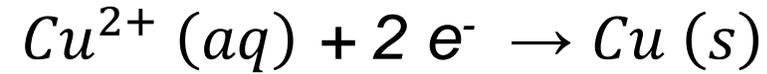
$H_2O(l)$

Espèces spectatrices

**Deux couples
oxydant-réducteur mis en jeu :**



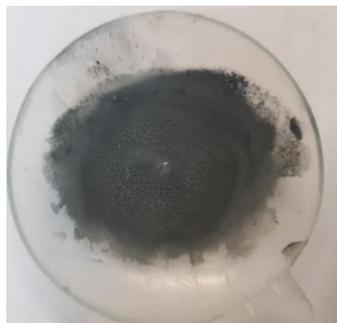
**Deux demi-équations électroniques
associées :**



État initial avant mise en contact



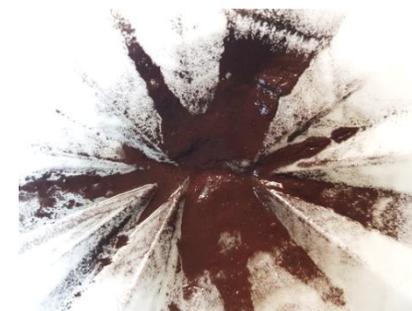
Les 2 solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc



État final après filtration



Présence de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
(d'après test de précipitation)
Absence de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$



et les espèces spectatrices ?

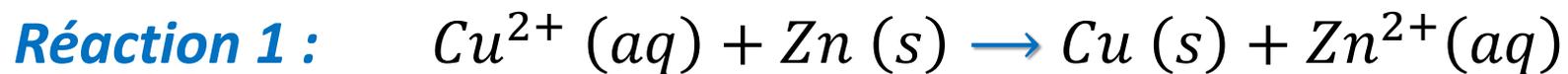
État initial

Cu (s) métallique
Zn (s) métallique
 $Cu^{2+}(aq)$ ions cuivre
 $Zn^{2+}(aq)$ ions zinc
 $SO_4^{2-}(aq)$ ions sulfate
 $H_2O(l)$



État final

Cu (s) métallique
Zn (s) métallique
 $Cu^{2+}(aq)$ ions cuivre non détectables
 $Zn^{2+}(aq)$ ions zinc
 $SO_4^{2-}(aq)$ ions sulfate
 $H_2O(l)$



Critère d'évolution spontanée d'un système

Pour une réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

$$Q_r = \frac{a(C)^\gamma \cdot a(D)^\delta}{a(A)^\alpha \cdot a(B)^\beta}$$

Si $Q_r = K$: le système est à l'équilibre, pas d'évolution.

Si $Q_r \neq K$: le système est hors-équilibre, évolution spontanée du système.

L'évolution du système se poursuit jusqu'à ce que la valeur du quotient de réaction Q_r atteigne la valeur de la constante d'équilibre K (si les réactifs sont en quantité suffisante).

Critère d'évolution spontanée d'un système

Réaction 1



$$K_1 = 4 \times 10^{36}$$

$$Q_{r,i} = \frac{a_i(\text{Cu}) \cdot a_i(\text{Zn}^{2+})}{a_i(\text{Cu}^{2+}) \cdot a_i(\text{Zn})} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{0,050}{0,050} = 1$$

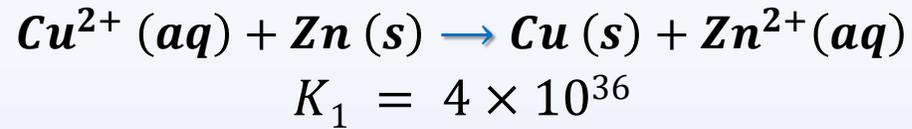
$Q_{r,i} \neq K_1$ donc évolution spontanée du système

$$Q_{r,i} < K_1$$

Donc évolution dans le sens de formation de cuivre métallique Cu (s) et d'ions zinc Zn²⁺ (aq)

Critère d'évolution spontanée d'un système

Réaction 1



$$Q_{r,i} = \frac{a_i(\text{Cu}) \cdot a_i(\text{Zn}^{2+})}{a_i(\text{Cu}^{2+}) \cdot a_i(\text{Zn})} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{0,050}{0,050} = 1$$

$Q_{r,i} \neq K_1$ donc évolution spontanée du système

$$Q_{r,i} < K_1$$

Donc évolution dans le sens de formation de cuivre métallique Cu (s) et d'ions zinc Zn²⁺ (aq)

