

Correction des exercices du chapitre 7 :

Attention les corrections ne sont pas toujours rédigées correctement.

Les solutions rédigées sont faites en classe ou dans le livre avec les exercices résolus p 142-143

Correction QCM :

QCM

p. 141

1. A et B; 2. A et C; 3. A et C; 4. B et C; 5. B; 6. B; 7. B et C; 8. A; 9. B et C; 10. B; 11. B.

QCM

p. 179

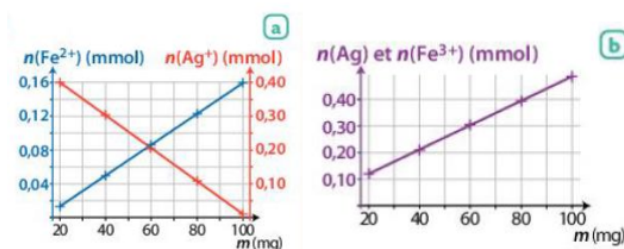
1. A; 2. C; 3. B et C; 4. A et C; 5. A; 6. B; 7. A et C; 8. A; 9. A; 10. A et C; 11. A, B et C.

Correction Livret révisions chimie du parcours d'exercices :

Exercice 44 : Déterminer si les phrases suivantes correspondent à des réactions totales ou non totales.

1. On utilise une double-flèche dans l'écriture de l'équation chimique. Réaction non totale.
2. Un des réactifs a totalement disparu à la fin. Réaction totale.
3. À l'état final, il y a coexistence des réactifs et des produits. Réaction non totale.
4. Le taux d'avancement final est $\tau = 72\%$. Réaction non totale.
5. Les réactifs réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent pas entre eux. Réaction totale.

Exercice 45 : À 50,0 mL d'une solution de nitrate d'argent telle que $[Ag^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sont ajoutés, plusieurs fois, une masse $m_0 = 20 \text{ mg}$ de sulfate de fer (II) $FeSO_4(s)$. Ces ajouts se font sans variation de volume. De l'argent $Ag(s)$ et des ions fer (III) Fe^{3+} se forment. Les graphes (a) et (b) indiquent l'évolution des quantités des différentes espèces en fonction de la masse m introduite.

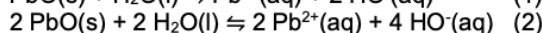
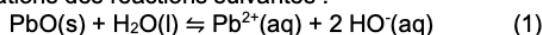


Données : $M(FeSO_4) = 151,9 \text{ g.mol}^{-1}$, couples : $Ag^+(aq)/Ag(s)$ et $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

1. Écrire l'équation de la réaction.
 $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

2. Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.
Après chaque ajout de sulfate de fer (II), de l'argent $Ag(s)$ et ions fer (III) se forment. Les quantités de matière des réactifs $Ag^+(aq)$ et $Fe^{2+}(aq)$ varient mais aucune ne s'annule. On en déduit donc que la transformation n'est donc pas totale.

Exercice 46 : Soient les équations des réactions suivantes :



1. Exprimer les quotients de réaction Q_{r1} et Q_{r2} associés aux équations (1) et (2).

$$Q_{r1} = \frac{[Pb^{2+}] \times [HO^-]^2}{(c^0)^3} \quad \text{et} \quad Q_{r2} = \frac{[Pb^{2+}]^2 \times [HO^-]^4}{(c^0)^6}$$

2. L'expression du quotient de réaction dépend-elle de l'écriture de l'équation de réaction ?
(2) = (1) x 2 et $Q_{r2} = Q_{r1}^2$. L'expression du quotient de réaction dépend donc de l'écriture de l'équation de la réaction.

Exercice 47 : À un volume $V = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de plomb (II) telle que $[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est ajouté, sans variation de volume, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 mg de poudre d'étain Sn(s) . À l'état final, $[\text{Sn}^{2+}]_f = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction est égale à $0,33$.

Données : $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, couples : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb(s)}$ et $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn(s)}$.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation.

L'équation s'écrit :



2. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial du système considéré.

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_i}{[\text{Pb}^{2+}]_i} = \frac{0}{1,0 \times 10^{-2}} = 0$$

3. En déduire le sens d'évolution spontanée du système.

$Q_{r,i}$, K donc le système évolue dans le sens direct de l'équation soit la formation d'ions étain (II) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ et plomb solide Pb(s) .

4. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état final du système. Conclure.

À l'état final, la concentration en ions étain (II) est telle que $[\text{Sn}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il s'est donc formé une quantité $n(\text{Sn}^{2+})$ d'ions étain (II) égale à : $n(\text{Sn}^{2+}) = [\text{Sn}^{2+}] \times V = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

La quantité $n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+})$ d'ions plomb (II) qui a réagi est : $n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+}) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

La quantité $n_f(\text{Pb}^{2+})$ finale d'ions plomb (II) correspond à : $n_f(\text{Pb}^{2+}) = [\text{Pb}^{2+}]_i \times V - n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+}) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

La concentration finale en ions plomb (II) est telle que :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n(\text{Pb}^{2+})}{V} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_f}{[\text{Pb}^{2+}]_f} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{7,5 \times 10^{-3}} = \frac{1}{3}$$

Le quotient de réaction à l'état final est égal à la valeur de la constante d'équilibre. Le système a donc atteint un état d'équilibre.

Exercice 48 : À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dans une fiole jaugée de $250,0 \text{ mL}$, sont dissous totalement une masse $m_1 = 1,21 \text{ g}$ de nitrate de fer (III) nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O(s)}$, une masse $m_2 = 0,87 \text{ g}$ de sulfate de fer (II) heptahydraté $\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O(s)}$, une masse $m_3 = 0,64 \text{ g}$ de nitrate d'argent $\text{AgNO}_3(\text{s})$ et de la poudre d'argent Ag(s) est ajoutée. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. La transformation est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq})$

Données : $M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 241,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{FeSO}_4) = 151,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{AgNO}_3) = 169,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$.

Calcul des quantités de matière et des concentrations des différentes espèces :

Ions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ du sel dont provient l'ion	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ $M = 241,9 + 9 \times 18 = 403,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ $M = 151,9 + 7 \times 18 = 277,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Quantité $n_i(\text{mol})$	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-3}$
Concentration initiale $\frac{n_i}{V}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$1,20 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$

Ions	$\text{Ag}^+(\text{aq})$
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ du sel dont provient l'ion	AgNO_3 $M = 169,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Quantité $n_i(\text{mol})$	$3,77 \times 10^{-3}$
Concentration initiale $\frac{n_i}{V}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$1,51 \times 10^{-2}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i \times c^0} = 1,57 \times 10^{-2}$$

2. Sachant que la masse d'argent diminue, comparer la constante d'équilibre K , à 25 °C, au quotient de réaction à l'état initial.

