

TERMINALE SPÉCIALITÉ PHYSIQUE-CHIMIE
DEVOIR EN CLASSE N°5 – SESSION DU 10/02/2021

EXERCICE I. RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION AVEC LE COUPLE $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$
(12 points)

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant du dihydrogène. On l'obtient principalement à partir du minerai de sulfure de zinc (ZnS). Le métal zinc est utilisé notamment comme électrode dans de nombreuses piles telles que les piles salines et alcalines. Une autre application du zinc à l'état métallique est son utilisation comme couche protectrice sur l'acier pour lutter contre la corrosion. Une technique possible est l'électrozingage qui consiste à faire un dépôt de zinc sur un métal par électrolyse.

Données :

- Couleurs de solutions : une solution aqueuse contenant des ions cuivre Cu^{2+} est bleue ;
- Couples d'oxydo-réduction : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$
 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$
- Masse molaire : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Valeur du Faraday : $1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
- Charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante d'Avogadro : $N_{\text{A}} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1. Première expérience : réaction avec le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$

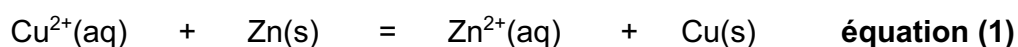
Dans un becher, on introduit :

- un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de zinc contenant des ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- une lame de cuivre ;
- une lame de zinc.

Après quelques minutes, on observe plusieurs faits expérimentaux :

- le mélange réactionnel initialement bleu est devenu quasiment incolore ;
- un dépôt métallique rougeâtre est apparu sur la lame de zinc ;
- le mélange réactionnel a subi une légère augmentation de température.

On suppose que la transformation chimique qui se produit est modélisée par la réaction dont l'équation (1) figure ci-dessous. La constante d'équilibre de cette réaction a pour valeur $K = 2 \times 10^{37}$.



1.1. Disposant de l'équation de la réaction ci-dessus, donner l'expression du quotient de réaction Q_r .

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

1.3. Appliquer le critère d'évolution spontanée et déterminer le sens d'évolution du système. Montrer que le sens d'évolution prévu est cohérent avec les observations expérimentales.

2. Deuxième expérience : étude de la pile zinc-aluminium

On dispose maintenant :

- de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de zinc contenant des ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ de concentration $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium contenant des ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- d'une lame de zinc de masse $m_1 = 3,0 \text{ g}$;
- d'une lame d'aluminium de masse $m_2 = 3,0 \text{ g}$;
- d'un pont salin ;
- d'un conducteur ohmique de résistance R ;
- de fils de connexion.

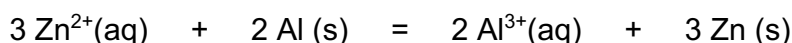
2.1. Schématisation de la pile

2.1.1. Réaliser le schéma annoté de la pile Zinc – Aluminium.

2.1.2. *On branche un conducteur ohmique aux bornes de la pile.*
Compléter le schéma de la question précédente.

2.2. Principe de fonctionnement de la pile

L'équation de la réaction qui se produit quand la pile débite est :



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

2.2.2. En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur. Justifier votre réponse.

2.2.3. Indiquer sur le schéma : - le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur ;
- le sens du courant ;
- la polarité de la pile.

2.3. Étude de la pile en fonctionnement.

2.3.1. Déterminer les quantités de matières initiales (en mol) en ion Zn^{2+} et en aluminium solide Al(s) , sachant qu'on utilise la totalité des solutions disponibles pour réaliser la pile.

2.3.2. Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système (**voir annexe 1**).
En déduire le réactif limitant et la valeur x_{max} de l'avancement maximal.

2.3.3. Calculer la quantité maximale d'électricité Q_{max} que peut débiter cette pile. Justifier votre raisonnement à l'aide de la dernière colonne du tableau descriptif du système de **l'annexe 1**.

Annexe 1 de l'exercice I. à rendre avec la copie

2.3.2. Tableau descriptif du système :

Équation		$3 \text{ Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ Al (s)} = 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ Zn (s)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				Quantité d'électrons échangée (mol)
État initial	0			$1,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	0
En cours de transformation	x					
État maximal	x_{max}					

EXERCICE II. L'EAU DISTILLÉE ET SON pH
(8 points)

Le but de cet exercice est de comprendre pourquoi le pH d'une eau distillée laissée à l'air libre diminue.

1. pH de l'eau pure à 25 °C

1.1. Dans toute solution aqueuse se produit la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Écrire l'équation de cette réaction.

