

Évolution spontanée, piles et électrolyse

Équilibre chimique, critère d'évolution spontanée, piles et électrolyse : **les capacités exigibles** et **les activités expérimentales** de deux rubriques du programme.



1 Quatre parties, une vraie progression

Cours essentiel, méthodes pas à pas, QCM de tête, exercices corrigés. On démarre par de l'application directe, on termine sur des sujets complets.

2 « Les erreurs qui coûtent des points »

Dans chaque partie, les erreurs classiques du chapitre, en X / ✓, avec le réflexe qui les évite. Et le barème d'une question type, décrypté sur un exemple.

3 Rien que le programme officiel

Les capacités exigibles et les activités expérimentales des deux rubriques couvertes, et pas une de plus. **Chaque exercice est rattaché à une capacité du programme.**

4 L'essentiel pour réviser

Le formulaire des seize cartes, chacune étiquetée « par cœur » ou « à retrouver », et la page qui donne le plan de réponse des questions du chapitre.

4

parties
progressives

15

exercices corrigés
pas à pas

16

cartes
formules

10

méthodes
pas à pas

Conforme au programme de **physique-chimie de terminale, enseignement de spécialité** - annexe de l'arrêté du 19 juillet 2019, B.O. spécial n° 8 du 25 juillet 2019. Rubriques « **A) Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique** » et « **C) Forcer le sens d'évolution d'un système** », activités expérimentales comprises. Un test de positionnement en page 4 t'indique par où commencer.

« La chimie sait dans quel sens elle va.
Et quand ça nous arrange, on l'oblige à reculer. »

Génies des Sciences

Méthodes & entraînement · Lycée
www.geniesdessciences.com



3 Par quelle partie commencer ?

CORRIGÉ FERMÉ

Seize questions qui balaient les quatre parties. Réponds **sur une feuille**, sans regarder les réponses. Ce test ne te note pas : il te dit seulement **par où commencer si tu ne peux pas tout reprendre**. Chaque question correspond à une capacité exigible du programme, ou à une notion de première qu'elle suppose.

01 À l'équilibre chimique :

- a toute réaction s'arrête
- b les deux réactions opposées ont des vitesses égales
- c seule la réaction inverse se poursuit

02 Dans l'expression d'un quotient de réaction, un solide :

- a figure avec sa masse
- b figure avec sa concentration
- c ne figure pas

03 Un taux d'avancement final $\tau = 0,04$ correspond à une transformation :

- a totale
- b non totale
- c impossible à classer sans K

04 Si $Q_{r,i} < K$, le système évolue :

- a dans le sens direct
- b dans le sens inverse
- c il n'évolue pas

05 La constante d'équilibre K d'une réaction dépend :

- a de la composition initiale
- b de la température
- c du volume de la solution

06 À l'état final d'une transformation non totale, Q_r vaut :

- a 0
- b 1
- c K

07 Dans une pile qui débite, l'oxydation a lieu :

- a au pôle +
- b au pôle -
- c dans le pont salin

08 Dans une pile qui débite, les électrons circulent :

- a dans le circuit extérieur, du pôle - vers le pôle +
- b à travers le pont salin
- c dans le circuit extérieur, du pôle + vers le pôle -

09 Le pont salin sert à :

- a transporter des électrons
- b fermer le circuit et maintenir la neutralité électrique des solutions
- c apporter les réactifs

10 Voltmètre seul sur une pile, borne V sur l'électrode A, borne COM sur l'électrode B : il affiche $-0,60$ V. Le pôle + est :

- a l'électrode A
- b l'électrode B
- c impossible à dire

11 Une pile usée est un système chimique à l'équilibre : $Q_r = K$.

VRAI FAUX

12 La capacité électrique d'une pile se calcule par :

- a $Q = n(e^-) \times F$
- b $Q = U \times I$
- c $Q = n(e^-)/F$

13 Les métaux du bloc s sont réducteurs car :

- a ils cèdent facilement leurs électrons de valence
- b ils captent facilement des électrons
- c ils sont très denses

14 Dans un électrolyseur, la réduction a lieu :

- a à l'électrode reliée au pôle + du générateur
- b à l'électrode reliée au pôle - du générateur
- c dans le générateur

15 Un courant de $0,50$ A circule pendant $2,0$ min. La charge électrique vaut :

- a $1,0$ C
- b 60 C
- c 30 C

16 Un accumulateur en charge fonctionne en pile.

VRAI FAUX

QUESTIONS PARTIE SI TU RATES L'UNE D'ELLES...

