

## Corrections Exercices réactions forcées

- 28** a. Le dépôt métallique rouge est du cuivre solide.  
 b. Électrode reliée au pôle - :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$   
 Électrode reliée au pôle + :  
 $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$   
 c.  $2\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$

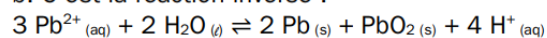
- 32** a. Il y a oxydation à l'anode :  
 $2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$   
 b. Sur le schéma, les électrons arrivent à la cathode (pôle - du générateur, où il y a dégagement de  $\text{H}_2$ ) et repartent de l'anode (pôle + du générateur, où il y a dégagement 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 :  
 $\text{PbO}_{2(\text{s})} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^{+}_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$   
 À l'anode (borne +), il y a libération d'électrons donc oxydation :  $\text{Pb}_{(\text{s})} = \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$   
 b. On en déduit, lors de la décharge :  
 $2\text{Pb}_{(\text{s})} + \text{PbO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$   
 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 :



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

$$\text{d. } n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{F} = 2n_{\text{Pb}} = 2 \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}}$$

$$\text{donc } m_{\text{Pb}} = \frac{QM_{\text{Pb}}}{2F} = \frac{400 \times 10^3 \times 207,2}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 430 \text{ g}$$

- 40** a.  $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- = \text{Al}_{(\text{s})}$   
 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 :  
 $I = 0,80 \times 4\,500 = 3,6 \times 10^3 \text{ A}$  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 :

$$Q = n_{\text{e}^-}F = \frac{3mF}{M_{\text{Al}}} \quad \text{et} \quad Q = I \times \Delta t = n_{\text{e}^-}F = 3n_{\text{Al}}Q_m = 3\frac{m}{M}Q_m$$

$$\text{donc } \Delta t = \frac{3 \times Q_m \times \frac{m}{M}}{I_{20}} = \frac{3 \times 9,65 \times 10^4 \times \frac{1,0 \times 10^6}{27,0}}{7,2 \times 10^4}$$

$$\Delta t = 1,49 \times 10^5 \text{ s} = 41,4 \text{ h}$$

## 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  $\text{Na}^+$  donc Na est le réducteur et  $\text{H}_2\text{O}$  l'oxydant.  
 $\text{Na}_{(\text{s})} = \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$  et  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

- 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  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .  
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- = 2\text{S}_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  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.  $\text{Cu}^{2+}$  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 :

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

- 6 a.  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})} + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$   
 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.

$2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$								$10\text{e}^-$
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{MnO}_4^-$	...de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	...de $\text{H}^+$	...de $\text{Mn}^{2+}$	...de $\text{CO}_2$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...d'e $^-$
0	...apportée à l'état initial	$2,4 \times 10^{-3}$ mol	$7,2 \times 10^{-3}$ mol	excès	0	0	excès	0
x	...en cours de réaction	$-2x$	$-5x$	excès	$2x$	$10x$	excès	$10x$
$x_f$	...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	$10x_f$

- 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  $x_f = 1,44 \times 10^{-3}$  mol.

On retient le plus petit résultat  $x_f = x_{\text{max}} = 1,2 \times 10^{-3}$  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  $n_{\text{e}^-} = 10x_f = 1,2 \times 10^{-2}$  mol.

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

- b.  $Q_{\text{el}} < K$  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 :

$2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$						
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{Ag}^+$	...de Pb	...de Ag	...de $\text{Pb}^{2+}$	...d'e $^-$
0	...apportée à l'état initial	$3,75 \times 10^{-3}$ mol	$0,72 \times 10^{-3}$ mol	$2,32 \times 10^{-3}$ mol	$3,75 \times 10^{-3}$ mol	0
x	...en cours de réaction	$-2x$	$-x$	$+2x$	$+x$	$2x$
$x_f$	...présente à l'état final	$3,75 \times 10^{-3} - 2x_f$	$0,72 \times 10^{-3} - x_f$	$2,32 \times 10^{-3} + 2x_f$	$3,75 \times 10^{-3} + x_f$	$2x_f$

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 :  $x_f = x_{\text{max}} = 0,72 \times 10^{-3}$  mol. Le nombre d'électrons échangés vaut donc  $n_{\text{e}^-} = 2x_f = 1,44 \times 10^{-3}$  mol.