Réaction 2



$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Zn}^{2+}]_i} = \frac{0,050}{0,050} = 1$$

$$K_2 = 1/K_1$$

$$K_2 = 2,5 \times 10^{-37}$$

$Q_{r,i} \neq K_2$ donc évolution spontanée du système

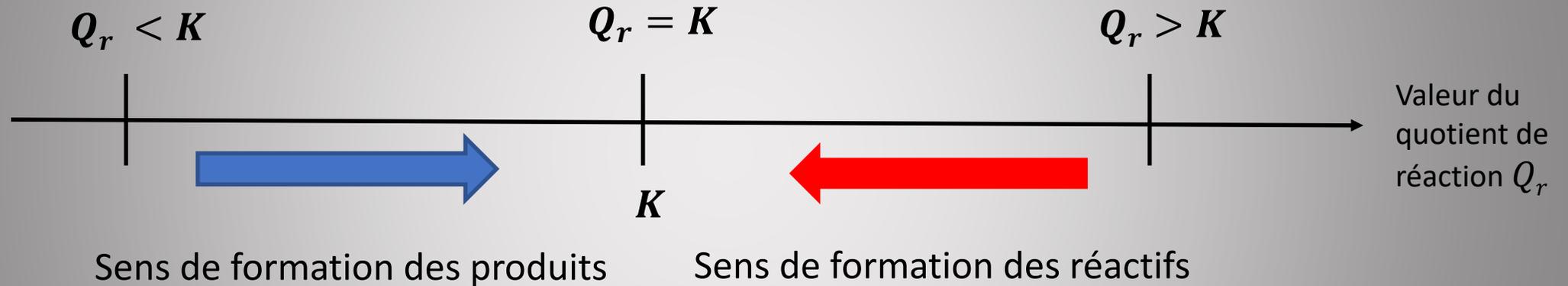
$$Q_{r,i} > K_2$$

Donc évolution dans le sens de formation de cuivre métallique Cu (s) et d'ions zinc Zn²⁺ (aq)

Détermination du sens d'évolution spontanée d'un système.

Pour une réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

$$Q_r = \frac{a(C)^\gamma \cdot a(D)^\delta}{a(A)^\alpha \cdot a(B)^\beta}$$

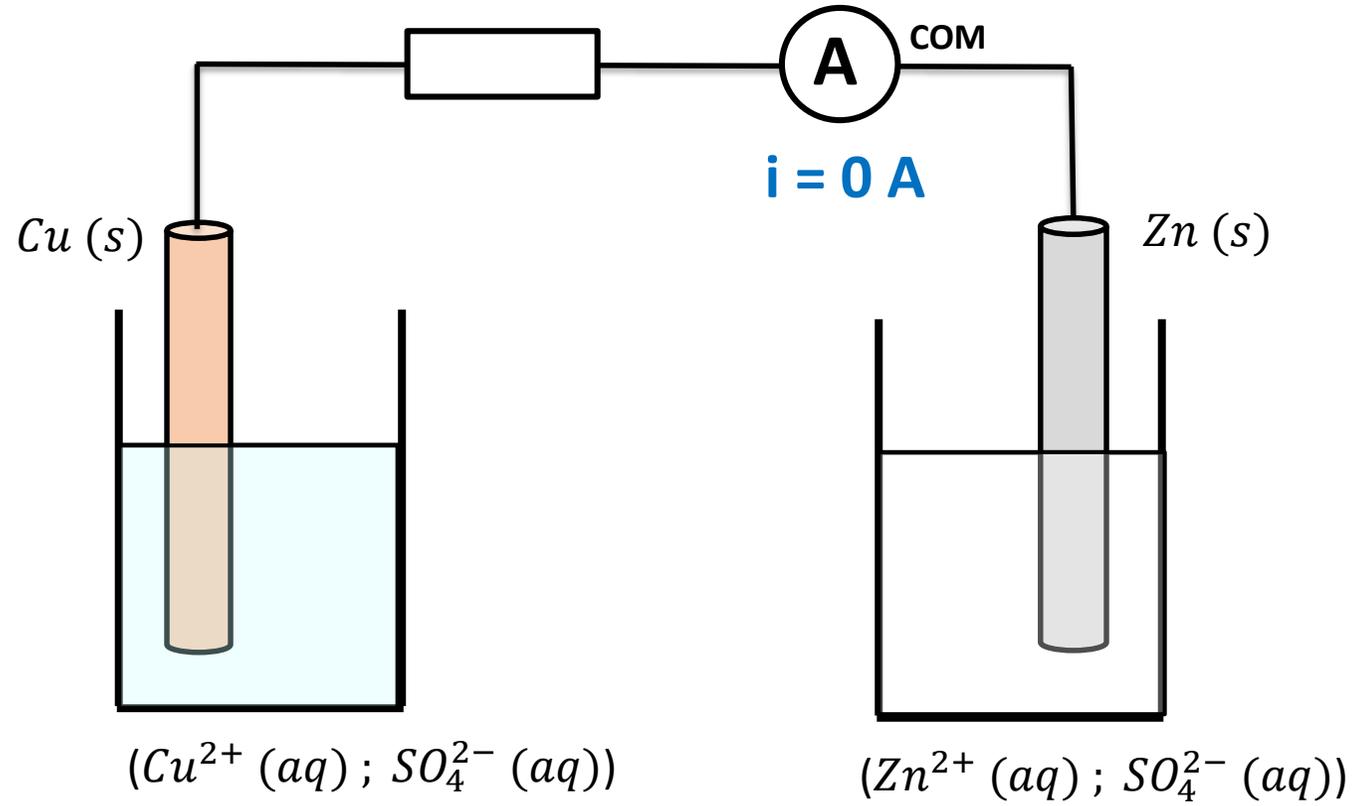
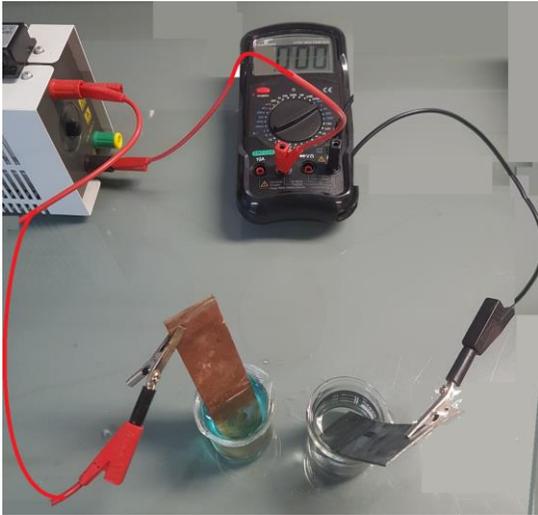