Si la masse d'argent diminue au cours de la transformation, c'est donc que la transformation évolue dans le sens direct de l'équation, donc $Q_{r,i} < K$ soit $1,57 \times 10^{-2} < K$.

3. À 25 °C, dans un erlenmeyer, sont ajoutées les solutions suivantes :

Solutions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$
C (mol.L ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
V (mL)	30,0	50,0	20,0

De l'argent Ag(s) se forme. Déterminer un encadrement de la constante d'équilibre K .

On calcule les concentrations des espèces :

Ions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$
Concentration initiale $\frac{C_i \times V_i}{V_{\text{tot}}} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i \times c^0} = 1,67$$

Puisque de l'argent solide Ag (s) se forme, c'est donc que la transformation évolue dans le sens indirect de l'équation, donc $Q_{r,i} < K$ soit $K < 1,67$. On en déduit : $1,57 \times 10^{-2} < K < 1,67$.

Exercice 49 : Un fil de cuivre Cu(s) de masse $m_{\text{Cu}} = 5,0 \text{ g}$ est plongé dans une solution de volume $V = 100 \text{ mL}$ contenant des ions argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ telle que $[\text{Ag}^+] = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution se colore en bleu et un dépôt d'argent se forme sur le cuivre. L'absorbance, à $\lambda = 800 \text{ nm}$, de la solution obtenue est égale à 0,47.

Données : $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$; $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction.

La solution se colore en bleue, des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ se sont formés. Par ailleurs, de l'argent Ag (s) se dépose sur le cuivre.

L'équation s'écrit : $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$

2. À l'aide du taux d'avancement, conclure au caractère total ou non de la transformation.

L'absorbance A de la solution obtenue est égale à 0,47. En reportant sur la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ soit $[\text{Cu}^{2+}] = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La quantité $n(\text{Cu})$ de cuivre formé est égale : $n(\text{Cu}) = [\text{Cu}^{2+}] \times V = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

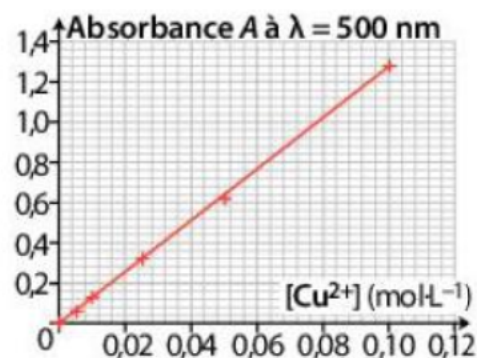
L'avancement final vaut : $x_f = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Les quantités initiales respectives $n(\text{Ag}^+)$ et $n(\text{Cu})$ d'ions argent et de cuivre sont :

$$n(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \times V = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol et}$$

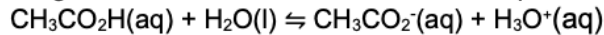
$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = 7,8 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

On a $\frac{n(\text{Cu})}{1} > \frac{n(\text{Ag}^+)}{2}$ donc les ions Ag^+ correspondent au réactif limitant. La quantité d'ions cuivre (II) maximale est donc égale à $\frac{n(\text{Ag}^+)}{2}$ soit un avancement maximal $x_{\text{max}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Le taux d'avancement τ s'exprime par $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1$. La transformation est donc totale.



Exercice 50 : Un volume $V_A = 1,00$ mL d'acide éthanóïque pur est versé dans une fiole jaugée de volume $V = 500,0$ mL. On ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le pH de la solution est égal à 3,1.

L'acide éthanóïque réagit avec de l'eau suivant la réaction d'équation :



Acide éthanóïque



$$M = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$d = 1,05$$



1. Calculer l'avancement maximal de la réaction.

- Masse d'acide éthanóïque apporté : $m = d \times V_A \times \rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 1,05 \times 1 = 1,05$ g.
- Quantité d'acide éthanóïque apportée : $n = \frac{m}{M} = \frac{1,05}{60,0} = 17,5$ mmol.

L'eau est en large excès, donc l'avancement maximal correspond à la quantité d'acide éthanóïque apporté, soit $x_{\text{max}} = 17,5$ mmol.

2. Calculer le taux d'avancement final.

Le pH est égal à 3,1 donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-\text{pH}} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{Or } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V} \text{ donc } x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 0,40 \text{ mmol.}$$

3. Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.

Le taux d'avancement final τ est égal à $\frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 2,3$ %. La transformation n'est donc pas totale.

Exercice 51 : Le sulfate de baryum BaSO_4 , opaque aux rayons X, est utilisé en radiologie. À 25 °C, on prépare une solution de volume $V = 2,0$ L en introduisant une masse $m = 5,0$ g de $\text{BaSO}_4(\text{s})$ dans de l'eau.

La dissolution du sulfate de baryum dans l'eau a pour équation : $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Données : Constante d'équilibre à 25 °C : $K = 10^{-9,9}$, $M(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Montrer, qu'à 25 °C, du sulfate de baryum $\text{BaSO}_4(\text{s})$ se dissout.

Sachant que $[\text{Ba}^{2+}]_i = [\text{SO}_4^{2-}]_i = 0$, le quotient de réaction à l'état initial est égal à :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_i \times [\text{SO}_4^{2-}]_i}{(c^0)^2} = 0$$

À 25 °C, le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction car $Q_{r,i} < K$. Du sulfate de baryum se dissout.

2. À l'état final, $[\text{Ba}^{2+}]_f = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire que la transformation n'est pas totale.

L'avancement final est égal à :

$$x_f = [\text{Ba}^{2+}]_f \times V = 1,1 \times 10^{-5} \times 2,0 = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{L'avancement maximal est : } x_{\text{max}} = \frac{m}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{5,0}{233,4} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Le taux d'avancement est : } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{2,2 \times 10^{-5}}{2,1 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-3}$$

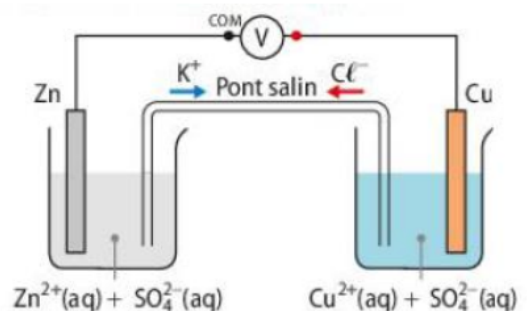
$\tau < 1$: la transformation n'est pas totale.

