réaction d'oxydoréduction avec le couple Zn2+(aq)/Zn(s)

Bac S 2010 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Donner l'expression du quotient de réaction Q_r associé à l'équation (1).

Données utiles $\mathrm{Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s)}$

Les solides $\mathrm{Zn(s)}$ et $\mathrm{Cu(s)}$ n'interviennent pas dans le quotient de réaction ; seules les espèces dissoutes y figurent.

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]}{[\mathrm{Cu^{2+}}]}$$

PIÈGE
Faire apparaître « $[\mathrm{Zn}]$ » ou « $[\mathrm{Cu}]$ » : un solide n'a pas de concentration, il compte pour 1 dans le quotient.

1.2 Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial.

Données utiles $V_1 = 20\ \mathrm{mL}$; $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_2 = 10\ \mathrm{mL}$; $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Dans le mélange de volume $V_1 + V_2$, chaque ion est dilué :

$$[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} \text{ et } [\mathrm{Zn^{2+}}]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

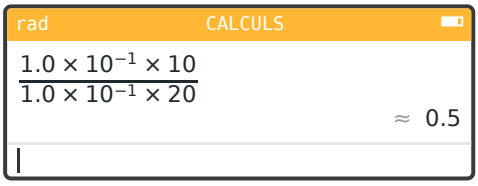
$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]_i}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 10}{1{,}0 \times 10^{-1} \times 20}$$

$$Q_{r,i} = 0{,}50$$

PIÈGE
Utiliser directement C_1 et C_2 donnerait $Q_{r,i} = 1$: les concentrations à prendre sont celles du mélange, après dilution.

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs, le résultat aussi : $0{,}50$. Le volume total se simplifie, les volumes peuvent donc rester en mL. Q_r est sans unité.

À LA CALCULATRICE



1.3 Appliquer le critère d'évolution spontanée, donner le sens d'évolution du système et montrer qu'il est cohérent avec les observations.

Données utiles $K = 2 \times 10^{37}$; $Q_{r,i} = 0{,}50$ (1.2)

$Q_{r,i} = 0{,}50 < K = 2 \times 10^{37}$: le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation (1). Des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ et du zinc sont consommés, des ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ et du cuivre métallique se forment.

Cohérence avec les observations :

- la solution bleue se décolore : les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$, responsables de la couleur, disparaissent ;
- le dépôt rougeâtre sur la lame de zinc est le cuivre formé, là où $\mathrm{Cu^{2+}}$ rencontre Zn.

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct, en accord avec les observations.

COMPRENDRE
K est très supérieure à 10^4 : la transformation est quasi totale, ce qui explique une solution finale presque incolore.

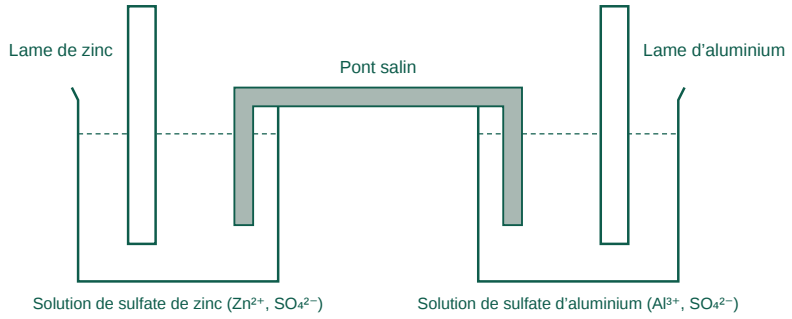
MÉTHODE
Comparer $Q_{r,i}$ à K : si $Q_{r,i} < K$, sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; si $Q_{r,i} = K$, équilibre, pas d'évolution.

2.1.1 Réaliser le schéma annoté de la pile zinc – aluminium.

Chaque demi-pile associe un métal et une solution contenant son cation : lame de zinc dans la solution de sulfate de zinc, lame d'aluminium dans la solution de sulfate d'aluminium. Le pont salin relie les deux solutions.

Schéma ci-dessous : deux demi-piles reliées par le pont salin.

PIÈGE
Oublier le pont salin, ou plonger chaque lame dans la solution de l'autre métal : la pile ne pourrait pas fonctionner.



2.1.1 · Pile zinc – aluminium

2.1.2 On branche un conducteur ohmique aux bornes de la pile : compléter le schéma.

Le conducteur ohmique de résistance R est relié par deux fils de connexion à la lame de zinc et à la lame d'aluminium : le circuit extérieur est ainsi fermé.

Conducteur ohmique branché entre les deux lames (schéma de la question 2.2.3).

COMPRENDRE
Le circuit est fermé par le pont salin, dont les ions assurent le passage du courant entre les deux solutions.

