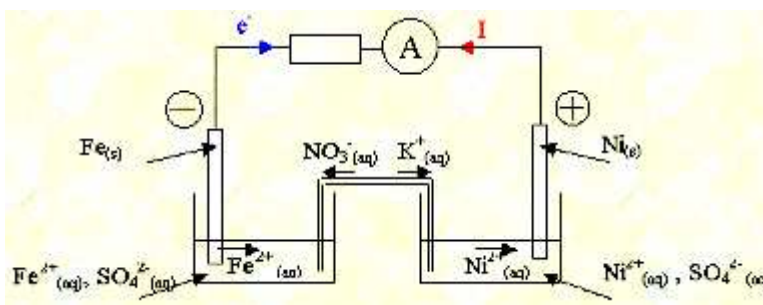


Correction des exercices du chapitre 10

Exercice n°21 p 207 :

a. Schématisation de la pile :



b. Les électrons vont de l'électrode de Fer à celle de Nickel (ils "fuient" le - pour aller vers le +).

c. C'est donc le fer qui libère les électrons.

d. A l'électrode de Nickel, ce sont les ions Ni^{2+} qui captent les électrons libérés.

e. Une solution ionique conduit le courant par double migrations de ces ions. Cela permet de fermer le circuit électrique (par l'intermédiaire du pont salin).

Exercice n°23 p 207 :

a. Couples : $Ag^+_{(aq)} / Ag_{(s)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$

b. $Ag^+_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}_{(aq)}$

c. Il faut que l'on calcule la valeur du quotient de réaction dans l'état initial :

$$Q_{r,i} = \frac{[Fe^{3+}_{(aq)}]_i}{[Ag^+_{(aq)}]_i \times [Fe^{2+}_{(aq)}]_i} = \frac{0.10}{0.20^2} = 2.5 < K = 3.2$$

La transformation se produit donc dans le sens direct.

d. On recalcule alors le $Q_{r,i}$: $Q_{r,i} = \frac{[Fe^{3+}_{(aq)}]_i}{[Ag^+_{(aq)}]_i \times [Fe^{2+}_{(aq)}]_i} = \frac{0.20}{0.10 \times 0.20} = 10 > K = 3.2$

La transformation se produit dans le sens inverse.

Les électrons vont donc circuler de l'électrode d'argent à celle de platine qui est plongée dans les solutions d'ions fer.

Exercice n°15 p 222 :

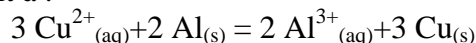
a. Lorsque la pile débite, on a les demi-équations électroniques :

Si la concentration des ions cuivre diminue c'est qu'il se produit : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$

On a alors sur l'autre électrode : $Al_{(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3 e^-$

b. Le pôle positif de la pile est celui qui reçoit les électrons, il s'agit donc de l'électrode de cuivre.

c. Pour cela nous devons faire en sorte que dans les deux demi-équations il s'échange le même nombre d'électrons. Il faut donc multiplier la demi-équation concernant le cuivre par 3 et celle concernant l'aluminium par 2. Cela conduit à :



d. On nous demande de dresser le tableau d'avancement de la transformation, en se contentant des deux premières lignes uniquement :

Equation de la réaction		$3 Cu^{2+}_{(aq)} + 2 Al_{(s)} = 2 Al^{3+}_{(aq)} + 3 Cu_{(s)}$			
Etat du système	Avancement				
Etat initial	0	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$
En cours de transformation	x	$5.0 \cdot 10^{-5} - 3x$	$5.6 \cdot 10^{-2} - 2x$	$5.0 \cdot 10^{-5} + 2x$	$2.4 \cdot 10^{-2} + 3x$

Calcul des quantités de matières :

$$n(Cu^{2+}) = c \times V = 1.0 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = n(Al^{3+})$$

$$n(Cu) = \frac{m(Cu)}{M(Cu)} = \frac{1.5}{63.5} = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(Al) = \frac{m(Al)}{M(Al)} = \frac{1.5}{27.0} = 5.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



e. Pour cette question, il faut considérer le nombre de moles d'électrons échangés :

Dans la réaction globale, lorsque 3 moles d'ions cuivre se transforment en 3 atomes de cuivre, les deux demi-piles échangent 6 électrons. Donc pour 3x moles d'ions cuivre qui se transforment en 3x moles d'atomes de cuivre, le système échange 6x moles d'électrons.