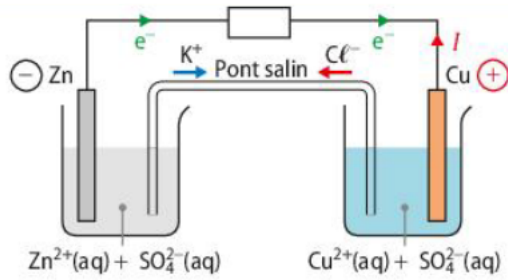
Exercice 52 : On considère la pile Daniell représentée ci-contre. Branché comme indiqué sur le schéma, le voltmètre indique une tension $U = 1,1$ V.

1. Identifier les polarités de la pile.

L'électrode de zinc constitue la borne négative et l'électrode de cuivre constitue la borne positive.

2. Reproduire le schéma de la pile reliée à une résistance, indiquer le sens du courant et des porteurs de charge dans le circuit.





3. Écrire les demi-équations électroniques se produisant à chaque électrode.

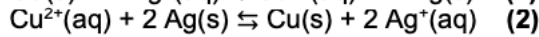
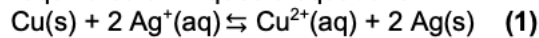
Sur l'électrode de Zinc : $\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Sur l'électrode de Cuivre : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu(s)}$

4. En déduire l'équation de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite du courant.

Il en résulte une équation de fonctionnement de la pile : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

Exercice 53 : On considère deux équilibres chimiques d'équations :



- On verse dans un bécher un même volume $V = 50 \text{ mL}$ de solutions aqueuses de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) et de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$). La solution de sulfate de cuivre est bleue, celle de nitrate d'argent, incolore.
- On plonge ensuite une lame d'argent et une lame de cuivre dans le bécher. Après le mélange, on observe un dépôt gris et une coloration bleue plus intense.

1. Parmi les deux réactions proposées, quelle est celle associée à la transformation chimique observée ?

La coloration bleue correspond à la formation d'ions cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, le métal gris est de l'argent Ag(s) . C'est la réaction 1 qui se produit.

On verse la solution dans un électrolyseur que l'on branche à un générateur délivrant une tension continue.

2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ;

Le générateur permet de forcer la réaction chimique dans le sens inverse de la transformation spontanée.

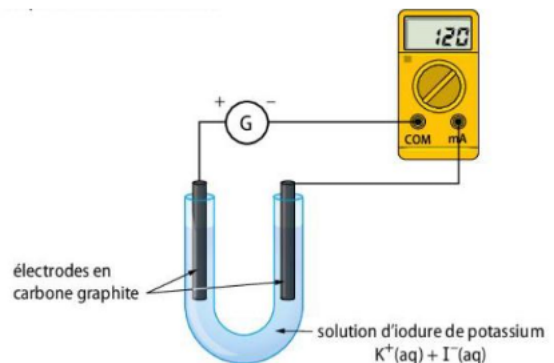
La réaction correspond donc à l'équilibre 2 : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)} \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq})$

3. Qu'observera-t-on dans l'électrolyseur ?

La solution va se décolorer et on aura la formation d'un dépôt métallique orangé de cuivre sur la cathode (électrode reliée à la borne - du générateur).

Exercice 54 : On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{I}^-(\text{aq})$) dans un tube en U dans lequel on place des électrodes de graphite reliées à un générateur de tension continue et un ampèremètre selon le dispositif expérimental fourni ici.

Données : Couples : $\text{K}^+(\text{aq})/\text{K(s)}$; $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$; $\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}_2(\text{g})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}$.



1. Préciser le sens du courant et le sens de circulation des électrons.

Le courant électrique circule de la borne + du générateur, rentre par la borne mA de l'ampèremètre jusqu'à la borne - du générateur. Les électrons circulent donc dans le sens inverse.

2. Quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction susceptibles de se produire :

a. À la cathode ?

La borne - du générateur est reliée à la cathode, qui est le siège d'une réduction, donc on peut avoir les réactions : $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{K(s)}$ ou $2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$.

b. À l'anode ?

La borne + du générateur est reliée à l'anode, qui est le siège d'une oxydation, donc on peut avoir les réactions : $2 \text{I}^- (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ ou $2 \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^-$.

3. On observe un dégagement gazeux à la cathode, mais pas à l'anode. En déduire la réaction se déroulant effectivement à chaque électrode.

Il y a un dégagement de gaz à la cathode, donc formation de dihydrogène selon la demi-équation : $2 \text{H}_2\text{O} (\ell) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$.

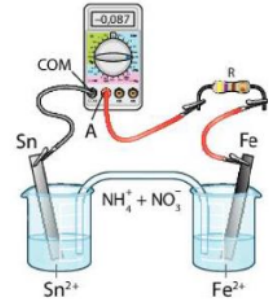
Il n'y a pas de dégagement de gaz à l'anode, donc pas de dioxygène formé. On forme du diiodure selon la demi-équation : $2 \text{I}^- (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.

Exercice 55 :

Données : Couples : $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(\text{s})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$.

1. Déterminer le sens du courant dans le circuit extérieur de la pile ci-contre.

L'intensité du courant électrique est négative donc le courant circule de la borne d'étain vers la borne de fer dans le circuit extérieur.



2. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement.

- Les sens de circulation des électrons est opposé à celui du sens conventionnel du courant.

- L'électrode de fer fournit les électrons au circuit extérieur, le fer s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Fe} (\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

- À l'électrode d'étain, les électrons arrivent et sont captés par les ions étain (II) qui sont réduits.

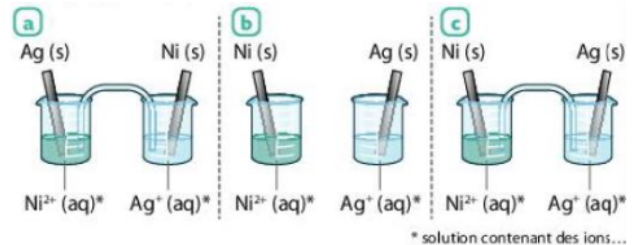
L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn} (\text{s})$

L'équation de fonctionnement s'écrit : $\text{Fe} (\text{s}) + \text{Sn}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Sn} (\text{s}) + \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

3. Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles.

