Transformations spontanées ou forcées

Bac S 2007 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Donner l'expression du quotient de réaction initial de la réaction entre le cuivre et le dibrome. Calculer sa valeur.

Données utiles $\mathrm{Cu\,(s) + Br_2\,(aq) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Br^-\,(aq)}$; $[\mathrm{Br_2}]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Le cuivre est un solide : il n'apparaît pas dans le quotient de réaction.

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i \times [\mathrm{Br^-}]_i^2}{[\mathrm{Br_2}]_i}$$

À l'instant initial, la solution ne contient ni ions cuivre (II) ni ions bromure : $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = [\mathrm{Br^-}]_i = 0$, alors que $[\mathrm{Br_2}]_i \neq 0$.

$Q_{r,i} = 0$

PIÈGE
Oublier l'exposant 2 sur $[\mathrm{Br^-}]$ (nombre stœchiométrique de l'ion bromure), ou faire figurer le cuivre solide dans l'expression.

COMPRENDRE
En toute rigueur chaque concentration est divisée par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: le quotient de réaction est un nombre sans unité.

1.2 Dans quel sens le système va-t-il évoluer ? Justifier.

Données utiles $K_1 = 1{,}2 \times 10^{25}$; $Q_{r,i} = 0$ (1.1)

On compare le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre : $Q_{r,i} = 0 < K_1 = 1{,}2 \times 10^{25}$.

D'après le critère d'évolution spontanée, Q_r doit augmenter pour atteindre K_1.

Le système évolue dans le **sens direct** : le cuivre et le dibrome sont consommés, il se forme des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ et $\mathrm{Br^-}$.

MÉTHODE
Critère d'évolution : $Q_{r,i} < K$, sens direct ; $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; $Q_{r,i} = K$, le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

1.3 La transformation est-elle forcée ou spontanée ?

La couleur jaune du dibrome disparaît et le filtrat devient bleu, couleur des ions $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$: le système a bien évolué dans le sens direct prévu par le critère, donc Q_r s'est rapproché de K_1.

Cette évolution se fait sans aucun apport d'énergie par l'extérieur (pas de générateur).

La transformation est **spontanée**.

COMPRENDRE
Comme $K_1 > 10^4$, la transformation est de plus quasi totale : le dibrome, réactif limitant, disparaît entièrement, d'où la décoloration complète.

2.1 Calculer la valeur du quotient de réaction initial pour la réaction envisagée entre les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ et $\mathrm{Br^-}$.

Données utiles $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Br^-\,(aq) = Cu\,(s) + Br_2\,(aq)}$; $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = 0{,}50\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $[\mathrm{Br^-}]_i = 1{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Br_2}]_i}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i \times [\mathrm{Br^-}]_i^2}$$

La solution ne contient pas de dibrome à l'instant initial : $[\mathrm{Br_2}]_i = 0$, et le dénominateur n'est pas nul.

$$Q_{r,i} = \frac{0}{0{,}50 \times 1{,}0^2}$$

$Q_{r,i} = 0$

PIÈGE
Reprendre l'expression de la question 1.1. L'équation est ici écrite dans l'autre sens : le quotient de réaction est l'inverse du précédent.

2.2 Quelle sera la valeur de ce quotient à l'équilibre ?

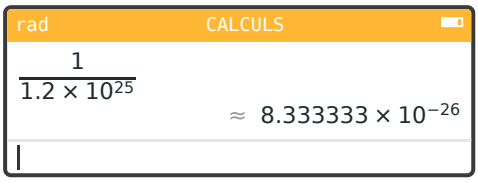
Données utiles $K_2 = 8{,}3 \times 10^{-26}$

À l'équilibre, le quotient de réaction prend la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation, quelle que soit la composition initiale.

$Q_{r,\text{éq}} = K_2 = 8{,}3 \times 10^{-26}$

COMPRENDRE
Cette équation est l'inverse de celle de la partie 1 : on vérifie que $K_2 = \dfrac{1}{K_1}$.

