

Corrections Exercices réactions forcées

28 a. Le dépôt métallique rouge est du cuivre solide.
 b. Électrode reliée au pôle – : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$
 Électrode reliée au pôle + :

$$2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$$

 c. $2\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$

32 a. Il y a oxydation à l'anode :
 $2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$
 b. Sur le schéma, les électrons arrivent à la cathode (pôle – du générateur, où il y a dégagement de H_2) et repartent de l'anode (pôle + du générateur, où il y a dégagement de dichlore), le sens du courant est le sens imposé par le générateur, opposé du sens de déplacement des électrons.
 c. $2\text{Cl}_2 + 4\text{HO}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + 2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

36 1. a. À la cathode (borne –), on capte les électrons, c'est une réaction de réduction :
 $\text{PbO}_2_{(\text{s})} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$
 À l'anode (borne +), il y a libération d'électrons donc oxydation : $\text{Pb}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$
 b. On en déduit, lors de la décharge :
 $2\text{Pb}_{(\text{s})} + \text{PbO}_2_{(\text{s})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

Le quotient de réaction a pour expression $Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{c^0}\right)^3}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^0}\right)^4}$.

Il est égal à la constante d'équilibre lorsque la pile s'arrête.

2. a. Il faut réaliser une électrolyse fournissant un courant qui circule en sens inverse du fonctionnement en générateur.

b. C'est la réaction inverse :
 $3\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons 2\text{Pb}_{(\text{s})} + \text{PbO}_2_{(\text{s})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$

c. Pour recharger l'accumulateur, il faut restituer la charge perdue lors de la décharge soit $Q = 400 \text{ kC}$.

d. $n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{F} = 2n_{\text{Pb}} = 2 \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}}$
 donc $m_{\text{Pb}} = \frac{QM_{\text{Pb}}}{2F} = \frac{400 \times 10^3 \times 207,2}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 430 \text{ g}$

40 a. $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$
 b. $3\text{C}_{(\text{s})} + 6\text{O}^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 3\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{Al}_{(\text{s})}$
 c. D'après la relation donnée :
 $I = 0,80 \times 4500 = 3,6 \times 10^3 \text{ A}$ pour une paire d'électrode donc, au total, $I_{20} = 20I = 7,2 \times 10^4 \text{ A}$.

La demi-équation de formation de l'aluminium donne :
 $n_{\text{e}^-} = 3n_{\text{Al}} = \frac{3m}{M_{\text{Al}}}$.
 De plus :
 $Q = n_{\text{e}^-}F = \frac{3mF}{M_{\text{Al}}} \quad \text{et} \quad Q = I \times \Delta t = n_{\text{e}^-}F = 3n_{\text{Al}}Q_m = 3\frac{m}{M}Q_m$
 donc $\Delta t = \frac{3 \times Q_m \times \frac{m}{M}}{I_{20}} = \frac{3 \times 9,65 \times 10^4 \times \frac{1,0 \times 10^6}{27,0}}{7,2 \times 10^4}$
 $\Delta t = 1,49 \times 10^5 \text{ s} = 41,4 \text{ h}$

Echauffements

- 1** a. $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2_{(\text{g})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$
 $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2_{(\text{g})}$
 b. L'oxydation est une perte d'électrons donc $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^-$.
 c. Na perd un électron pour donner Na^+ donc Na est le réducteur et H_2O l'oxydant.
 $\text{Na}_{(\text{s})} = \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$ et $2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2_{(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

- 2** a. Les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qui se dismutent appartiennent à deux couples. Ils peuvent être oxydant ou réducteur et ils s'associent soit avec S soit avec $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
 b. $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$ donc $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ oxydant et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ réducteur dans le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + 6 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^- = 2 \text{S}_{(\text{s})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ donc S est l'oxydant et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ le réducteur du couple $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$.
 c. On multiplie la première demi-équation par 2 pour équilibrer les électrons, il y a donc $z=4$ électrons échangés.