La séparation des réactifs dans deux demi-piles permet d'imposer un transfert indirect d'électrons passant par le circuit extérieur.

Exercice 56 : Parmi les schémas ci-dessous, indiquer celui (ou ceux) qui correspond(ent) à une pile argent-nickel constituée des couples oxydant/réducteur $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$.



- Schéma a : il ne s'agit pas d'une pile car le réducteur et l'oxydant ne sont pas associés.
- Schéma b : il ne s'agit pas d'une pile car il manque le pont-salin.
- Schéma c : il s'agit d'une pile.

Exercice 57 : Une pile mettant en jeu les couples $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})/\text{Cd}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ permet d'actionner une petite hélice. La tension mesurée est négative si la borne COM du voltmètre est reliée à l'électrode d'argent.

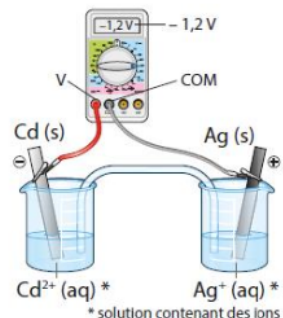
1. Schématiser le montage et préciser les bornes de la pile.



2. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

- L'électrode d'argent est la borne positive de la pile car elle a été branchée à la borne COM du voltmètre et la tension mesurée est négative. Les électrons circulent donc de l'électrode de cadmium vers l'électrode d'argent.

- L'électrode de cadmium fournit les électrons au circuit extérieur, le cadmium s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Cd} (\text{s}) \rightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$



• À l'électrode d'argent, les électrons arrivent et sont captés par les ions argent (I) qui sont réduits. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$

• En combinant les deux équations des réactions électrochimiques, l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit : $\text{Cd} (\text{s}) + 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Ag} (\text{s})$

3. Déterminer si le transfert d'électrons est direct ou indirect.

Le transfert d'électrons se réalise par un circuit extérieur. Le transfert est donc indirect.

Exercice 58 : Une pile est réalisée en associant :

- Une plaque de nickel Ni(s) de masse $m = 25 \text{ g}$ plongeant dans 50,0 mL d'une solution sulfate de nickel telle que $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- Une plaque d'argent Ag(s) plongeant dans 50,0 mL d'une solution de nitrate d'argent telle que $[\text{Ag}^+] = [\text{Ni}^{2+}]$.

Lors du fonctionnement de la pile, les ions argent Ag^+ sont réduits.

Données : $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

Les ions argent (I) sont réduits, donc les électrons arrivent et sont captés par les ions argent (I) au niveau de l'électrode d'argent qui joue donc le rôle de la borne positive. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$

• L'électrode de nickel Ni (s) fournit les électrons au circuit extérieur, le nickel s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Ni} (\text{s}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$

• En combinant les deux équations des réactions électrochimiques, l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit : $\text{Ni} (\text{s}) + 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Ag} (\text{s})$

2. Déterminer la capacité électrique de la pile.

Les quantités initiales de réactifs sont : $n_i(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{25}{58,7} = 4,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$

et $n_i(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \times V = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Les ions argent (I) correspondent au réactif limitant car $\frac{n_i(\text{Ni})}{1} > \frac{n_i(\text{Ag}^+)}{2}$

D'après l'équation de la réaction électrochimique : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$, soit $n(\text{e}^-)_{\text{max}} = n_i(\text{Ag}^+)$
donc $Q_{\text{max}} = n(\text{e}^-)_{\text{max}} \times N_A \times e = n_i(\text{Ag}^+) \times N_A \times e = 4,8 \times 10^2 \text{ C}$.

Exercice 59 : La pile décrite dans l'exercice 58 est réalisée et fonctionne pendant 3,0 heures en débitant un courant d'intensité constante $I = 10 \text{ mA}$.

Données : $Q = I \times \Delta t$ (I l'intensité (en A), Q la quantité d'électricité débitée (en C) et Δt une durée (en s))
 $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

1. Déterminer la quantité d'électricité débitée par la pile pendant 3,0 heures.

$Q = I \times \Delta t = 10 \times 10^{-3} \times 3,0 \times 3600 \text{ s} = 108 \text{ C}$.

2. En déduire la variation de la masse de l'électrode de nickel et celle de la concentration en ion argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ pour cette durée.

• $n(\text{e}^-)_{\text{max}} = \frac{Q_{\text{max}}}{(N_A \times e)} = \frac{108}{(6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19})} = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol}$

• $n(\text{e}^-) = n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}$ d'où $n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}} = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

\Rightarrow variation de la concentration en ions Ag^+ : $\Delta[\text{Ag}^+] = \frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}}{V} = 2,24 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\Rightarrow n(\text{Ni})_{\text{consommés}} = \frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}}{2} = 5,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$

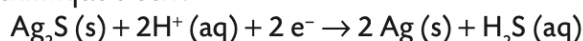
• variation de masse de l'électrode de nickel : $\Delta m = n(\text{Ni})_{\text{consommés}} \times M(\text{Ni}) = 0,033 \text{ g}$.

Préparation à l'ECE

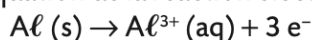
1. L'intensité du courant est positive. Sachant que la feuille d'aluminium est branchée à la borne COM de l'ampèremètre, le sens conventionnel du courant est donc dirigé de la cuillère vers la feuille d'aluminium. Le sens de circulation des électrons est inverse. La cuillère joue le rôle d'électrode positive car les électrons circulent de la borne négative vers la borne positive.

2. En l'absence de pont salin, tout se passe comme si un interrupteur ouvert était présent. Aucun courant ne pourrait donc circuler. L'intensité du courant serait donc nulle.

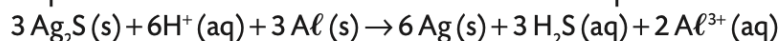
3. • La cuillère est la borne positive de la pile, les électrons arrivent et sont captés par $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ qui est réduit. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit :



• La feuille d'aluminium fournit les électrons au circuit extérieur, $\text{Al}(\text{s})$ s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit :



• En combinant les deux équations des réactions électrochimiques, l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit :

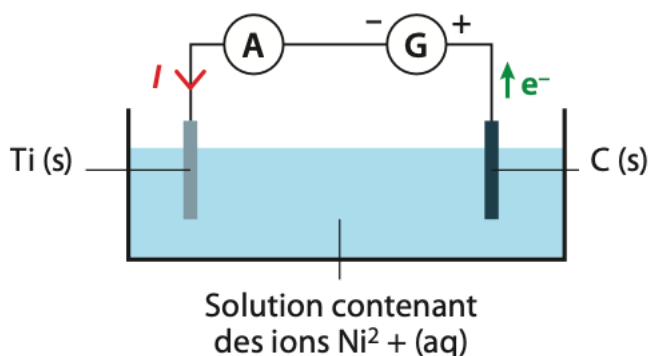


D'après l'équation de fonctionnement, il est donc envisageable d'éliminer le dépôt noir de sulfure d'argent et de redonner à l'objet un éclat argenté.