1 à 6	1	Q_r , K(T) et le critère d'évolution, sur lesquels s'appuient les trois autres parties
7 à 10	2	la pile : sa polarité, son schéma, le rôle du pont salin
11 à 13	3	l'usure, la capacité électrique et les réactifs usuels
14 à 16	4	l'électrolyse et la chaîne durée, intensité, quantités

★ Comment lire ton résultat

Les réponses sont en tête des corrigés, page 30 : ne les consulte qu'une fois tes seize réponses écrites.

14 à 16 : enchaîne les quatre parties dans l'ordre.

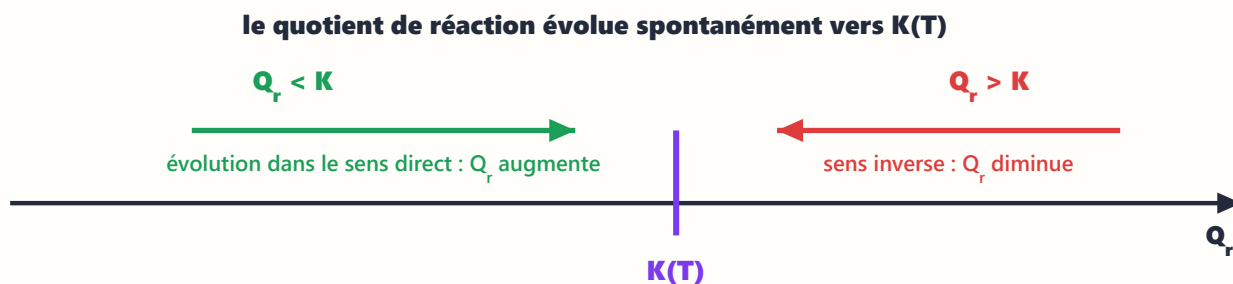
9 à 13 : commence par les parties où tu as raté une question, puis reprends les autres dans l'ordre.

8 ou moins : fais les quatre parties dans l'ordre, sans en sauter une seule. Le pack est construit pour ce parcours complet.



5 Le critère : Q_r évolue vers K

COURS



à $Q_r = K$, le système est à l'équilibre : plus aucune évolution macroscopique

F5 LE CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE

PAR CŒUR

LA COMPARAISON	L'ÉVOLUTION SPONTANÉE
$Q_r < K$	sens direct : les produits se forment, Q_r augmente vers K
$Q_r > K$	sens inverse : les réactifs se reforment, Q_r diminue vers K
$Q_r = K$	équilibre : aucune évolution macroscopique

Le critère s'applique à un état hors équilibre, en général l'état initial : calcul de $Q_{r,i}$, comparaison à K , phrase de conclusion sur le sens. Il donne le **sens**, pas la vitesse : une évolution prévue peut être très lente.

F6 CE QUE K NE VOIT PAS

PAR CŒUR

$K(T)$ ne dépend que de la réaction et de la température : des compositions initiales différentes conduisent à des états finals différents, mais au même Q_r final

C'est l'activité expérimentale « déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final [...] et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale » : on calcule $Q_{r,f}$ pour plusieurs mélanges et l'on constate des valeurs voisines, aux incertitudes de mesure près.

6 Les méthodes, pas à pas

MÉTHODE

1 Écrire un quotient de réaction

1 J'écris l'équation et je repère les états.

Seules les espèces dissoutes (aq) entreront dans l'expression.

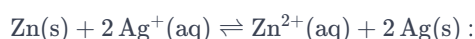
2 Je place produits en haut, réactifs en bas.

Chaque concentration est divisée par c° et élevée à son coefficient.

3 Je retire solides, liquides purs et solvant.

S'il ne reste rien au dénominateur (ou au numérateur), il vaut 1.

L'EXEMPLE RÉDIGÉ



$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]/c^\circ}{([\text{Ag}^+]/c^\circ)^2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] c^\circ}{[\text{Ag}^+]^2}$$
 Les deux métaux, solides, ne figurent pas ; l'exposant 2 vient du coefficient de Ag^+ ; un c° reste au numérateur, car il y en a un en haut et deux en bas.



1. Que vaut Q_r à l'état final d'une transformation non totale ?
2. $Q_r < K$: dans quel sens le système évolue-t-il ?
3. Et si $Q_r > K$?
4. De quoi $K(T)$ dépend-elle ?
5. À quel état du système applique-t-on le critère ?
6. Comment s'appelle la constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau ?
7. Que se passe-t-il pour Q_r pendant une évolution spontanée ?
8. Pour une transformation totale, Q_r atteint-il K ?

