Autour d'une transformation dans le domaine de l'oxydoréduction

Bac S 2003 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Partie A. Calculer les concentrations initiales $[Ag^+]_i$ et $[Cu^{2+}]_i$ dans le bécher après le mélange des deux solutions.

Données utiles $V_1 = 20$ mL, $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_2 = 20$ mL, $C_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}

Le mélange est une dilution : la quantité de chaque ion est conservée, le volume devient $V_1 + V_2 = 40$ mL.

$$[Ag^+]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 20}{40} = 5{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

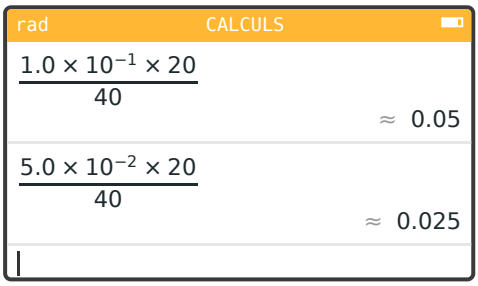
$$[Cu^{2+}]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 20}{40} = 2{,}5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\boxed{[Ag^+]_i = 5{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [Cu^{2+}]_i = 2{,}5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Garder C_1 et C_2 comme concentrations initiales : chaque solution est diluée par l'autre, ici d'un facteur 2.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données. Les volumes peuvent rester en mL dans le rapport $V_1/(V_1+V_2)$, car les unités se simplifient.

À LA CALCULATRICE



2.1 Partie A. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r associé à l'équation donnée.

Données utiles $2\,Ag^+(aq) + Cu(s) = 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$

Seules les espèces dissoutes apparaissent, chacune à la puissance de son nombre stœchiométrique :

$$\boxed{Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}}$$

PIÈGE
Faire figurer les solides Cu et Ag dans le quotient, ou oublier le carré sur $[Ag^+]$.

2.2 Partie A. Calculer la valeur $Q_{r,i}$ du quotient de réaction dans l'état initial.

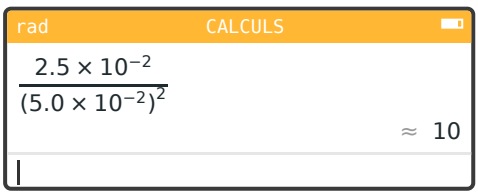
Données utiles $[Ag^+]_i = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $[Cu^{2+}]_i = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} (Q1)

$$Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}]_i}{[Ag^+]_i^2} = \frac{2{,}5 \times 10^{-2}}{(5{,}0 \times 10^{-2})^2}$$

$$\boxed{Q_{r,i} = 10}$$

COMPRENDRE
Q_r n'a pas d'unité : les concentrations y sont en réalité divisées par $c^\circ = 1$ mol · L^{-1}.

À LA CALCULATRICE



2.3 Partie A. Pourquoi peut-on en déduire que le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ?

Données utiles $K = 2{,}2 \times 10^{15}$; $Q_{r,i} = 10$ (Q2.2)

Critère d'évolution spontanée : un système évolue de façon que Q_r se rapproche de K.

Ici $Q_{r,i} = 10 < K = 2{,}2 \times 10^{15}$: Q_r doit augmenter, donc $[Cu^{2+}]$ augmente et $[Ag^+]$ diminue.

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le **sens direct** (formation de Cu^{2+} et de Ag).

MÉTHODE
Toujours comparer $Q_{r,i}$ à K : $Q_{r,i} < K$ sens direct, $Q_{r,i} > K$ sens inverse, $Q_{r,i} = K$ équilibre, aucune évolution.

2.4 Partie A. Quelle observation expérimentale devrait, après quelques minutes, confirmer le sens d'évolution ?

Données utiles $Cu^{2+}(aq)$: bleu ; $Ag^+(aq)$ et $NO_3^-(aq)$: incolores

Dans le sens direct, il se forme des ions Cu^{2+}, bleus en solution, et de l'argent métallique.

La teinte bleue de la solution s'intensifie et un dépôt gris d'argent apparaît sur le fil de cuivre.

COMPRENDRE
L'argent se dépose sur le cuivre parce que l'échange d'électrons se fait là où les réactifs Ag^+ et Cu sont en contact.

2.5 Partie A. Le cuivre est en excès. Montrer que les ions Ag^+ sont à l'état de trace à l'équilibre en calculant leur concentration, puis conclure sur le caractère de la transformation.