1.2. Exprimer la constante d'équilibre K_e associée à l'équation précédente. Quel nom donne-t-on à cette constante K_e ?

1.3. À 25°C, des mesures de conductivité électrique montrent que pour de l'eau pure :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = [HO^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

1.3.1 Calculer la valeur de K_e à 25 °C .

1.3.2 Calculer la valeur du pH de l'eau pure à 25 °C.

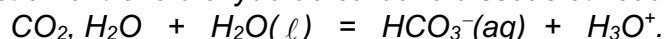
2. Eau distillée laissée à l'air libre

De l'eau fraîchement distillée et laissée quelque temps à l'air libre dans un bécher, à 25 °C, voit son pH diminuer progressivement puis se stabiliser à la valeur de 5,7. La dissolution lente et progressive dans l'eau distillée du dioxyde de carbone présent dans l'air permet d'expliquer cette diminution du pH. Un équilibre s'établit entre le dioxyde de carbone présent dans l'air et celui qui est dissous dans l'eau distillée noté CO_2 , H_2O .

Dans la suite de l'exercice on ne tiendra pas compte de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-(aq)$ et l'eau.

Le couple dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate est CO_2 , H_2O / $HCO_3^-(aq)$.

2.1. L'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau s'écrit :



Écrire les couples acido-basiques mis en jeu dans cette équation.

2.2. Exprimer la constante d'acidité K_A associée à l'équation précédente.

2.3. Montrer qu'à partir de l'expression de K_A on peut écrire :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}} \right) \quad \text{relation (1)}$$

2.4. Sachant que $pK_A = 6,4$ et en utilisant la relation (1), calculer la valeur du quotient $[HCO_3^-]_{\text{éq}} / [CO_2, H_2O]_{\text{éq}}$ pour de l'eau distillée de pH = 5,7. Parmi les espèces CO_2 , H_2O et $HCO_3^-(aq)$ quelle est celle qui prédomine dans de l'eau distillée de pH = 5,7 ? Justifier.

2.5. Tracer le diagramme de prédominance des espèces CO_2 , H_2O et $HCO_3^-(aq)$.

2.6. Tableau d'avancement

2.6.1 Compléter littéralement le tableau d'avancement molaire donné en **annexe à rendre avec la copie** en fonction de V (volume considéré d'eau distillée) et de c (concentration molaire apportée en dioxyde de carbone de l'eau distillée).

2.6.2 Quelle est la relation entre $[HCO_3^-]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$? En déduire la valeur de $[HCO_3^-]_{\text{éq}}$.

2.6.3 Déterminer la valeur de $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}$ en utilisant l'expression de la constante d'acidité établie à la question 2.2.

2.6.4 En déduire la valeur de c.

3. Influence de la composition atmosphérique

3.1. Dans un mélange gazeux, comme l'air, chacun des gaz qui le constitue contribue à la pression du mélange proportionnellement à sa quantité de matière. C'est la pression partielle du gaz considéré.

Exemple : si l'air contient en quantité 20% de dioxygène alors la pression partielle du dioxygène, notée p_{O_2} , vaut 20 % de la pression de l'air.

L'atmosphère terrestre possède actuellement un pourcentage moyen en quantité de CO_2 de 0,038 %.

Pour une pression atmosphérique de $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, à quelle pression partielle p_{CO_2} de CO_2 ce pourcentage moyen correspond-il ?

3.2. La concentration d'un gaz dissous dans l'eau est proportionnelle à sa pression partielle quand l'équilibre du système chimique est atteint. Dans le cas du dioxyde de carbone on a :

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = k p_{\text{CO}_2} \text{ avec } k = 3,4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

Pour un pourcentage moyen en quantité de CO_2 de 0,038% et pour une pression atmosphérique de $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, calculer la valeur de la concentration $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}$ dans une solution aqueuse quand l'équilibre entre le dioxyde de carbone atmosphérique et le dioxyde de carbone dissous est atteint.

3.3. En comparant la valeur précédente à celle obtenue à la question 2.6.3., indiquer sans calcul si l'air du laboratoire où a eu lieu la préparation de l'eau distillée possède un pourcentage en dioxyde de carbone plus petit ou plus grand que 0,038 %.

ANNEXE DE L'EXERCICE II

Question 2.6.1

Équation de la réaction		$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système chimique	Avancement (mol)				
État initial (mol)	0		solvant	0	0
État intermédiaire (mol)	x		solvant		
État final (à l'équilibre) (mol)	$x_{\text{éq}}$		solvant		