2.2.1 Écrire l'équation de la réaction électronique à l'électrode de zinc et celle à l'électrode d'aluminium.

Données utiles $3\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Al(s) = 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Zn(s)$

D'après l'équation de fonctionnement, Zn^{2+} est consommé et Al aussi.

À l'électrode de zinc (réduction) : $Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- = Zn(s)$

À l'électrode d'aluminium (oxydation) : $Al(s) = Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$

$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- = Zn(s)$ et $Al(s) = Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$

MÉTHODE
Vérification : 3 fois la première demi-équation plus 2 fois la seconde redonne l'équation de la pile, avec 6 électrons échangés.

2.2.2 En déduire, en justifiant, le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.

L'oxydation de l'aluminium libère des électrons à l'électrode d'aluminium ; la réduction des ions Zn^{2+} en consomme à l'électrode de zinc.

Dans le circuit extérieur, les électrons vont de la lame d'aluminium vers la lame de zinc.

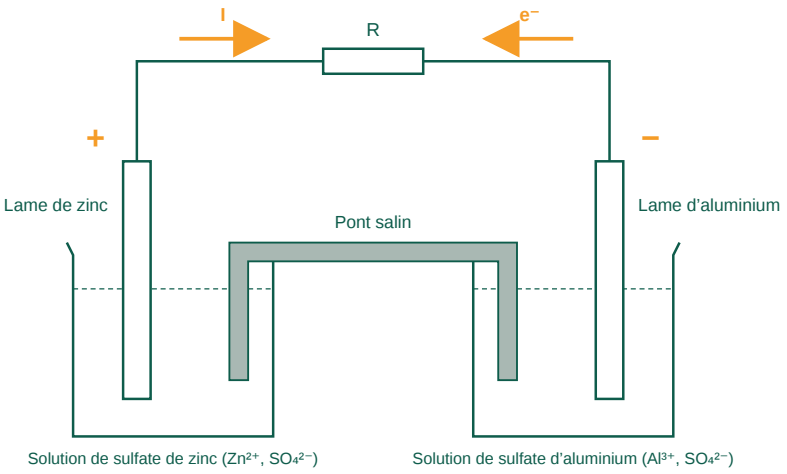
PIÈGE
Les électrons ne circulent que dans les fils et les lames, jamais dans les solutions ni dans le pont salin, où ce sont les ions qui se déplacent.

2.2.3 Indiquer sur le schéma le sens de circulation des électrons, le sens du courant et la polarité de la pile.

- Électrons : de l'aluminium vers le zinc (2.2.2).
- Courant : sens opposé à celui des électrons, donc du zinc vers l'aluminium dans le circuit extérieur.
- Polarité : à l'extérieur de la pile, le courant sort par la borne positive. La lame de zinc est la borne $+$, la lame d'aluminium la borne $-$.

Zinc : borne $+$; aluminium : borne $-$; courant du zinc vers l'aluminium dans le circuit.

COMPRENDRE
L'électrode d'aluminium, siège de l'oxydation, est l'anode ; dans une pile, l'anode est la borne négative.



2.2.3 · Pile branchée sur le conducteur ohmique : électrons, courant et polarité (en orange)

2.3.1 Déterminer les quantités de matière initiales d'ions Zn^{2+} et d'aluminium solide.

Données utiles $[Zn^{2+}] = 3{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 100\ \text{mL}$; $m_2 = 3{,}0\ \text{g}$; $M_{Al} = 27{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

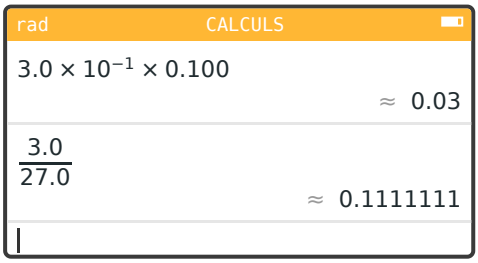
$$n(Zn^{2+})_i = [Zn^{2+}] \times V = 3{,}0 \times 10^{-1} \times 0{,}100 = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n(Al)_i = \frac{m_2}{M_{Al}} = \frac{3{,}0}{27{,}0} = 0{,}11\ \text{mol}$$

$n(Zn^{2+})_i = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n(Al)_i = 0{,}11$ mol

PIÈGE
Laisser le volume en mL : $100\ \text{mL} = 0{,}100$ L.

À LA CALCULATRICE



2.3.2 Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système ; en déduire le réactif limitant et l'avancement maximal x_{max}.