$$\text{Ainsi } Q = I \times \Delta t = n \times F = 6 \times x \times F$$

$$f. \text{ A un instant donné la concentration en ions aluminium s'écrit : } [Al^{3+}] = \frac{n(t)}{V} = \frac{5.0 \cdot 10^{-5} + 2x}{50 \cdot 10^{-3}}$$

Comme $x = \frac{Q}{6 \times F} = \frac{I \times \Delta t}{6 \times F}$ on a directement la relation en $[Al^{3+}]$, I et Δt :

$$[Al^{3+}] = \frac{5.0 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 10^{-3}} + \frac{2}{50 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1}{6 \times 96500} \times I \times \Delta t \quad \text{d'où} \quad [Al^{3+}] = 1.0 \cdot 10^{-3} + 6.9 \cdot 10^{-5} \times I \times \Delta t$$

Exercice n°25 p 224 :

- Pour la demi-pile A on écrit : $Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$ (électrode de Fer)
- Pour la demi-pile B : $Fe^{3+}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}_{(aq)}$ (électrode de platine)
- Si l'électrode de platine constitue le pôle positif de la pile, c'est elle qui reçoit les électrons, on a donc l'ion fer III qui capte un électron pour devenir l'ion fer II. Cet électron est fourni par l'oxydation de l'électrode de fer. L'équation de la réaction quand la pile débite est :
 $2 Fe^{3+}_{(aq)} + Fe_{(s)} = 3 Fe^{2+}_{(aq)}$ (même nombre d'électrons échangés dans les deux demi-équations)

Calculons le quotient de réaction dans l'état initial :

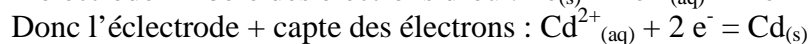
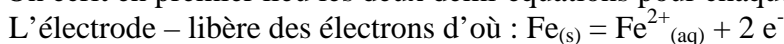
$$Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}_{(aq)}]^3}{[Fe^{3+}_{(aq)}]^2} = \frac{(1.0 \cdot 10^{-2})^3}{(1.0 \cdot 10^{-6})^2} = 10^6$$

Pour que cette réaction corresponde bien au sens d'évolution direct observé, il faut que la constante d'équilibre de cette réaction soit supérieure à $Q_{r,i}$ soit 10^6 .

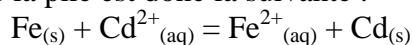
- (d. Il se produit la réaction ci-dessus, on aurait donc une réaction chimique spontanée qui viendrait perturber le fonctionnement normal de la demi-pile B.)

Exercice n°27 p 224 :

- On écrit en premier lieu les deux demi-équations pour chaque demi-pile :



La réaction de fonctionnement de la pile est donc la suivante :



- Tableau d'avancement :

Equation de la réaction		$Fe_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + Cd_{(s)}$			
Etat du système	Avancement				
Etat initial	0	n(Fe)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	n(Cd)
Etat final	x_f	$n(Fe) - x_f$	$1.0 \cdot 10^{-3} - x_f$	$1.0 \cdot 10^{-3} + x_f$	$n(Cd) + x_f$

Quantités de matières des ions = $c \times V = 0.10 \times 10 \cdot 10^{-3} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol

- On calcule le quotient de réaction dans l'état final ($x_f = 0.91 \cdot 10^{-3}$) :

$$Q_{r,f} = \frac{[Fe^{2+}_{(aq)}]}{[Cd^{2+}_{(aq)}]} = \frac{(1.0 \cdot 10^{-3} + x_f) / V}{(1.0 \cdot 10^{-3} - x_f) / V} = \frac{1.0 \cdot 10^{-3} + 0.91 \cdot 10^{-3}}{1.0 \cdot 10^{-3} - 0.91 \cdot 10^{-3}} = 21.2 = K ; \text{ on est bien à l'équilibre.}$$

- Pour une mole de fer oxydé, on a deux moles d'électrons échangés ; donc pour x_f moles de fer oxydé, on a 2 x_f moles d'électrons échangés :

$$\text{D'où } Q = n \times F = 2 \times x_f \times F = 2 \times 0.91 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 1.8 \cdot 10^2 \text{ A.s}$$