Cache cette ligne pendant que tu réponds. Réponses : 1. $K(T)$ - 2. le sens direct - 3. le sens inverse - 4. de la réaction et de la température - 5. à l'état initial (un état hors équilibre) - 6. la constante d'acidité K_A - 7. il se rapproche de K - 8. non : un réactif disparaît avant

9 Exercices

DU PLUS SIMPLE AU PLUS COSTAUD

Exercice 1 Trois quotients à écrire

★★★ ☐

On considère les trois équations suivantes :

- (a) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- (b) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- (c) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

1. Écrire le quotient de réaction associé à l'équation (a), en justifiant l'absence de certaines espèces.
2. Écrire celui de l'équation (b). Sous quel nom sa valeur à l'équilibre apparaît-elle dans le chapitre acide-base (carte F4) ?
3. Écrire celui de l'équation (c).
4. Expliquer pourquoi un quotient de réaction n'a pas d'unité.

Exercice 2 Deux mélanges, deux destins

★★★ ☐

On étudie la réaction $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, de constante d'équilibre $K = 3,2$ à 25°C . Deux mélanges sont préparés, en présence d'argent solide :

- Mélange 1 : $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Mélange 2 : $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'expression du quotient de réaction.
2. Calculer $Q_{r,i}$ pour le mélange 1 et prévoir son sens d'évolution.
3. Faire de même pour le mélange 2.
4. Décrire ce qui arrive à la masse d'argent solide dans chacun des deux cas.

Exercice 3 L'ammoniac s'arrête en chemin

★★★ ☐

Une solution d'ammoniac NH_3 de concentration apportée $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH final de 10,6 à 25°C . Données : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e c^{\circ 2}$, avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), puis le quotient de réaction associé.
2. Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puis $[\text{HO}^-]$ à l'état final.
3. En déduire le taux d'avancement final de la transformation, à l'aide d'un tableau d'avancement pour un volume V de solution.
4. Conclure : cette transformation est-elle totale ? Quelles espèces sont présentes dans l'état final ?



✓ Les corrigés détaillés

La rédaction modèle est à gauche, les remarques du correcteur à droite. Compare **ta rédaction**, pas seulement tes résultats : c'est la rédaction qui montre au correcteur les étapes qu'il note.

✓ Les réponses du test de positionnement (page 4)

1. b - 2. c - 3. b - 4. a - 5. b - 6. c - 7. b - 8. a - 9. b - 10. b (tension négative : la borne V est sur le pôle -) - 11. Vrai (F10 : la pile ne débite plus quand le système est à l'équilibre) - 12. a - 13. a - 14. b - 15. b (2,0 min = 120 s) - 16. Faux (en charge, il fonctionne en électrolyseur)

Comment lire un corrigé

Chaque réponse est écrite comme sur une copie : la donnée utilisée, le raisonnement, la relation, puis l'application numérique avec l'unité après chaque valeur, et une phrase qui répond à la question posée. **Ce n'est pas du remplissage** : le correcteur note ce qu'il peut suivre, et un résultat posé seul ne se suit pas.

Avant de comparer, relis ta copie avec la check-list de la page 45, puis corrige-toi avec la méthode de la même page : juste et rédigée, juste mais incomplète, ou fausse.



Les valeurs intermédiaires sont imprimées avec un chiffre significatif de plus que le résultat final : refaire chaque calcul avec les seuls nombres imprimés redonne le même résultat. Dans un quotient de réaction, chaque nombre remplacé est une concentration divisée par $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc sans unité (F2).

Exercice 1 Trois quotients à écrire

- Le zinc et le cuivre sont des **solides** : ils ne figurent pas dans l'expression (F2). Les deux c° se simplifient : $Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$.
- L'eau est le solvant : elle est exclue. $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]c^\circ}$. À l'équilibre, sa valeur est la constante d'équilibre de cette réaction, que le chapitre acide-base appelle **constante d'acidité K_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (F4).**
- L'argent, solide, est exclu ; un facteur c° en haut, deux en bas : $Q_r = \frac{[\text{Fe}^{3+}]c^\circ}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}$.
- Chaque concentration est divisée par $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: chaque facteur est un rapport de deux concentrations, sans unité.

Le produit et le quotient de nombres sans unité sont sans unité : Q_r n'a pas d'unité.

Les états d'abord, l'expression ensuite

(aq), (s), (l) annotés sur l'équation, et l'écriture de Q_r devient mécanique : seules les espèces (aq) y figurent.

Compter les c°

Autant de c° que de facteurs : dans (c), un en haut et deux en bas, d'où le c° qui reste au numérateur. Dans (a), un en haut, un en bas : ils se simplifient.