6. Lorsque l'on veut redonner de l'éclat à un objet argenté, il n'est pas nécessaire de réaliser un transfert indirect d'électrons, il suffit de mettre en contact les réactifs. Il suffit donc de placer l'objet à nettoyer entouré d'une feuille d'aluminium dans un récipient (saladier). On ajoute une solution de chlorure de sodium pour augmenter la conduction électrique. Un transfert direct d'électrons se réalise. L'expérience dure une dizaine de minutes.

Préparation à l'ECE

1.



2. Observations : dépôt métallique de $\text{Ni}(\text{s})$ à la cathode et dégagement gazeux de dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ à l'anode. La solution contenant les ions nickel (II) Ni^{2+} initialement verte se décolore peu à peu.

Exercices

Appliquer le cours

p. 182

3 Reconnaître la nature d'une transformation

• Système 1 : à l'état initial, on mélange des ions argent Ag^+ (aq) et du cuivre métallique Cu (s).

L'équation de la réaction s'écrit :



La constante d'équilibre est égale à $K_1 = 2,2 \times 10^{15}$.

Le quotient de réaction à l'état initial s'écrit :

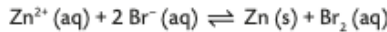
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times c^0}{[\text{Ag}^+]^2} = 0.$$

$Q_{r,i} < K_1$ donc la transformation évolue dans le sens direct de l'équation.

$K \gg 10^3$, la réaction est totale. Il est donc inutile de forcer le système avec une électrolyse.

• Système 2 : à l'état initial, on mélange des ions bromure Br^- (aq) et des ions zinc (II) Zn^{2+} (aq).

L'équation de la réaction s'écrit :



La constante d'équilibre est égale à $K_2 = 2,5 \times 10^{-52}$. Le quotient de réaction à l'état initial s'écrit :

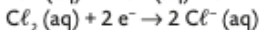
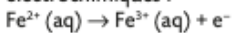
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}_2] \times (c^0)^2}{[\text{Br}^-]^2 \times [\text{Zn}^{2+}]} = 0.$$

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

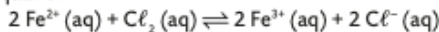
$K \gg 10^3$ donc la réaction est limitée, l'avancement sera faible. Pour obtenir une quantité notable de produits, il est nécessaire de forcer le système en réalisant une électrolyse.

4 Justifier une transformation forcée

1. D'après les observations, les ions fer (II) Fe^{2+} (aq) s'oxydent en ions fer (III) Fe^{3+} (aq) et le dichlore Cl_2 (aq) se réduit en ions chlorure Cl^- (aq). On peut donc écrire les équations des réactions électrochimiques :



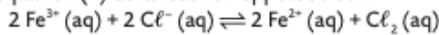
Soit l'équation :



La constante d'équilibre K_1 est égale à :

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

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



La constante d'équilibre K_2 s'exprime par :

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

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

$Q_{r,i} < K_2$ 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.

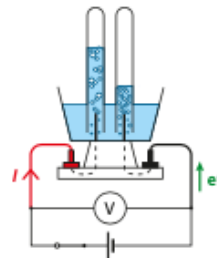
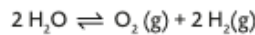
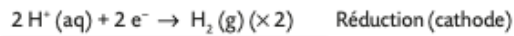
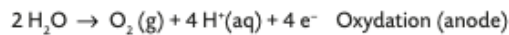
d. Pour obtenir une quantité notable de produits Fe^{2+} (aq) et Cl_2 (aq), il est nécessaire de forcer le système en réalisant une électrolyse.

5 Identifier la réaction électrochimique

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

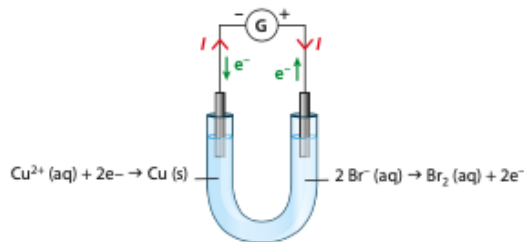
2. Les électrons arrivent sur l'électrode reliée à la borne - du générateur. Une espèce se réduit, cette électrode joue le rôle de cathode. Des électrons partent de l'électrode reliée à la borne + du générateur, une oxydation s'est donc produite, cette électrode joue le rôle d'anode.

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 H_2 (g) que de dioxygène O_2 (g). Ce résultat est cohérent avec le schéma où l'on observe un volume dégagé deux fois plus grand à la cathode.

6 Compléter un dispositif d'électrolyse



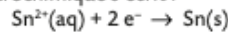
• L'électrode de gauche est siège d'une réduction. Des électrons doivent donc arriver sur cette électrode qui doit donc être reliée à la borne - du générateur.

• L'électrode de droite est le siège d'une oxydation. Des électrons partent de cette électrode qui doit donc être reliée à la borne + du générateur.

• Le sens de circulation des électrons est ainsi déterminé, le sens conventionnel du courant est inverse.

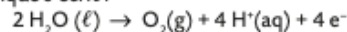
7 Déterminer une quantité de matière

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 O_2 (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,

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

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

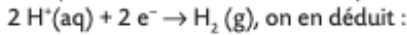
1. Le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ est le réducteur du couple $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$. Pour le former, il faut donc réaliser une réduction. L'électrode doit être une cathode et doit recevoir des électrons. Elle doit donc être branchée à la borne - du générateur.

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 :



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

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

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

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

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

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

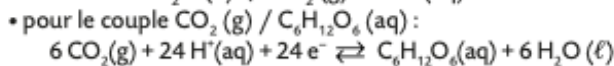
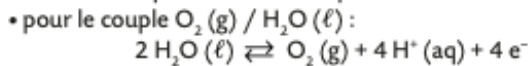
Application numérique :

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

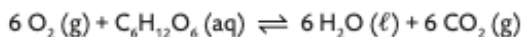
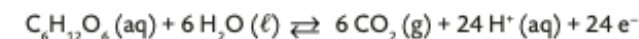
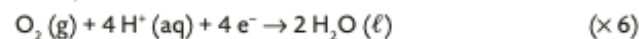
$$\Delta t = 3,6 \times 10^3 \text{ s}.$$

9 Déterminer un type de conversion

1. Les demi-équations électroniques s'écrivent :



2. L'équation de la réaction s'écrit :

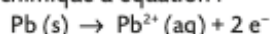


3.a. Si sans lumière, la photosynthèse n'a pas lieu, c'est que la lumière force le système à évoluer dans le sens de consommation du glucose. Elle apporte l'énergie nécessaire à la transformation.