Données utiles $n(\mathrm{Zn^{2+}})_i = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n(\mathrm{Al})_i = 0{,}11$ mol (2.3.1)

Réactifs :

État du système	Avancement	$3\,\mathrm{Zn^{2+}(aq)}$	$2\,\mathrm{Al(s)}$
initial	0	$3{,}0 \times 10^{-2}$	0,11
en cours	x	$3{,}0 \times 10^{-2} - 3x$	$0{,}11 - 2x$
maximal	x_{max}	$3{,}0 \times 10^{-2} - 3x_{max}$	$0{,}11 - 2x_{max}$

Produits et électrons échangés :

État du système	$2\,\mathrm{Al^{3+}(aq)}$	$3\,\mathrm{Zn(s)}$	$n(\mathrm{e^-})$
initial	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$4{,}6 \times 10^{-2}$	0
en cours	$1{,}0 \times 10^{-2} + 2x$	$4{,}6 \times 10^{-2} + 3x$	$6x$
maximal	$1{,}0 \times 10^{-2} + 2x_{max}$	$4{,}6 \times 10^{-2} + 3x_{max}$	$6x_{max}$

(quantités en mol ; le tableau de l'annexe est présenté ici en deux parties)

Si $\mathrm{Zn^{2+}}$ est limitant : $3{,}0 \times 10^{-2} - 3x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{3{,}0 \times 10^{-2}}{3} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

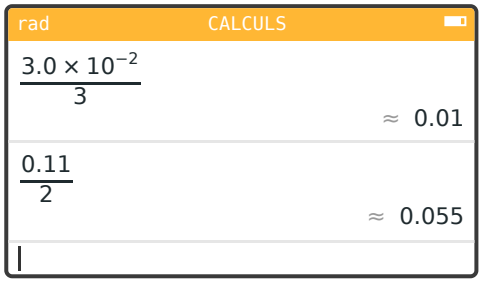
Si Al est limitant : $0{,}11 - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{0{,}11}{2} = 5{,}5 \times 10^{-2}$ mol.

La plus petite valeur est la bonne.

Réactif limitant : $\mathrm{Zn^{2+}}$; $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Comparer directement $3{,}0 \times 10^{-2}$ et $0{,}11$ mol sans diviser par les nombres stœchiométriques 3 et 2 : ici la conclusion serait la même, mais le raisonnement est faux.

À LA CALCULATRICE



2.3.3 Calculer la quantité maximale d'électricité Q_{max} que peut débiter la pile, en justifiant avec la dernière colonne du tableau.

Données utiles $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.3.2) ; $1\ \mathrm{F} = 9{,}65 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

Quand l'équation de la pile se produit une fois, 2 atomes d'aluminium cèdent $2 \times 3 = 6$ électrons : pour un avancement x, la quantité d'électrons échangée est $n(\mathrm{e^-}) = 6x$ (dernière colonne).

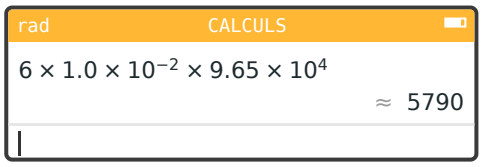
À l'état maximal, $n(\mathrm{e^-})_{max} = 6\,x_{max}$. Une mole d'électrons porte la charge F, donc :

$$Q_{max} = n(\mathrm{e^-})_{max} \times F = 6\,x_{max}\,F = 6 \times 1{,}0 \times 10^{-2} \times 9{,}65 \times 10^4$$

$Q_{max} = 5{,}8 \times 10^3$ C

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme x_{max}. La pile s'arrête quand les ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ sont épuisés, bien avant la disparition de la lame d'aluminium.

À LA CALCULATRICE



3.1.1 Quel est le produit formé au niveau de l'électrode B ?

Du côté de B, la solution devient orange : c'est la couleur du diiode en solution aqueuse, formé à partir des ions iodure.

Le produit formé à l'électrode B est le diiode $\mathrm{I_2\,(aq)}$.

3.1.2 Écrire la demi-équation électronique correspondante.

Couple $\mathrm{I_2\,(aq)}$ / $\mathrm{I^-\,(aq)}$; les ions iodure sont oxydés :

$\mathrm{2\,I^-\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,e^-}$

3.2 Écrire l'équation de la réaction électronique modélisant la transformation sur l'électrode A.

Un dépôt de zinc métallique se forme sur A : les ions zinc sont réduits.

$$\mathrm{Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s)}$$

3.3 Identifier, en justifiant, l'anode et la cathode parmi les électrodes A et B.

L'anode est l'électrode où se produit une oxydation : en B, $\mathrm{I^-}$ est oxydé en $\mathrm{I_2}$.

La cathode est l'électrode où se produit une réduction : en A, $\mathrm{Zn^{2+}}$ est réduit en Zn.

B est l'anode, A est la cathode.

COMPRENDRE
Cohérent avec le montage : B est reliée à la borne $+$ du générateur, qui lui arrache des électrons ; A, reliée à la borne $-$, en reçoit.