À LA CALCULATRICE



2.3 Justifier l'affirmation « la solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est stable ».

Données utiles $Q_{r,i} = 0$ (2.1) ; $K_2 = 8{,}3 \times 10^{-26} \approx 0$ (donnée du sujet)

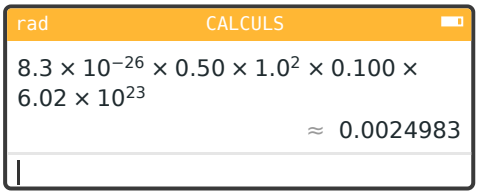
L'énoncé indique que l'on peut considérer $8{,}3 \times 10^{-26} \approx 0$, donc $K_2 \approx 0$.

Ainsi $Q_{r,i} \approx K_2$: dès l'instant initial, le système est dans son état d'équilibre. D'après le critère d'évolution, il n'évolue pas.

$Q_{r,i} \approx K_2$: les ions Cu^{2+} et Br^- ne réagissent pas entre eux, la solution est **stable**.

COMPRENDRE
Strictement, $Q_{r,i} < K_2$: sens direct. Mais à l'équilibre $[\text{Br}_2] = K_2 \times 0{,}50 \times 1{,}0^2 \approx 4 \times 10^{-26}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit moins d'une molécule dans les 100 mL : rien ne se forme.

À LA CALCULATRICE



3.1.1 Identifier l'anode et la cathode sur l'annexe à rendre avec la copie.

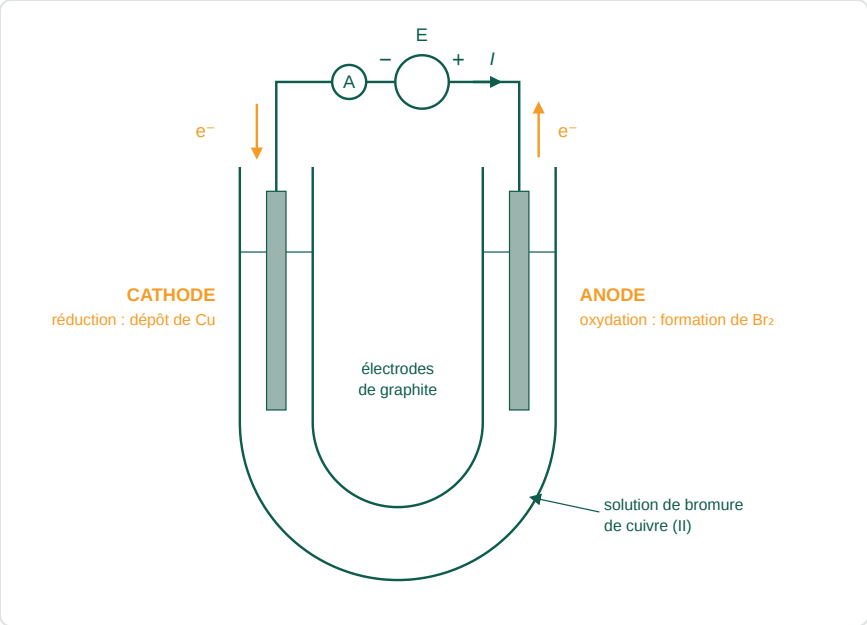
Dans les fils, les électrons circulent en sens inverse du courant I : ils sortent de la borne $-$ du générateur et rentrent par sa borne $+$.

L'électrode reliée à la borne $-$ (à gauche, côté ampèremètre) reçoit les électrons : une réduction s'y produit, c'est la cathode.

L'électrode reliée à la borne $+$ (à droite) cède des électrons au circuit : une oxydation s'y produit, c'est l'anode.

Électrode de gauche (borne $-$) : **cathode** ; électrode de droite (borne $+$) : **anode**.

MÉTHODE
Les définitions ne changent jamais : anode = oxydation, cathode = réduction. Ce qui change, c'est la polarité : dans un électrolyseur l'anode est reliée à la borne $+$ du générateur, dans une pile l'anode est le pôle $-$.



3.1.1 · Annexe complétée : nom des électrodes et sens de circulation des électrons

3.1.2 Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à l'anode.

À l'anode a lieu une oxydation. Le seul réducteur présent en solution est l'ion bromure, du couple $\mathrm{Br_2\,(aq)\ /\ Br^-\,(aq)}$.

$$\mathrm{2\,Br^-\,(aq) = Br_2\,(aq) + 2\,e^-}$$

PIÈGE
Dans une oxydation, les électrons sont du côté des produits. Les écrire à gauche revient à décrire une réduction.