Données utiles $[Cu^{2+}]_{éq} = 5{,}00 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; $K = 2{,}2 \times 10^{15}$

À l'équilibre, $Q_{r,éq} = K$, soit $K = \dfrac{[Cu^{2+}]_{éq}}{[Ag^+]_{éq}^2}$, d'où

$$[Ag^+]_{éq} = \sqrt{\frac{[Cu^{2+}]_{éq}}{K}} = \sqrt{\frac{5{,}00 \times 10^{-2}}{2{,}2 \times 10^{15}}} = 4{,}8 \times 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$$

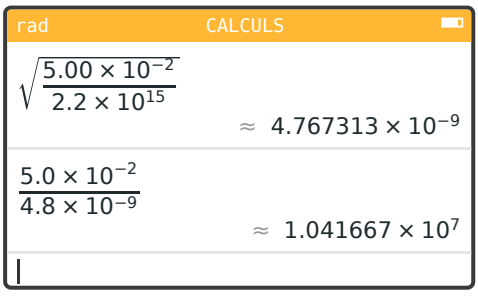
Cette concentration est environ dix millions de fois plus faible que $[Ag^+]_i = 5{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$: le réactif limitant Ag^+ a pratiquement disparu.

$[Ag^+]_{éq} = 4{,}8 \times 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$ (traces) : la transformation est **quasi totale**.

PIÈGE
Oublier la racine carrée : $[Ag^+]$ est au carré dans K.

COMPRENDRE
La valeur donnée est cohérente : la disparition de $5{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ d'ions Ag^+ forme deux fois moins de Cu^{2+}, soit $2{,}5 \times 10^{-2}$, qui s'ajoutent aux $2{,}5 \times 10^{-2}$ initiaux.

À LA CALCULATRICE

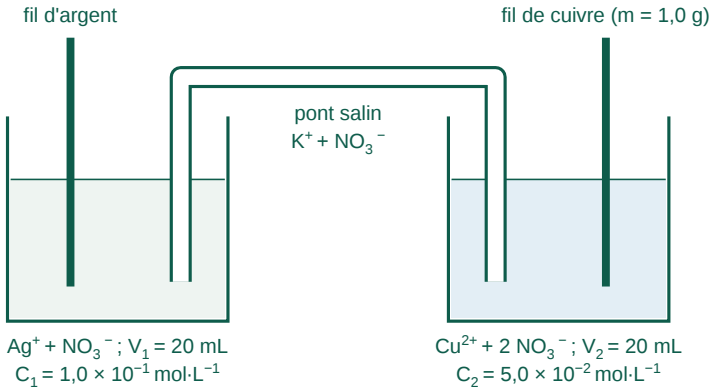


1 Partie B. Faire un schéma annoté de la pile qu'il est possible de constituer avec le matériel disponible.

Chaque fil métallique plonge dans la solution qui contient son propre ion : le fil d'argent dans la solution de nitrate d'argent, le fil de cuivre dans la solution de nitrate de cuivre. Le pont salin relie les deux béchers.

Deux demi-piles Ag^+/Ag et Cu^{2+}/Cu reliées par le pont salin (schéma ci-dessous).

PIÈGE
Plonger le fil de cuivre dans la solution d'ions Ag^+ : la réaction serait directe, comme en partie A, et aucun courant ne circulerait dans le circuit.



1 · Pile cuivre-argent constituée avec le matériel disponible

2.1 Partie B. Le courant traverse le conducteur ohmique de l'argent vers le cuivre. En déduire le sens de circulation des électrons dans le conducteur ohmique.

Les électrons, de charge négative, se déplacent dans le sens opposé au sens conventionnel du courant.

Dans le conducteur ohmique, les électrons circulent **du cuivre vers l'argent**.

2.2 Partie B. Interpréter le fonctionnement de la pile en écrivant les deux demi-équations aux électrodes.

Le fil de cuivre cède des électrons au circuit : il s'y produit une oxydation, c'est l'anode et la borne négative.

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

Le fil d'argent reçoit ces électrons : il s'y produit une réduction, c'est la cathode et la borne positive.

$$Ag^+\,(aq) + e^- = Ag\,(s)$$

Anode (−) : $Cu\,(s) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$; cathode (+) : $Ag^+\,(aq) + e^- = Ag\,(s)$

MÉTHODE
Les électrons sortent de la pile par la borne négative. Anode : oxydation ; cathode : réduction. Dans une pile, l'anode est la borne négative.

2.3 Partie B. Le sens de la réaction spontanée est-il en accord avec celui déterminé à la question 2.3 de la partie A ?

Les électrons cédés par le cuivre sont tous captés par les ions argent : on multiplie la réduction par 2 et on additionne.

