

# TRANSFORMATIONS FORCÉES

## 4 Justifier une transformation forcée

| Extraire et organiser l'information.

La manipulation schématisée ci-dessous est réalisée.



Des ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  (aq) sont formés.

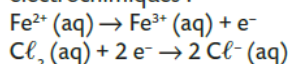
**1.** En utilisant les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles, écrire l'équation (1) de la réaction qui se produit dans le tube. La constante d'équilibre  $K_1$ , à 25 °C, associée à cette équation est égale à  $1,0 \times 10^{21}$ .

**2. a.** Écrire l'équation (2) de la réaction opposée. En déduire la constante d'équilibre  $K_2$  associée à cette équation.

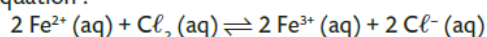
**b.** Une solution de chlorure de fer (III),  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) + 3  $\text{Cl}^-$  (aq) est telle que  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminer le quotient de réaction initial  $Q_{r,2,i}$  associé à l'équation (2). En déduire le sens d'évolution spontanée du système.

## 4 Justifier une transformation forcée

**1.** D'après les observations, les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) s'oxydent en ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) et le dichlore  $\text{Cl}_2$  (aq) se réduit en ions chlorure  $\text{Cl}^-$  (aq). On peut donc écrire les équations des réactions électrochimiques :



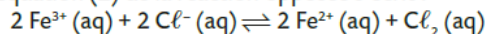
Soit l'équation :



La constante d'équilibre  $K_1$  est égale à :

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^2}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{Cl}_2]_{\text{éq}} \times c^\circ} = 1,0 \times 10^{21}$$

**2. a.** L'équation (2) de la réaction opposée s'écrit :



La constante d'équilibre  $K_2$  s'exprime par :

$$K_2 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{Cl}_2]_{\text{éq}} \times c^\circ}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}^2 \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^2} = \frac{1}{K_1} = 1,0 \times 10^{-21}$$

**b.**  $Q_{r,2,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \times [\text{Cl}_2] \times c^\circ}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \times [\text{Cl}^-]^2} = 0$

$Q_{r,2,i} < K_2$  donc la transformation évolue dans le sens direct de l'équation (2).

**c.**  $K_2 < 10^3$  donc la réaction est limitée, l'avancement sera faible.

**d.** Pour obtenir une quantité notable de produits  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) et  $\text{Cl}_2$  (aq), il est nécessaire de forcer le système en réalisant une électrolyse.

## 5 Identifier la réaction électrochimique

| Exploiter des schémas ; mobiliser ses connaissances.

L'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique  $2 \text{H}^+$  (aq) +  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) est réalisée à l'aide du montage schématisé ci-contre.

**1.** Déterminer le sens de déplacement des électrons.

Utiliser le réflexe 2

**2.** Identifier l'anode et la cathode.

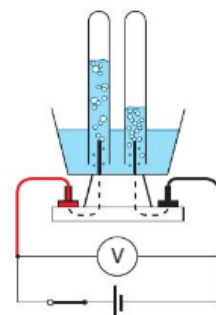
Utiliser le réflexe 3

**3.** Écrire l'équation de la réaction.

**4.** Comparer, en justifiant, les volumes de gaz dégagés aux deux électrodes.

**Données**

- $\text{H}^+$  (aq) /  $\text{H}_2$  (g) ;  $\text{O}_2$  (g) /  $\text{H}_2\text{O}$  (l).
- Les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) ne réagissent pas.

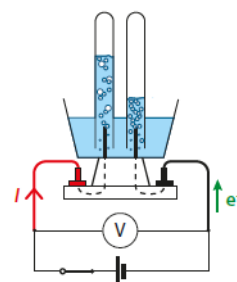
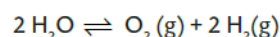
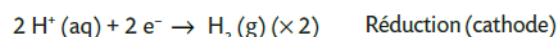
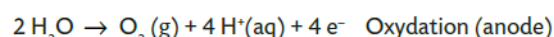


## 5 Identifier la réaction électrochimique

**1.** Les électrons circulent de la borne - du générateur vers la borne + du générateur.

**2.** Les électrons arrivent sur l'électrode reliée à la borne - du générateur. Une espèce se réduit, cette électrode joue le rôle de cathode. Des électrons partent de l'électrode reliée à la borne + du générateur, une oxydation s'est donc produite, cette électrode joue le rôle d'anode.