MÉTHODE
Anode : oxydation ; cathode : réduction. Ces définitions valent pour une pile comme pour un électrolyseur ; seuls les signes des bornes changent.

3.4.1 Calculer la quantité de matière d'électrons n_{e^-} qui a circulé pendant l'électrolyse.

Données utiles $m_{\mathrm{Zn}} = 1{,}50$ g ; $M_{\mathrm{Zn}} = 65{,}4\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

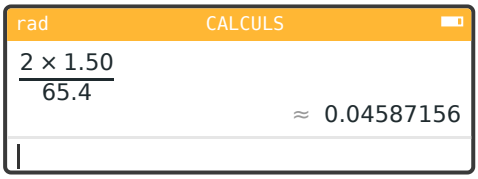
D'après $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s)}$, il faut 2 moles d'électrons pour déposer 1 mole de zinc :

$$n_{e^-} = 2\,n(\mathrm{Zn}) = \frac{2\,m_{\mathrm{Zn}}}{M_{\mathrm{Zn}}} = \frac{2 \times 1{,}50}{65{,}4}$$

$$n_{e^-} = 4{,}59 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

PIÈGE
Oublier le facteur 2, ou diviser par 2 au lieu de multiplier : chaque ion $\mathrm{Zn^{2+}}$ capte deux électrons.

À LA CALCULATRICE



3.4.2 En déduire la quantité d'électricité Q mise en jeu pendant l'électrolyse.

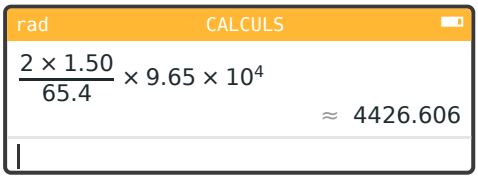
Données utiles $n_{e^-} = 4{,}59 \times 10^{-2}$ mol (3.4.1) ; $1\ \mathrm{F} = 9{,}65 \times 10^4\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$

$$Q = n_{e^-} \times F = 4{,}59 \times 10^{-2} \times 9{,}65 \times 10^4$$

$$Q = 4{,}43 \times 10^3\ \mathrm{C}$$

COMPRENDRE
Le faraday est la charge d'une mole d'électrons : $F = N_A \times e$. Calculer $Q = n_{e^-}\,N_A\,e$ donne la même valeur, à l'arrondi des données près ($4{,}42 \times 10^3$ C).

À LA CALCULATRICE



3.4.3 Déterminer la durée Δt de l'électrolyse.

Données utiles $I = 500\ \text{mA} = 0{,}500\ \text{A}$; $Q = 4{,}43 \times 10^3$ C (3.4.2)

L'intensité est constante : $Q = I \times \Delta t$, donc

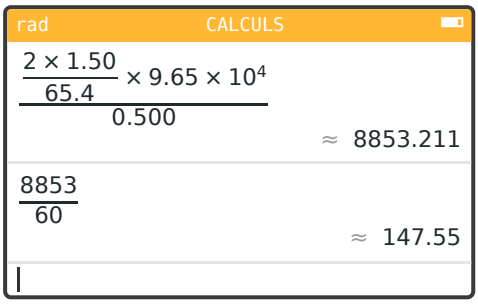
$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{4{,}43 \times 10^3}{0{,}500}$$

$\Delta t = 8{,}85 \times 10^3$ s, soit environ 2 h 28 min.

PIÈGE
Laisser l'intensité en mA : $500\ \text{mA} = 0{,}500$ A, sinon la durée est mille fois trop petite.

COMPRENDRE
Le calcul est mené avec la valeur non arrondie de Q gardée dans la calculatrice. Avec Q arrondie à $4{,}43 \times 10^3$ C, on lirait $8{,}86 \times 10^3$ s : les deux sont acceptés.

À LA CALCULATRICE



4 Pour chacune des trois expériences, indiquer par des croix si la transformation est spontanée ou forcée, et si elle nécessite ou libère de l'énergie.

	spontanée	forcée	nécessite de l'énergie	libère de l'énergie
Expérience 1	×			×
Expérience 2	×			×
Expérience 3		×	×	

- Expérience 1 : évolution spontanée ($Q_{r,i} < K$) ; la température augmente, de l'énergie est libérée sous forme thermique.
- Expérience 2 : la pile débite spontanément et fournit de l'énergie électrique au circuit.
- Expérience 3 : l'électrolyse n'a lieu que si le générateur impose le courant et apporte l'énergie.

Expériences 1 et 2 : spontanées, libèrent de l'énergie ; expérience 3 : forcée, nécessite de l'énergie.

COMPRENDRE
Une électrolyse force le système à évoluer dans le sens inverse de son sens spontané : livrés à eux-mêmes, le zinc et le diiode réagiraient pour redonner Zn^{2+} et I^-.