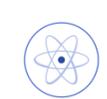
Comment procéder pour que le transfert d'électrons entre les réactifs ait lieu par un circuit extérieur ?

Réalisation d'une pile

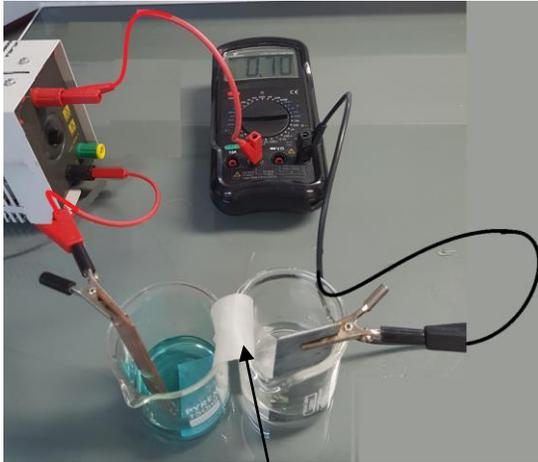
conducteur
ohmique

ampèremètre

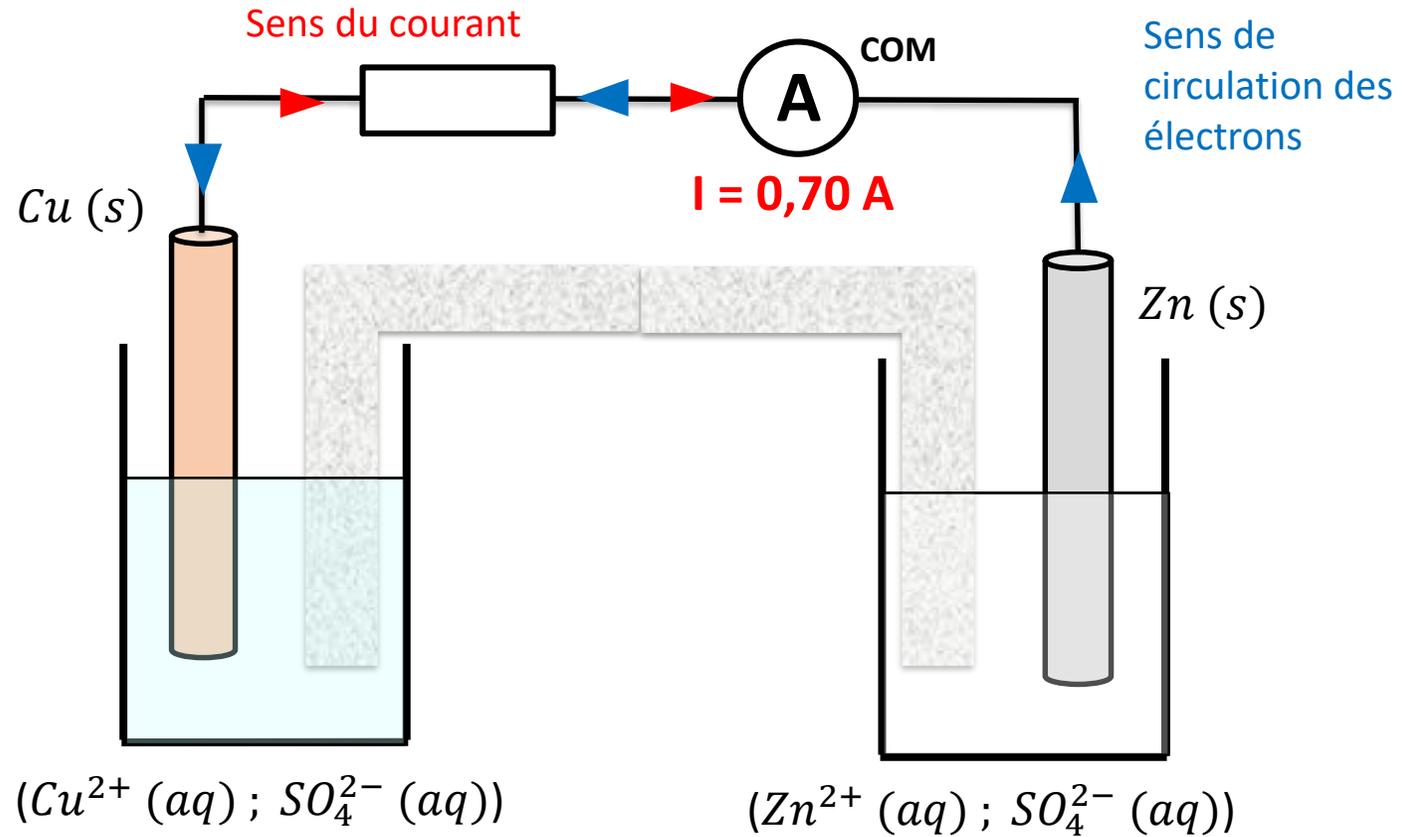




Réalisation d'une pile



Papier filtre imbibé de solution de nitrate de potassium
($K^+ (aq)$; $NO_3^- (aq)$)