- 3** a. La borne en cuivre est le pôle + relié à la borne V, la plaque de zinc est le pôle - relié à COM.
 b. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$
 c. Cu^{2+} est un oxydant donc il est réduit en métal Cu.
 d. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

- 4** Le pôle + est la lame d'argent Ag car l'ion argent est réduit ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$), le pôle - est la lame de cuivre car le cuivre est oxydé ($\text{Cu} = \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$). Un pont salin relie les deux demi-piles.

- 5** a. $\text{Cu}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^+_{(\text{aq})} = \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{e}^-$
 donc : $2 \text{Cu}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$
 b. La constante d'équilibre est égale au quotient de réaction à l'équilibre :

$$K = \frac{\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{c^0}}{\left(\frac{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} c^0}{[\text{Cu}^+]_{\text{éq}}^2} = \frac{2,00 \times 10^{-3}}{(4,47 \times 10^{-5})^2} = 1,0 \times 10^6$$

- 6** a. $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 8 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
 et $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2_{(\text{aq})} = 2 \text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$

b.							
Av.	Quantité de matière...	...de MnO_4^-	...de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$...de H^+	...de Mn^{2+}	...de CO_2	...de H_2O
0	...apportée à l'état initial	$2,4 \times 10^{-3}$ mol	$7,2 \times 10^{-3}$ mol	excès	0	0	excès
x	...en cours de réaction	$2,4 \times 10^{-3} - 2x$	$7,2 \times 10^{-3} - 5x$	excès	$2x$	$10x$	excès
x_f	...présente à l'état final	$2,4 \times 10^{-3} - 2x_f$	$7,2 \times 10^{-3} - 5x_f$	excès	$2x_f$	$10x_f$	excès

- c. On résout $2,4 \times 10^{-3} - 2x_f = 0$ soit $x_f = 1,2 \times 10^{-3}$ mol
 et $7,2 \times 10^{-3} - 5x_f = 0$ soit $x_f = 1,45 \times 10^{-3}$ mol.
 On retient le plus petit résultat $x_f = x_{\max} = 1,2 \times 10^{-3}$ mol.

- d. On équilibre l'équation en multipliant la première demi-équation par 2 et la seconde par 5, il y a donc 10 électrons échangés dans l'équation et une quantité de matière $n_e^- = 10x_f = 1,2 \times 10^{-2}$ mol.

- 7** À l'état initial, $Q_{i,i} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_i^0}{[\text{Ag}^+]^2}$. Si on mélange 25 mL de chaque solution à 0,15 mol·L⁻¹, chaque concentration est divisée par 2 et alors $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0,075 \text{ mol·L}^{-1}$ donc $Q_{i,i} = \frac{0,075}{0,075^2} = 13$.

- b. $Q_{i,i} < K$ donc la réaction évolue dans le sens direct.

- c. À l'état initial : $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Pb}^{2+}} = 0,15 \times 25 \times 10^{-3} = 3,75 \times 10^{-3}$ mol et $n_{\text{Pb}} = \frac{0,15}{207,2} = 0,72 \times 10^{-3}$ mol et $n_{\text{Ag}} = \frac{0,25}{107,9} = 2,32 \times 10^{-3}$ mol.

On construit le tableau d'avancement :

		$2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{l})} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	2e^-
Av.	Quantité de matière...	...de Ag^+	...de Pb
0	...apportée à l'état initial	$3,75 \times 10^{-3}$ mol	$0,72 \times 10^{-3}$ mol
x	...en cours de réaction	$3,75 \times 10^{-3} - 2x$	$0,72 \times 10^{-3} - x$
x_f	...présente à l'état final	$3,75 \times 10^{-3} - 2x_f$	$0,72 \times 10^{-3} - x_f$

On résout $3,75 \times 10^{-3} - 2x_f = 0$ soit $x_f = 1,88 \times 10^{-3}$ mol

et $0,72 \times 10^{-3} - x_f = 0$ soit $x_f = 0,72 \times 10^{-3}$ mol.

On retient le plus petit résultat : $x_f = x_{\max} = 0,72 \times 10^{-3}$ mol. Le nombre d'électrons échangés vaut donc $n_e^- = 2x_f = 1,44 \times 10^{-3}$ mol.