3.1.3 Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à la cathode.

À la cathode a lieu une réduction. L'oxydant présent en solution est l'ion cuivre (II), du couple $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)\ /\ Cu\,(s)}$.

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

COMPRENDRE
On observe donc un dépôt de cuivre métallique rouge sur l'électrode de graphite reliée à la borne $-$.

3.1.4 Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse.

Les deux demi-équations mettent en jeu le même nombre d'électrons (2) : on les additionne membre à membre.

$$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Br^-\,(aq) = Cu\,(s) + Br_2\,(aq)}$$

COMPRENDRE
C'est exactement la réaction de la partie 2, de constante $K_2 \approx 0$, qui ne se produit pas seule.

3.1.5 La transformation associée à la réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée ? Aucune justification n'est demandée.

La transformation est **forcée**.

COMPRENDRE
Le générateur apporte de l'énergie électrique et impose le sens de circulation des électrons : le système évolue dans le sens inverse du sens spontané, Q_r s'éloigne de K_2.

3.2.1 Calculer la quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II).

Données utiles $I = 1{,}00\ \text{A}$; $\Delta t = 1\ \text{h} = 3600\ \text{s}$

L'intensité est constante : $Q = I \times \Delta t$, avec Δt en secondes.

$$Q = 1{,}00 \times 3600$$

$$\boxed{Q = 3{,}60 \times 10^{3}\ \text{C}}$$

PIÈGE
Laisser la durée en heures. Le coulomb est un ampère-seconde : $1\ \text{C} = 1\ \text{A} \cdot \text{s}$.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme l'intensité $I = 1{,}00$ A ; la durée « 1 heure » est considérée comme exacte.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

1.00×3600

≈ 3600

3.2.2 Calculer la quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu.

Données utiles $Q = 3{,}60 \times 10^{3}$ C (3.2.1) ; $1\ \text{faraday} = 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le faraday $\mathcal{F}$ est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons : $Q = n(\text{e}^-) \times \mathcal{F}$.

$$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{3{,}60 \times 10^{3}}{96\,500}$$

$$\boxed{n(\text{e}^-) = 3{,}73 \times 10^{-2}\ \text{mol}}$$

COMPRENDRE
Le faraday se retrouve avec les autres données : $\mathcal{F} = N_A \times e = 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}602 \times 10^{-19} \approx 9{,}64 \times 10^{4}\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.60 \times 10^{3}}{96\,500}$

≈ 0.0373057

$6.02 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19}$

≈ 96440.4

3.2.3 Calculer la quantité de matière (en mol) de cuivre qui s'est formée.

Données utiles $n(\text{e}^-) = 3{,}73 \times 10^{-2}$ mol (3.2.2)

À la cathode : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\,\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$.

Pour un avancement x, il se forme $n(\text{Cu}) = x$ mol de cuivre et il circule $n(\text{e}^-) = 2x$ mol d'électrons. Donc :

$$n(\text{Cu}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{I \times \Delta t}{2\,\mathcal{F}} = \frac{3{,}60 \times 10^{3}}{2 \times 96\,500}$$

$$\boxed{n(\text{Cu}) = 1{,}87 \times 10^{-2}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Écrire $n(\text{Cu}) = n(\text{e}^-)$: il faut deux électrons pour déposer un atome de cuivre. Ne pas non plus multiplier par 2 au lieu de diviser.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.60 \times 10^{3}}{2 \times 96\,500}$

≈ 0.01865285

3.2.4 Calculer la masse de cuivre obtenue.

Données utiles $n(\text{Cu})$ (3.2.3) ; $M(\text{Cu}) = 63{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = \frac{I \times \Delta t}{2\,\mathcal{F}} \times M(\text{Cu})$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{3{,}60 \times 10^{3}}{2 \times 96\,500} \times 63{,}5$$

$$\boxed{m(\text{Cu}) = 1{,}18\ \text{g}}$$

MÉTHODE

Reprendre la valeur non arrondie de $n(\text{Cu})$ gardée en mémoire dans la calculatrice. Avec la valeur arrondie $1{,}87 \times 10^{-2}$ mol, on trouverait $1{,}19$ g.

À LA CALCULATRICE