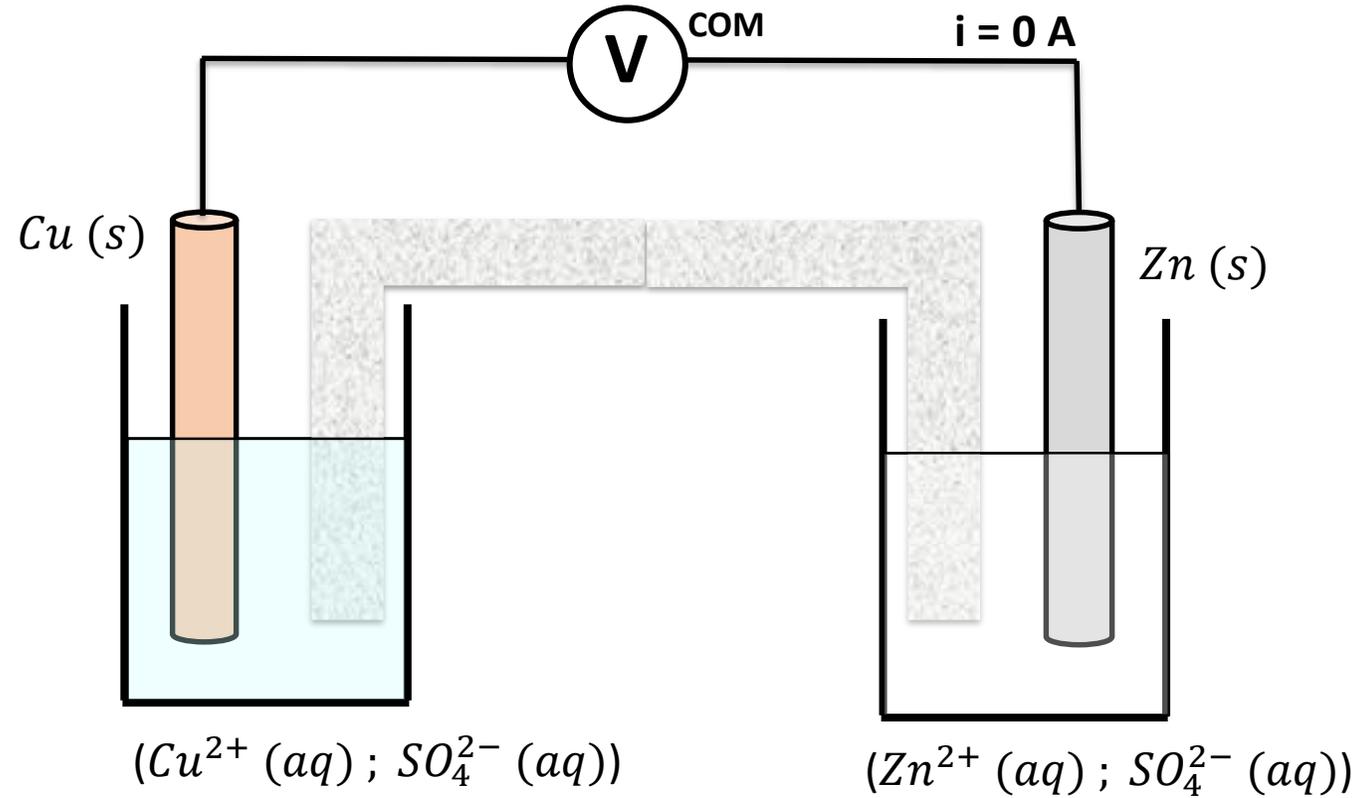


Rappel : Les électrons n'existent pas en solution. Dans une solution ionique conductrice, les porteurs de charge sont les cations et les anions.