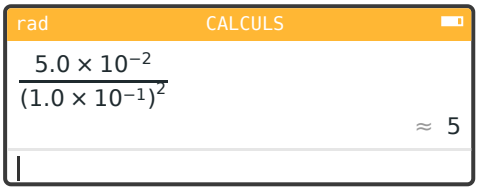
$2\,Ag^+(aq) + Cu(s) = 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$

Les concentrations initiales diffèrent de celles de la partie A, mais $Q_{r,i} = \dfrac{C_2}{C_1^2} = 5{,}0$ reste très inférieur à K.

Oui : la pile fonctionne selon le **sens direct** de l'équation, comme prévu en partie A.

COMPRENDRE
La réaction est la même qu'en partie A, mais les réactifs sont séparés : les électrons passent par le circuit extérieur, ce qui permet de récupérer de l'énergie électrique.

À LA CALCULATRICE



2.4 Partie B. Quel(s) rôle(s) joue le pont salin ? Indiquer sur le schéma le mouvement des porteurs de charge dans le pont.

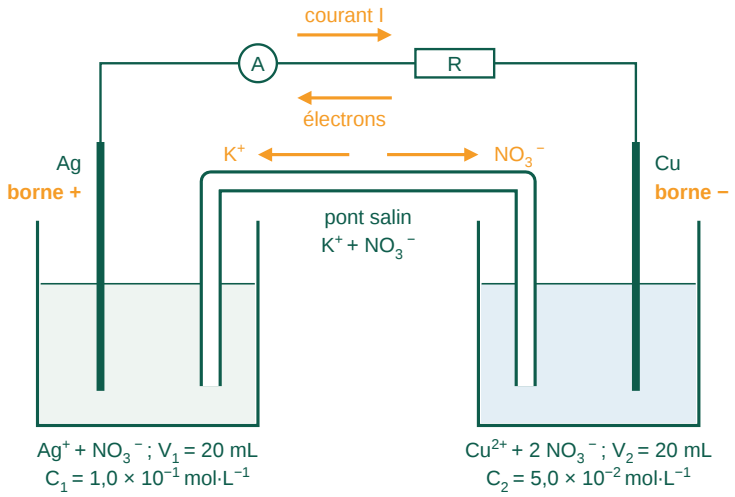
Le pont salin a deux rôles :

- il ferme le circuit : le courant passe d'une solution à l'autre grâce au déplacement de ses ions ;
- il maintient la neutralité électrique de chaque solution.

Côté argent, des cations Ag^+ disparaissent : les cations K^+ du pont y migrent. Côté cuivre, des cations Cu^{2+} apparaissent : les anions NO_3^- du pont y migrent.

K^+ se déplace vers le bécher d'argent, NO_3^- vers le bécher de cuivre (en orange sur le schéma).

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans le pont salin : en solution, les porteurs de charge sont les ions. Les électrons ne circulent que dans les métaux.



2.4 · Schéma complété : courant, électrons et ions du pont salin (en orange)

3.1 Partie B. Construire le tableau d'avancement de la transformation, la pile ayant fonctionné jusqu'à ne plus débiter.

Données utiles $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, $V_1 = 20$ mL ; $C_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, $V_2 = 20$ mL ; $m = 1{,}0$ g ; $M(\text{Cu}) = 63{,}5$ g · mol^{-1}

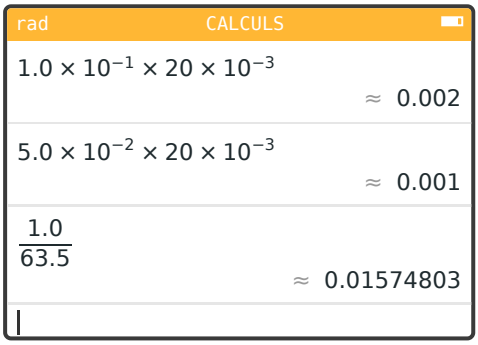
Quantités initiales : $n_1 = C_1 V_1 = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 20 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol d'ions Ag^+ ; $n_2 = C_2 V_2 = 5{,}0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol d'ions Cu^{2+} ; $n(\text{Cu})_0 = \dfrac{m}{M} = \dfrac{1{,}0}{63{,}5} = 1{,}6 \times 10^{-2}$ mol. On note $n(\text{Ag})_0$ la quantité d'argent du fil.