**3.** On écrit les demi-équations redox :



**4.** D'après la stœchiométrie de l'équation de la réaction, il se forme deux fois plus de dihydrogène  $\text{H}_2$  (g) que de dioxygène  $\text{O}_2$  (g). Ce résultat est cohérent avec le schéma où l'on observe un volume dégagé deux fois plus grand à la cathode.

### 7 Déterminer une quantité de matière

Interpréter des observations ; effectuer des calculs.

Les casseroles en cuivre sont étamées, c'est-à-dire recouvertes d'un dépôt d'étain Sn (s), afin d'éviter de retrouver des traces d'élément cuivre dans les aliments. Ce dépôt peut être réalisé, par électrolyse ou par bain d'étain en fusion.

L'électrolyse d'une solution aqueuse acidifiée de chlorure d'étain (II)  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$  est réalisée pendant 30 minutes à une intensité constante du courant électrique maintenue égale à 0,80 A.

1. Un dépôt d'étain Sn (s) se forme sur une électrode. Écrire l'équation de la réaction électrochimique et nommer l'électrode.

2. Sur l'autre électrode, se dégage un gaz qui ravive une allumette incandescente. Écrire l'équation de la réaction électrochimique ayant lieu sur cette électrode.

3. Déterminer la quantité d'étain  $n(\text{Sn})$ , puis la masse  $m(\text{Sn})$ , qui se dépose au cours de l'électrolyse.

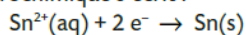
Utiliser le réflexe 1

#### Données

- Les électrodes utilisées sont inattaquables.
- $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell) ; \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Sn}(\text{s})$ .
- $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

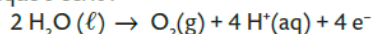
### 7 Déterminer une quantité de matière

1. L'équation électrochimique s'écrit :



Il s'agit d'une réduction, l'électrode est donc une cathode.

2. Le gaz qui se dégage est le dioxygène  $\text{O}_2(\text{g})$ . En effet, du dioxygène gazeux ravive la flamme d'une allumette. L'équation électrochimique s'écrit :



Il s'agit d'une oxydation, l'électrode est donc une anode.

3.  $Q = I \times \Delta t = n(e^{-}) \times F$ .

D'après l'équation de la réaction électrochimique,

$$\frac{n(e^{-})}{2} = n(\text{Sn}) \text{ donc } Q = I \times \Delta t = 2 \times n(\text{Sn}) \times F.$$

$$\text{On obtient : } n(\text{Sn}) = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

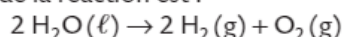
La masse  $m(\text{Sn})$  d'étain qui se dépose est égale à :  
 $m(\text{Sn}) = n(\text{Sn}) \times M(\text{Sn}) = 0,89 \text{ g.}$

### 8 Estimer la durée d'une électrolyse

Effectuer des calculs ; mobiliser ses connaissances.

Pour produire du dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$ , l'électrolyse de l'eau, en milieu acide, est réalisée à 25 °C. Un électrolyseur parcouru par un courant d'intensité constante  $I = 10 \text{ kA}$  permet de produire un volume de dihydrogène  $V(\text{H}_2)_{\text{produit}} = 3\,686 \text{ L}$ . Le rendement  $\eta$  de l'électrolyse est égal à 0,80.

L'équation de la réaction est :



1. Déterminer la borne du générateur à laquelle est reliée l'électrode où se dégage le dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$ .

2. Estimer la durée  $\Delta t$  de l'électrolyse.

#### Données

- $\text{H}^{+}(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g}) ; \text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .
- Volume molaire :  $V_m = 24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Rendement de l'électrolyse :  $\eta = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{produit}}}{V(\text{H}_2)_{\text{maximal}}}$ .
- Le volume  $V(\text{H}_2)_{\text{maximal}}$  serait le volume de dihydrogène produit s'il n'y avait aucune perte d'énergie.

### 8 Estimer la durée d'une électrolyse

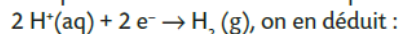
1. Le dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$  est le réducteur du couple  $\text{H}^{+}(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$ . Pour le former, il faut donc réaliser une réduction. L'électrode doit être une cathode et doit recevoir des électrons. Elle doit donc être branchée à la borne – du générateur.