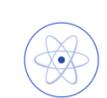
Mesure de la tension à vide



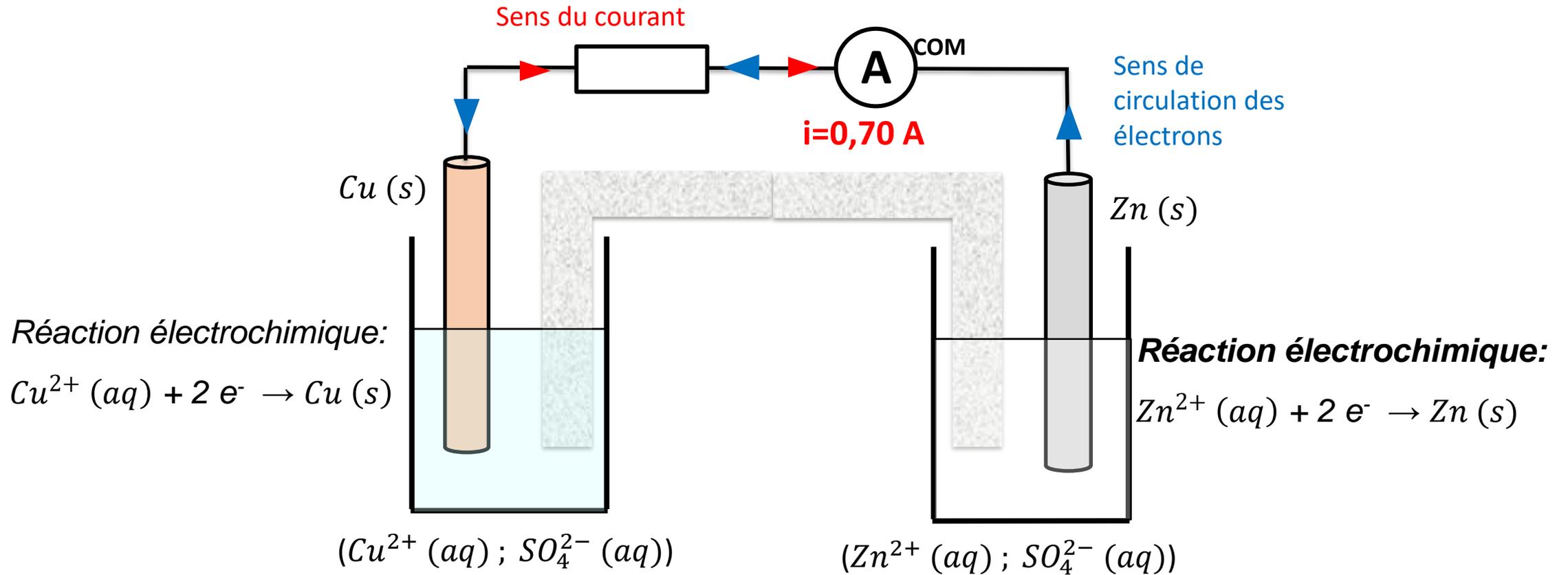
$U = 1,025 \text{ V}$



Rappel : un voltmètre ne laisse pas passer de courant. Le circuit électrique est ouvert.



Conversion électrochimique

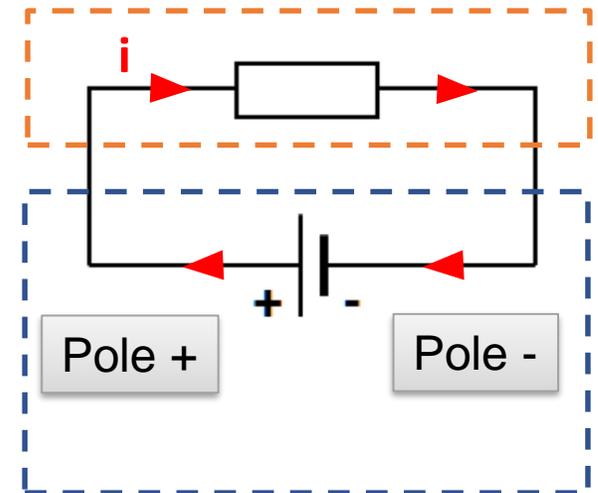
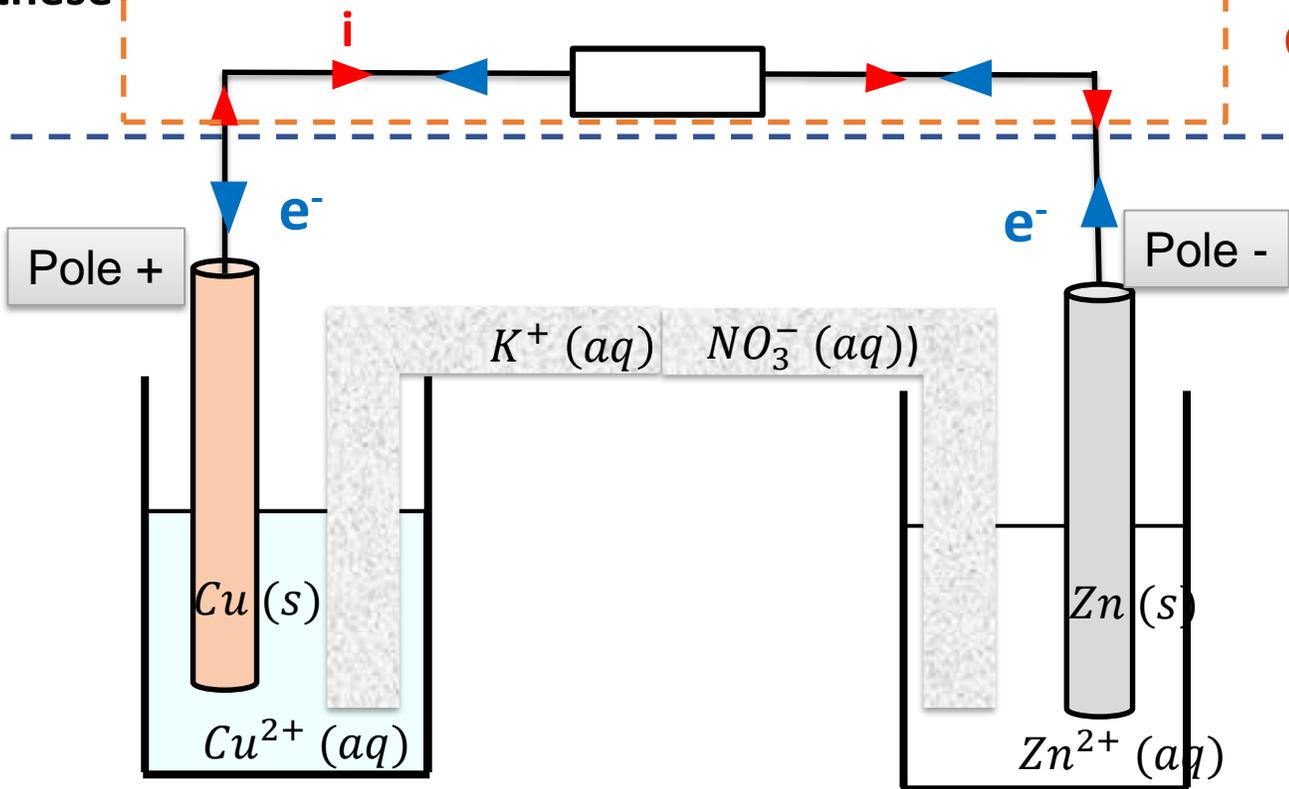