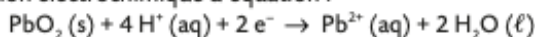
b. Lors de la photosynthèse, se produit une conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique.

10 Étudier le fonctionnement d'un accumulateur

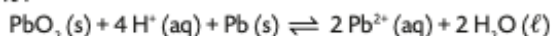
1.a. • À l'anode, se produit l'oxydation du plomb $\text{Pb}(\text{s})$ suivant la réaction électrochimique d'équation :



• À la cathode, le dioxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$ se réduit suivant la réaction électrochimique d'équation :

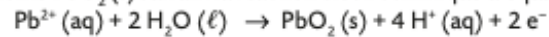


b. L'équation de fonctionnement de la pile s'obtient en combinant les deux équations des réactions électrochimiques. L'équation s'écrit :

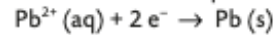


c. Lors de la décharge, de l'énergie chimique est convertie en énergie électrique.

2. • À l'anode, les ions plomb (II) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ s'oxydent en dioxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$ suivant la réaction électrochimique d'équation :



• À la cathode, les ions plomb (II) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ se réduisent en plomb $\text{Pb}(\text{s})$ suivant la réaction électrochimique d'équation :

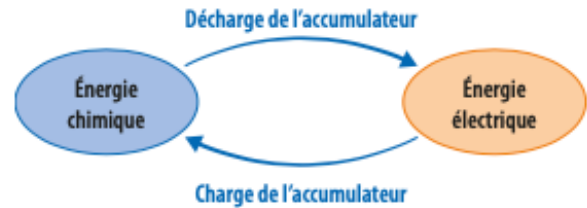


L'équation de fonctionnement est opposée à l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile :



• Lors de la décharge, l'énergie électrique est convertie en énergie chimique.

3. Ce dispositif présente l'intérêt de stocker de l'énergie.



Exercices

S'entraîner

p. 184

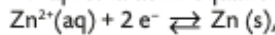
11 Connaître les critères de réussite

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 :



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 :

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

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

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

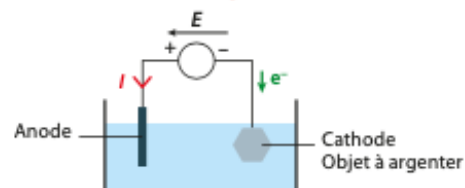
Application numérique :

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

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

12 Des couverts en métal argenté

1.



On branche plusieurs anodes sur le générateur à la borne + pour que le dépôt soit bien homogène de chaque côté de la pièce à recouvrir.

2. L'objet métallique à argenter joue le rôle de cathode, ce qui permet de réaliser un dépôt métallique sur la pièce à argenter.

3.a. Les électrons partent de l'anode, il y a donc oxydation de l'argent pour former des ions argent (I) Ag^+ (aq).

b. À l'anode, des ions Ag^+ (aq) sont produits. L'équation électrochimique s'écrit :



4. L'équation s'écrit :



Il s'agit d'une électrolyse à anode soluble car l'anode est consommée au fur et à mesure de la transformation.

5. On a : $Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$.

D'après l'équation de la réaction électrochimique, $\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$,

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

On obtient : $n(\text{Ag}) = \frac{I \times \Delta t}{F}$

soit $m(\text{Ag}) = n(\text{Ag}) \times M(\text{Ag}) = \frac{I \times \Delta t \times M(\text{Ag})}{F}$.

6. On a : $m(\text{Ag}) = \rho(\text{Ag}) \times V = \rho(\text{Ag}) \times S \times e$ avec e , l'épaisseur du dépôt.

Soit $e = \frac{I \times \Delta t \times M(\text{Ag})}{F \times \rho(\text{Ag}) \times S}$

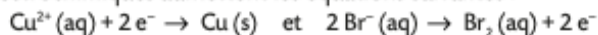
$$e = \frac{0,70 \text{ A} \times 30 \times 60 \text{ s} \times 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 70 \text{ cm}^2}$$

$$e = 2,0 \times 10^{-3} \text{ cm} = 20 \text{ } \mu\text{m}.$$

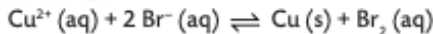
Le poinçon à appliquer comporte le chiffre 11.

13 Électrolyse et quotient de réaction

1. Les ions cuivre (II) Cu^{2+} (aq) se réduisent en cuivre $\text{Cu}(s)$ et les ions bromure Br^- (aq) s'oxydent en dibrome Br_2 (aq). Les réactions électrochimiques admettent les équations suivantes :



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 :

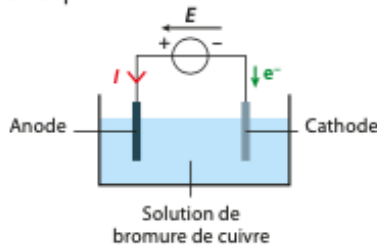
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}_2]_i \times (c^\ominus)^2}{[\text{Cu}^{2+}]_i \times [\text{Br}^-]_i^2} = 0,$$

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

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

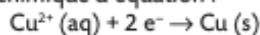
b. En revanche, la valeur très faible de K laisse envisager un avancement extrêmement limité. L'état d'équilibre, sans apport d'énergie, diffère très peu de l'état initial. Il est donc nécessaire de réaliser une électrolyse.

3.a. Schéma du dispositif :

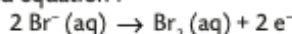


b. L'électrode reliée à la borne - reçoit des électrons. Cette électrode est donc le siège d'une réduction : il s'agit d'une cathode. L'électrode reliée à la borne + libère des électrons, une oxydation s'y produit : l'électrode joue le rôle d'anode. Le sens conventionnel du courant est opposé au sens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

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



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

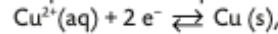


4.a. • Expression de la charge totale Q circulant :

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

• Le mélange initial est stœchiométrique.