2. Supposons un rendement de 100 %.

• La charge totale circulant s'exprime par :

$$Q = I \times \Delta t = n(e^{-}) \times F.$$

• D'après la réaction électrochimique :



$$\frac{n(e^{-})}{2} = n(\text{H}_2)_{\text{max}} \Rightarrow I \times \Delta t = 2 \times n(\text{H}_2)_{\text{max}} \times F.$$

$$\text{Or } V(\text{H}_2)_{\text{max}} = n(\text{H}_2)_{\text{max}} \times V_m \Rightarrow n(\text{H}_2)_{\text{max}} = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{max}}}{V_m}.$$

$$\Rightarrow I \times \Delta t = \frac{2 \times V(\text{H}_2)_{\text{max}} \times F}{V_m}$$

$$\Rightarrow V(\text{H}_2)_{\text{max}} = \frac{I \times \Delta t \times V_m}{2 \times F}$$

$$\text{Or } \eta = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{produit}}}{V(\text{H}_2)_{\text{max}}} = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{produit}} \times 2 \times F}{I \times \Delta t \times V_m}$$

$$\Rightarrow \Delta t = 2 \times \frac{V(\text{H}_2)_{\text{produit}} \times F}{I \times \eta \times V_m}.$$

Application numérique :

$$\Delta t = 2 \times \frac{3\,686 \text{ L} \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{10 \times 10^3 \text{ A} \times 0,80 \times 24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta t = 3,6 \times 10^3 \text{ s.}$$

### 11 Connaître les critères de réussite

#### Zincage par électrolyse

Effectuer des calculs.

Pour les protéger de la corrosion, les tôles métalliques sont zinguées. L'électrolyse de tôles métalliques de surface  $S = 15 \text{ m}^2$  est réalisée à partir d'une solution de sulfate de zinc  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ . L'épaisseur du dépôt de zinc Zn (s) doit être au moins de 60  $\mu\text{m}$ .

• Estimer la durée de l'électrolyse si l'intensité du courant est constante et égale à 600 A.

#### Données

- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$ .
- $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Masse volumique du zinc :  $\rho(\text{Zn}) = 7,1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

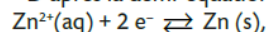
### 11 Connaître les critères de réussite

#### Zincage par électrolyse

• Expression de la charge totale  $Q$  circulant :

$$Q = I \times \Delta t = n(e^{-}) \times F.$$

• D'après la demi-équation électronique :



$$\text{on en déduit : } \frac{n(e^{-})}{2} = n(\text{Zn}).$$

$$\Rightarrow I \times \Delta t = 2 \times n(\text{Zn}) \times F = \frac{2 \times m(\text{Zn}) \times F}{M(\text{Zn})}$$

• Expression de la masse  $m(\text{Zn})$  de zinc se déposant :

$$m(\text{Zn}) = \rho(\text{Zn}) \times V = \rho(\text{Zn}) \times S \times e \text{ avec } e, \text{ l'épaisseur du dépôt.}$$

$$\Rightarrow I \times \Delta t = \frac{2 \times \rho(\text{Zn}) \times S \times e \times F}{M(\text{Zn})}$$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{2 \times \rho(\text{Zn}) \times S \times e \times F}{M(\text{Zn}) \times I}$$

Application numérique :

$$\Delta t = \frac{2 \times 7,1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 15 \text{ m}^2 \times 60 \times 10^{-6} \text{ m} \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{65,4 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 600 \text{ A}}$$

$$\Delta t = 3,1 \times 10^4 \text{ s} = 8,7 \text{ h.}$$

### 13 Électrolyse et quotient de réaction

Utiliser un modèle pour prévoir, décrire et expliquer.

Dans une cuve comportant des électrodes de graphite inattaquables, on réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II),  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq})$  telle que  $[\text{Br}^{-}]_i = 2 \times [\text{Cu}^{2+}]_i = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de volume  $V$  égal à 200 mL.

1. Écrire l'équation de la réaction entre les ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  et les ions bromure  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$  avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2. a. À 25 °C, la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction est égale à  $1,3 \times 10^{-25}$ . Prévoir le sens d'évolution du système.

b. À l'état d'équilibre, la concentration du dibrome  $\text{Br}_2(\text{aq})$  est égale à  $6,5 \times 10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Justifier la nécessité de réaliser une électrolyse de la solution.

3. a. Réaliser un schéma légendé du montage permettant d'effectuer cette électrolyse.

b. Représenter le sens conventionnel du courant et le sens de circulation des électrons.

c. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu aux deux électrodes.