Synthèse

Circuit extérieur

Pile

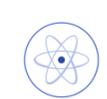


Équation de réaction modélisant le fonctionnement :



Notions au programme

Pile, demi-piles, pont salin ou membrane / Tension à vide / Fonctionnement d'une pile / Réactions électrochimiques aux électrodes



Comment quantifier la charge électrique que la pile fait circuler dans le circuit extérieur ?

Avant transformation

Cuivre : 64,81 g
Zinc : 36,32 g

Après 40h de transformation

Cuivre : 64,84 g
Zinc : 36,29 g

+ 0,03 g de Cu(s)
- 0,03 g de Zn(s)

$$m_{\text{formé}}(\text{Cu}) = 30 \text{ mg}$$

$$m_{\text{conso}}(\text{Zn}) = 30 \text{ mg}$$

Équation de réaction modélisant le fonctionnement :





Calcul de la charge électrique ayant circulé pendant 40 h

A partir d'un bilan de matière :

$$n_{\text{conso}}(\text{Zn}) = \frac{m_{\text{conso}}(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{30.10^{-3}}{65,0} = 4,6.10^{-4} \text{ mol}$$

Réaction électrochimique : $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2e^{-}$

$$n(e^{-}) = 2 n_{\text{conso}}(\text{Zn}) = 2 \times 4,6.10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(e^{-}) = 9,2.10^{-4} \text{ mol}$$

$$Q = n(e^{-}) \times F$$

$$Q = 9,2 \times 10^{-4} \times 96\,500 = 88 \text{ C}$$

A partir de l'aspect électrique :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

En considérant que la valeur de l'intensité est restée constante.

$$Q = I \cdot \Delta t = 0,70 \times 10^{-3} \times 40 = 0,028 \text{ A.h}$$

$$Q = 0,028 \times 3\,600 = 100 \text{ C}$$

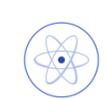
Rappel : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Le Faraday est la valeur absolue de la charge électrique de 1 mole d'électrons