D'après la demi-équation électronique :



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

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

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

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		$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{Br}_2(aq)$			
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 $[\text{Cu}^{2+}]_f = 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

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

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

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

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

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

14 Résolution de problème

Des récifs coralliens artificiels

1^{re} étape : Bien comprendre la question posée

1. Le carbonate de calcium CaCO_3 (s) provient d'une réaction entre les ions calcium Ca^{2+} (aq), le dioxyde de carbone dissous CO_2 , H_2O (aq) et les ions hydroxyde HO^- (aq).

2. Les ions calcium Ca^{2+} (aq) et le dioxyde de carbone dissous sont présents dans le système. Les ions hydroxyde HO^- (aq) sont formés par la réaction d'électrolyse.

2^e étape : Lire et comprendre les documents

1. Les ions hydroxyde HO^- (aq) sont formés à la cathode : $n(\text{HO}^-) = n(e^-)$.

2. L'intensité du courant dans le circuit est égale à 10 A.

3. Le volume V du dépôt peut s'exprimer à l'aide de la surface S de la structure métallique et de l'épaisseur de la couche du dépôt.

4. L'équation :

$\text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(aq) + 2\text{HO}^-(aq) \rightarrow \text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$ permet de relier la quantité $n(\text{HO}^-)$ d'ions hydroxyde HO^- (aq) produit par électrolyse et la quantité $n(\text{CaCO}_3)$ de carbonate de calcium CaCO_3 (s) :

$$\frac{n(\text{HO}^-)}{2} = n(\text{CaCO}_3).$$

3^e étape : Dégager la problématique

Déterminer la quantité d'hydroxyde HO^- (aq) nécessaire au dépôt et en déduire la durée de l'électrolyse.

4^e étape : Construire la réponse

- Écrire la relation entre la quantité $n(\text{CaCO}_3)$ de carbonate de calcium et la quantité $n(\text{HO}^-)$ d'ions hydroxyde HO^- (aq).
- Exploiter la réaction électrochimique pour écrire la relation entre la quantité $n(\text{HO}^-)$ et la quantité d'électrons ayant circulé pendant l'électrolyse.
- Exprimer la charge totale Q .
- En déduire la durée Δt de l'électrolyse.

5^e étape : Rédiger la réponse en trois paragraphes

• **Présenter le contexte et introduire la problématique.**
L'une des conséquences de l'acidification des océans est l'altération des coraux constitués majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 (s). La croissance des coraux est extrêmement lente. Le procédé Biorock permet d'augmenter la vitesse de renouvellement des coraux. Quelle durée de fonctionnement du procédé permet de produire autant de carbonate de calcium CaCO_3 (s) que la croissance annuelle du corail ?

• Mettre en forme la réponse.

Le carbonate de calcium CaCO_3 (s) déposé durant la durée d'électrolyse est formé par la réaction acido-basique donnée. D'après la stœchiométrie de cette réaction :

$$\frac{n(\text{HO}^-)}{2} = n(\text{CaCO}_3).$$

En revanche, les ions hydroxyde HO^- (aq) sont issus de la réaction électrochimique ayant lieu à la cathode. La relation suivante s'en déduit :

$$\frac{n(e^-)}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)}{1}, \text{ soit } n(e^-) = n(\text{HO}^-) = 2 \times n(\text{CaCO}_3)$$

Expression de la charge totale Q circulant :

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

$$\text{donc } I \times \Delta t = 2 \times n(\text{CaCO}_3) \times F$$

Expression de la quantité de carbonate de calcium $n(\text{CaCO}_3)$:

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{\rho(\text{CaCO}_3) \times V}{M(\text{CaCO}_3)}$$

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{\rho(\text{CaCO}_3) \times S \times \text{épaisseur}}{M(\text{CaCO}_3)}$$

$$\text{donc } I \times \Delta t = \frac{2 \times F \times \rho(\text{CaCO}_3) \times S \times \text{épaisseur}}{M(\text{CaCO}_3)}$$

$$\text{d'où } \Delta t = \frac{2 \times F \times \rho(\text{CaCO}_3) \times S \times \text{épaisseur}}{M(\text{CaCO}_3) \times I}$$

Application numérique :

$$\Delta t = \frac{2 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 4 \text{ m}^2 \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}}{100 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10 \text{ A}}$$

$$\Delta t = 4,5 \times 10^6 \text{ s} \approx 52 \text{ jours}$$

- Conclure et introduire, quand c'est possible, une part d'esprit critique.

Le procédé Biorock permet une croissance 7 fois plus rapide que la croissance naturelle. C'est peut-être une perspective intéressante pour lutter contre l'altération des coraux.

15 À chacun son rythme

Nickelage d'une pièce métallique

1. $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$

2. Expression de la quantité de matière de nickel $\text{Ni}(s)$ se déposant :

$$n(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{\rho(\text{Ni}) \times V}{M(\text{Ni})} = \frac{\rho(\text{Ni}) \times S \times \text{épaisseur}}{M(\text{Ni})}$$

3. • Expression de la charge totale circulant :

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

• D'après la réaction électrochimique, $\frac{n(e^-)}{2} = n(\text{Ni})$

$$\Rightarrow I \times \Delta t = 2 \times n(\text{Ni}) \times F$$

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

4. $E = U \times I \times \Delta t = \frac{2 \times U \times I \times \rho(\text{Ni}) \times S \times \text{épaisseur} \times F}{I \times M(\text{Ni})}$

$$E = \frac{2 \times U \times \rho(\text{Ni}) \times S \times \text{épaisseur} \times F}{M(\text{Ni})}$$

Application numérique :

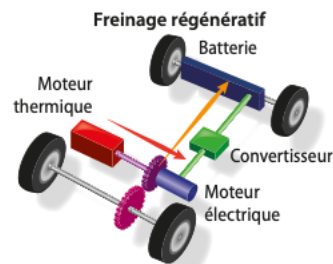
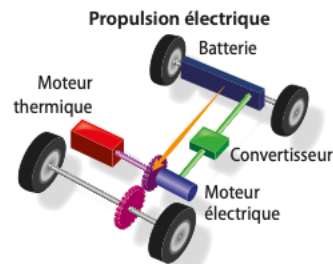
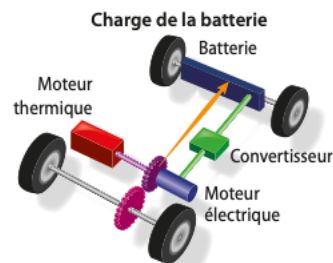
$$E = \frac{2 \times 3 \text{ V} \times 8,9 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-2} \times 40 \times 10^{-6} \times 96\,500}{58,7 \times 10^{-3}}$$

$$E = 3,5 \times 10^5 \text{ J.}$$

16 **Rôle d'une batterie Lithium-ion**

1.a. La batterie fournit de l'énergie électrique et assiste le moteur thermique. On parle donc d'assistance électrique.