4. a. Au cours de l'électrolyse, l'électrolyseur est traversé par un courant d'intensité  $I$  constante et égale à 4,0 A, pendant une durée  $\Delta t$  égale à 1,0 heure. Calculer l'avancement  $x$  de la réaction à la fin de l'électrolyse.

b. En déduire les concentrations en quantité de matière des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$  et de l'espèce  $\text{Br}_2(\text{aq})$ .

c. Calculer le quotient de réaction  $Q_{r,f}$  à la fin de l'électrolyse. Commenter le résultat.

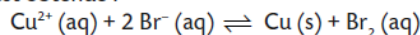
#### Données

Couples oxydant/réducteur :  
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  ;  $\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^{-}(\text{aq})$ .

### 13 Électrolyse et quotient de réaction

1. Les ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  se réduisent en cuivre  $\text{Cu}(\text{s})$  et les ions bromure  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$  s'oxydent en dibrome  $\text{Br}_2(\text{aq})$ . Les réactions électrochimiques admettent les équations suivantes :

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$  et  $2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-}$   
 En combinant les réactions électrochimiques, l'équation de la réaction est obtenue :



2. a. À l'état initial, le quotient de réaction s'exprime par :

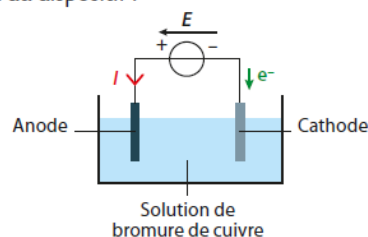
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}_2]_i \times (c^\circ)^2}{[\text{Cu}^{2+}]_i \times [\text{Br}^{-}]_i^2} = 0,$$

car la concentration en dibrome  $[\text{Br}_2]_i = 0$ .

$Q_{r,i} < K$ . La transformation évolue dans le sens direct de l'équation.

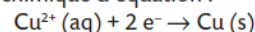
b. En revanche, la valeur très faible de  $K$  laisse envisager un avancement extrêmement limité. L'état d'équilibre, sans apport d'énergie, diffère très peu de l'état initial. Il est donc nécessaire de réaliser une électrolyse.

3. a. Schéma du dispositif :

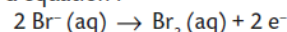


b. L'électrode reliée à la borne - reçoit des électrons. Cette électrode est donc le siège d'une réduction : il s'agit d'une cathode. L'électrode reliée à la borne + libère des électrons, une oxydation s'y produit : l'électrode joue le rôle d'anode. Le sens conventionnel du courant est opposé au sens de circulation des électrons.

c. • À la cathode, la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  se produit selon la réaction électrochimique d'équation :



• À l'anode, les ions bromure  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$  s'oxydent selon la réaction électrochimique d'équation :

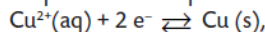


4. a. • Expression de la charge totale  $Q$  circulant :

$$Q = I \times \Delta t = n(\text{e}^{-}) \times F.$$

• Le mélange initial est stœchiométrique.

D'après la demi-équation électronique :



$$\text{on en déduit : } \frac{n(\text{e}^{-})}{2} = n(\text{Cu}) = x_f$$

$$\Rightarrow I \times \Delta t = 2 \times x_f \times F$$

$$\Rightarrow x_f = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F}$$

Application numérique :

$$x_f = \frac{4,0 \text{ A} \times 3\,600 \text{ s}}{2 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

b. Tableau d'avancement :

Équation de la réaction		$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{aq})$			
État du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (en mmol)			
		$n(\text{Cu}^{2+})$	$n(\text{Br}^{-})$	$n(\text{Cu})$	$n(\text{Br}_2)$
État initial	$x = 0$	100	200	0	0
État final	$x = x_f = 75$	$100 - x_f = 25$	$200 - 2x_f = 50$	$x_f = 75$	$x_f = 75$

soit  $[\text{Cu}^{2+}]_f = 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

$[\text{Br}^{-}]_f = 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $[\text{Br}_2]_f = 3,8 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

$$c. Q_{r,f} = \frac{[\text{Br}_2]_f \times (c^\circ)^2}{[\text{Br}^{-}]_f^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_f}$$

$$Q_{r,f} = \frac{3,8 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}{(2,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$Q_{r,f} = 47 > K.$$

Le quotient de réaction  $Q_r$  s'est éloigné de la constante d'équilibre lors de l'électrolyse.