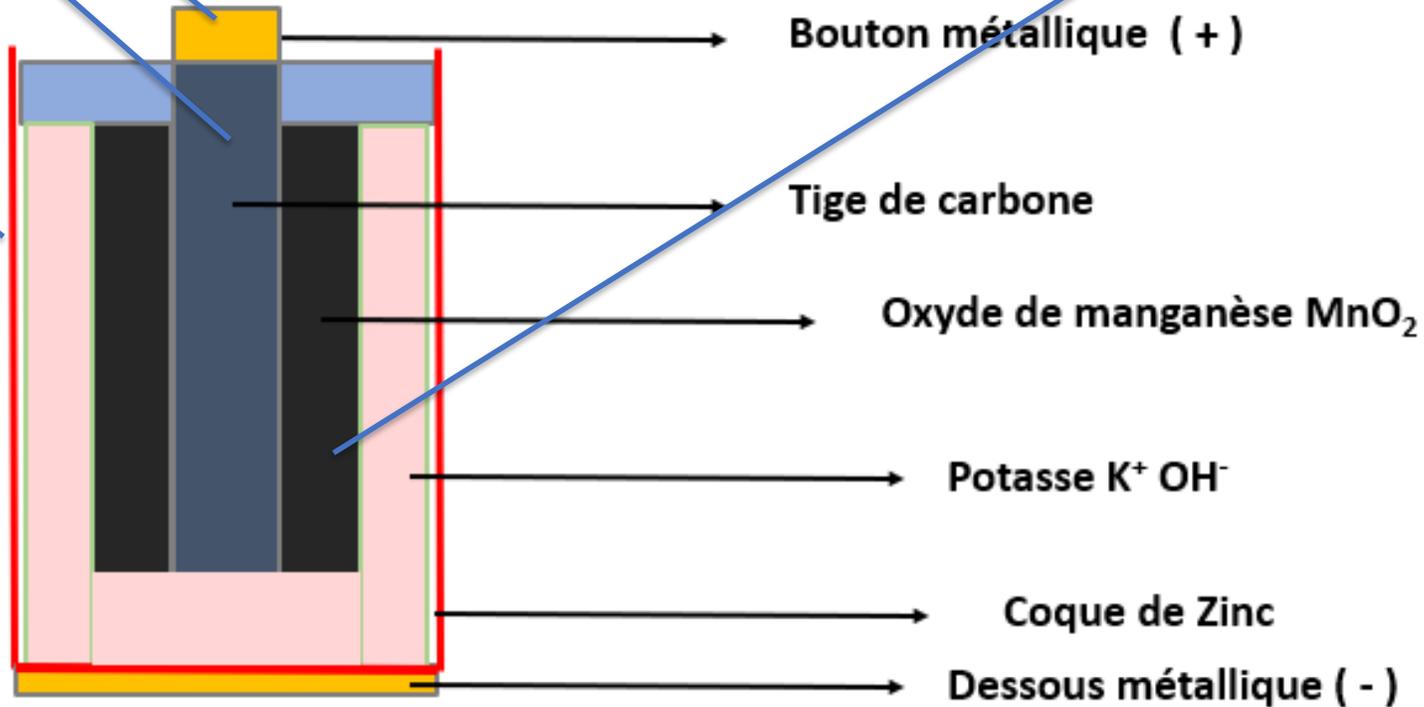
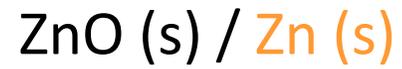
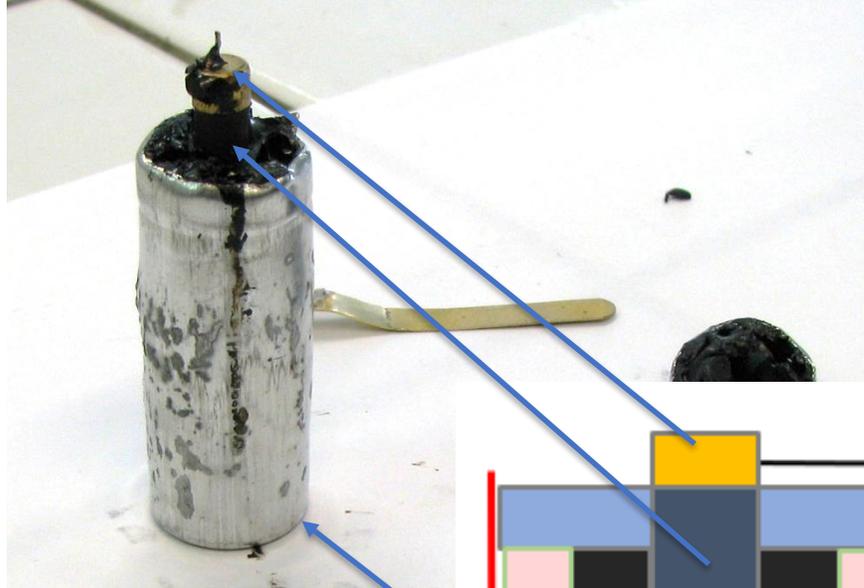


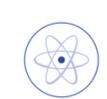
Quelle charge électrique peut être produite par la pile jusqu'à ce qu'elle soit usée ?

La capacité électrique d'une pile, notée q_{pile} , est la charge électrique maximale pouvant être produite par une pile jusqu'à son usure complète.



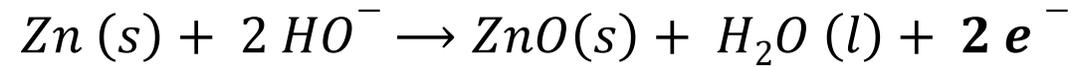
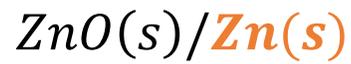
Constitution et fonctionnement de la pile commerciale AA



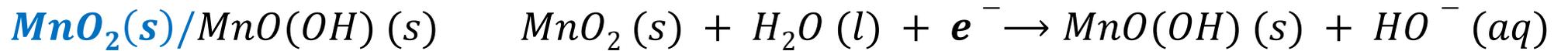


Fonctionnement de la pile commerciale AA

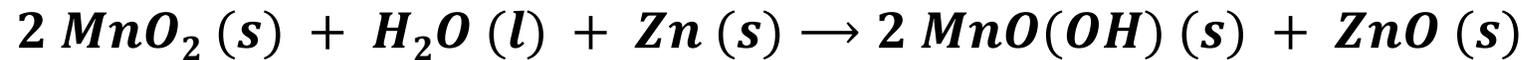
**Pôle –
de la pile**

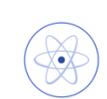


**Pôle +
de la pile**



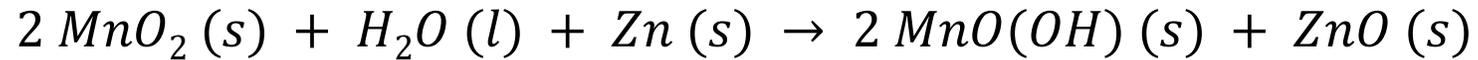
Équation de réaction modélisant le fonctionnement :