Équation		$2\,\text{Ag}^+$	Cu	$2\,\text{Ag}$	Cu^{2+}
État initial	0	n_1	$n(\text{Cu})_0$	$n(\text{Ag})_0$	n_2
En cours	x	$n_1 - 2x$	$n(\text{Cu})_0 - x$	$n(\text{Ag})_0 + 2x$	$n_2 + x$
État final	x_f	$n_1 - 2x_f$	$n(\text{Cu})_0 - x_f$	$n(\text{Ag})_0 + 2x_f$	$n_2 + x_f$

Tableau ci-dessus, avec $n_1 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol, $n_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol et $n(\text{Cu})_0 = 1{,}6 \times 10^{-2}$ mol.

PIÈGE
Oublier les coefficients 2 devant x pour Ag^+ et Ag, ou laisser les volumes en mL dans $n = CV$.

À LA CALCULATRICE



3.2 Partie B. Quel est le réactif limitant ?

Données utiles $n_1 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; $n(\text{Cu})_0 = 1{,}6 \times 10^{-2}$ mol (Q3.1)

La transformation est quasi totale (partie A) : $x_f = x_{max}$.

Si Ag^+ est limitant : $n_1 - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_1}{2} = \dfrac{2{,}0 \times 10^{-3}}{2} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

Si Cu est limitant : $n(\text{Cu})_0 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 1{,}6 \times 10^{-2}$ mol.

On retient la plus petite valeur.

Le réactif limitant est l'ion argent Ag^+ ; $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

PIÈGE
Comparer directement n_1 et $n(\text{Cu})_0$ sans diviser n_1 par le coefficient 2.

3.3 Partie B. Quelle est la concentration en ions cuivre (II) en fin de réaction ?

Données utiles $n_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol (Q3.1) ; $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol (Q3.2) ; $V_2 = 20$ mL

Les ions Cu^{2+} restent dans le bécher de volume V_2 :

$$[\text{Cu}^{2+}]_f = \frac{n_2 + x_{max}}{V_2} = \frac{1{,}0 \times 10^{-3} + 1{,}0 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}}$$

$[\text{Cu}^{2+}]_f = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}

PIÈGE
Diviser par $V_1 + V_2 = 40$ mL comme en partie A : dans la pile, les deux solutions ne sont pas mélangées.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.0 \times 10^{-3} + 1.0 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} \approx 0.1$$

3.4 Partie B. Déterminer la quantité d'électricité qui a traversé la résistance entre le début et l'arrêt du fonctionnement de la pile.

Données utiles $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol (Q3.2) ; $F = 96{,}5 \times 10^{3}$ C · mol^{-1}

D'après $\mathrm{Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)}$, chaque ion $\mathrm{Ag^+}$ consommé correspond à un électron échangé : $n(\mathrm{e^-}) = n_1 = 2x_{max}$.

$Q = n(\mathrm{e^-}) \times F = 2\,x_{max}\,F = 2 \times 1{,}0 \times 10^{-3} \times 96{,}5 \times 10^{3} = 193$ C

$Q = 1{,}9 \times 10^{2}$ C

PIÈGE
Écrire $Q = x_{max}\,F$: quand l'avancement augmente d'une mole, deux moles d'électrons circulent.

COMPRENDRE
Le faraday est la charge d'une mole d'électrons : $F = N_A \times e$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$2 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 96.5 \times 10^{3} \approx 193$$

3.5 Partie B. En déduire la valeur de la capacité de cette pile, exprimée en A·h.

Données utiles $Q = 193$ C (Q3.4) ; $1\ \mathrm{A \cdot h} = 3{,}6 \times 10^{3}$ C

La capacité est la quantité d'électricité maximale que la pile peut fournir : c'est Q, à convertir en A·h.

$$\text{Capacité} = \frac{Q}{3{,}6 \times 10^{3}} = \frac{193}{3{,}6 \times 10^{3}} = 5{,}4 \times 10^{-2}\ \mathrm{A \cdot h}$$

Capacité de la pile : $5{,}4 \times 10^{-2}$ A · h, soit 54 mA · h.

COMPRENDRE
$1\ \mathrm{A \cdot h}$ est la charge débitée par un courant de 1 A pendant 1 h, soit 1×3600 C. Cette pile pourrait débiter 54 mA pendant une heure.

MÉTHODE
Calculer avec la valeur non arrondie $Q = 193$ C ; avec $1{,}9 \times 10^{2}$ C, on trouverait 53 mA·h.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{193}{3.6 \times 10^{3}} \approx 0.05361111$$