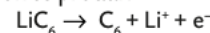
b.



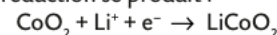
2. Une voiture hybride consomme moins de carburant qu'une voiture à moteur thermique car le moteur thermique n'est pas sollicité en permanence.

3.a. Les réactions électrochimiques s'écrivent :

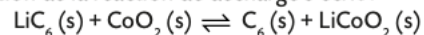
• à l'anode, l'oxydation se produit :



• à la cathode, la réduction se produit :



b. L'équation de la réaction de décharge s'écrit :



4. La réaction de la charge est la réaction opposée soit :

$$C_6(s) + LiCoO_2(s) \rightleftharpoons LiC_6(s) + CoO_2(s)$$
5. Un véhicule hybride permet une économie de consommation de carburant et a une empreinte environnementale plus favorable

(moins de dégagement de gaz à effet de serre). Cependant, pour fabriquer les batteries, des métaux rares sont utilisés. Ces ressources risquent de s'épuiser. Un problème de retraitement se pose également.

Vers le Bac

Préparation à l'écrit

17. Obtention de lithium et de dichlore par électrolyse

1. ① : Li^+ ; ② : Li ; ③ : Cl^- ; ④ : Cl_2 ; ⑤ : cathode ; ⑥ : anode
 2. $Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$
 D'après la demi-équation redox : $Li(s) \rightarrow Li^+(aq) + e^-$
 on déduit : $n(e^-) = n(Li)$.

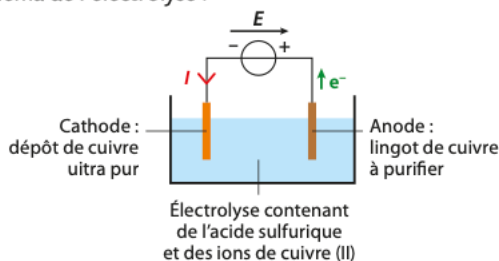
$$I \times \Delta t = n(Li) \times F = \frac{m(Li) \times F}{M(Li)} \text{ or } I = j \times S.$$

$$\text{Donc } j \times S \times \Delta t = \frac{m(Li) \times F}{M(Li)} \text{ soit } S = \frac{m(Li) \times F}{j \times M(Li) \times \Delta t}.$$

On obtient $6,3 \text{ m}^2 \leq S \leq 7,3 \text{ m}^2$.

18. Obtention de cuivre très pur par électrolyse

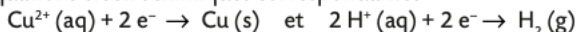
1. Schéma de l'électrolyse :



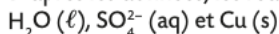
2. Sens du courant : de la borne + à la borne - en dehors des bornes du générateur ; sens de déplacement des électrons : sens opposé à celui du courant.

3. D'après les données, les oxydants présents sont : $Cu^{2+}(aq)$; $H^+(aq)$.

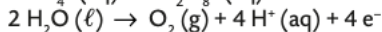
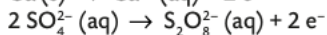
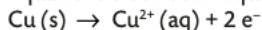
Équations électrochimiques correspondantes :



D'après les données, les réducteurs présents sont :

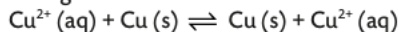


Équations électrochimiques correspondantes :



4. Il est précisé dans l'énoncé qu'on n'observe pas de dégagement gazeux et que les ions sulfate $SO_4^{2-}(aq)$ sont électro-inactifs. Les seules réactions électrochimiques possibles sont donc celles qui font intervenir le couple $(Cu^{2+}(aq) / Cu(s))$.

Ainsi, la réaction globale est :



5. L'anode constituée de cuivre impur est le siège d'une oxydation. Le cuivre métallique forme des ions $Cu^{2+}(aq)$ sous l'effet du passage du courant. Les autres impuretés sont également solubilisées.

La faible tension appliquée ne permet pas de réduire une autre espèce que les ions $Cu^{2+}(aq)$ qui sont réduits et se déposent à la cathode.

On parle d'électrolyse à anode soluble car l'anode constitue ici le générateur de cuivre. Les anodes doivent être remplacées toutes les 3 à 4 semaines.

Le cuivre impur est ainsi purifié par électrolyse : c'est l'électroraffinage.

6. On exprime la charge de deux façons : $Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$. D'après l'équation électrochimique, on déduit que :

$$n(Cu) = \frac{n(e^-)}{2}.$$

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

$$\text{Ainsi } \Delta t = \frac{2 \times m(Cu) \times F}{I \times M(Cu)} \text{ avec une masse de } 280 \text{ kg et } I = 350 \text{ A.}$$

Application numérique :

$$\Delta t = 2,4 \times 10^6 \text{ s} = 6,8 \times 10^2 \text{ h} = 28 \text{ jours,}$$

soient 4 semaines comme indiqué dans l'énoncé.

On retrouve bien la durée d'électrolyse proposée.

7. On utilise la relation fournie pour l'énergie électrique (attention aux unités !)

$$E = U \times I \times \Delta t \text{ avec } U = 0,30 \text{ V ; } \Delta t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s.}$$

On cherche l'intensité telle que $m = 1,0$ tonne, soit $1,0 \times 10^6 \text{ g}$.

$$\text{On applique la relation } I = \frac{2 \times m(Cu) \times F}{\Delta t \times M(Cu)} \text{ obtenue d'après la}$$

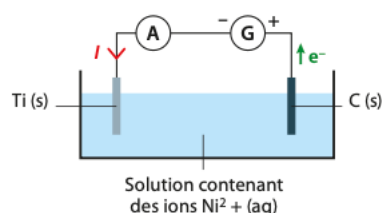
question précédente.

On obtient $I = 844 \text{ kA}$ (en prenant une durée de 1 h soit 3600 s, car l'unité de l'énergie est le kWh).

On obtient $E = 253 \text{ kWh}$, ce qui est incohérent avec l'énoncé.

Préparation à l'ECE

- 1.



2. Observations : dépôt métallique de $Ni(s)$ à la cathode et dégagement gazeux de dioxygène $O_2(g)$ à l'anode. La solution contenant les ions nickel (II) Ni^{2+} initialement verte se décolore peu à peu.