Fonctionnement de la pile commerciale AA

Équation de réaction modélisant le fonctionnement :



Constante d'équilibre associée : $K \approx 10^{50}$

$$Q_{r,i} = \frac{a(\text{MnO}(\text{OH}))^2 \cdot a(\text{ZnO})}{a(\text{MnO}_2)^2 \cdot a(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Zn})} = 0$$

$Q_{r,i} < K$: évolution spontanée du système dans le sens de formation des produits

Dès que la transformation a commencé : $Q_r = 1 < K$

puisque Q_r reste constant et égal à 1 le système évolue jusqu'à épuisement du réactif limitant:
la transformation est totale



Fonctionnement et capacité électrique de la pile AA



Calcul des quantités initiales de réactifs :

$$m_i(\text{MnO}_2) = \text{masse de la pile} \times \% \text{ massique} = 23 \text{ g} \times \mathbf{0,30} = 6,9 \text{ g}$$

Donc
$$n_i(\text{MnO}_2) = \frac{m_i(\text{MnO}_2)}{M(\text{MnO}_2)} = 7,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

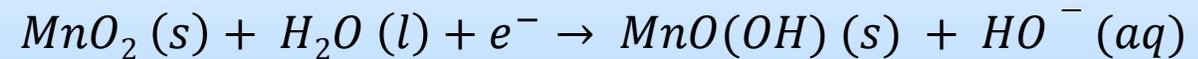
Et
$$n_i(\text{Zn}) = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Détermination du réactif limitant :

$$\frac{n_i(\text{MnO}_2)}{2} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} < \frac{n_i(\text{Zn})}{1} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Matériel ou ingrédient	% en masse
Dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2 (s)$	30 à 45
Zinc $\text{Zn} (s)$	12 à 25

Détermination de la quantité maximale d'électrons mis en jeu :



$$\text{donc } n(e^-) = n_i(\text{MnO}_2)$$

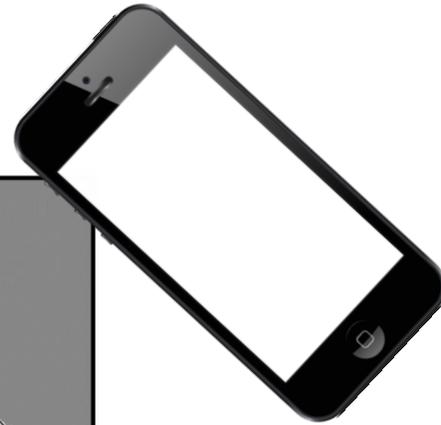
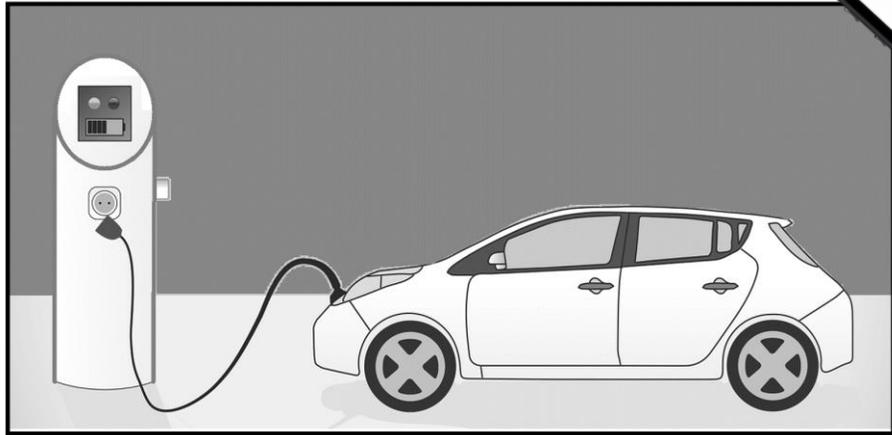
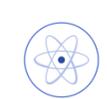
$$\text{or } q_{\text{pile}} = n(e^-) \times F = n_i(\text{MnO}_2) \times F = \mathbf{6,9 \times 10^3 \text{ C}}$$

En prenant les pourcentages en masse maximum soit 45 % pour MnO_2 , on obtient $q_{\text{pile max}} = \mathbf{12 \times 10^3 \text{ C}}$
 Les données constructeur indiquent $q_{\text{pile}} = \mathbf{10,8 \times 10^3 \text{ C}}$, ce qui est bien compris **entre les deux valeurs extrêmes** calculées. **Le modèle de fonctionnement est donc bien validé.**



Notions au programme :

- Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique ;
- Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydoréduction ;
- Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide ;
- Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes ;
- Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.



Les enjeux

Énergie nomade

Domaine actif de recherche
fondamentale et développement

