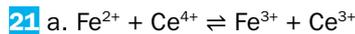


Exercices du chapitre 14 - correction



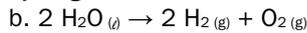
b. $Q_r = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i [\text{Ce}^{3+}]_j}{[\text{Fe}^{2+}]_i [\text{Ce}^{4+}]_j} = 0$ car il n'y a pas de produits.

c. $Q_r < K$ donc le sens d'évolution spontanée est le sens direct : il se forme des ions fer (III) et des ions Ce (III).

d. L'électrolyse permet de forcer la réaction dans le sens inverse.

Exercice 22 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

23 a. Les espèces présentes sont l'eau, les ions hydrogène et les ions sulfate.



c. Les ions H^+ subissent une réduction, alors que l'eau subit une oxydation. Les ions sulfate sont chimiquement inertes.

Exercice 24 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

25 a. $I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{3,5 \times 10^4}{1,5 \times 3600} = 6,5 \text{ A}$

b. On a $n_{e^-} = \frac{Q}{F} = \frac{3,5 \times 10^4}{9,65 \times 10^4} = 0,36 \text{ mol}$

D'après la demi-équation de réduction de l'ion Pb^{2+} :

$n_{\text{Pb}} = \frac{n_{e^-}}{2} = 0,18 \text{ mol}$

donc $m_{\text{Pb}} = n_{\text{Pb}} M_{\text{Pb}} = 0,18 \times 207,2 = 37 \text{ g}$.

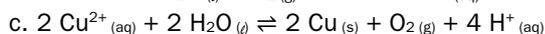
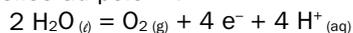
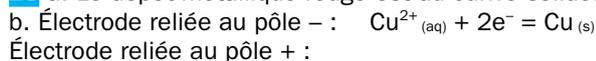
Le plomb se dépose sur la cathode.

Exercice 26 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

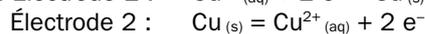
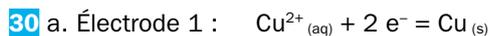
27 La réaction de charge est la réaction inverse de celle donnée à l'exercice 26.

On a $\Delta t_c = \frac{Q}{I_c} = \frac{3,46 \times 10^3}{100 \times 10^{-3}} = 34,6 \times 10^3 \text{ s} = 9,6 \text{ h}$

28 a. Le dépôt métallique rouge est du cuivre solide.



29 Il faut utiliser un générateur de courant continu pour avoir un mouvement de porteur de charges toujours dans le même sens.



b. $Q = I \times \Delta t = 0,311 \times 30 \times 60 = 5,60 \times 10^2 \text{ C}$

c. $n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M_{\text{Cu}}} = \frac{0,185}{63,5} = 2,91 \times 10^{-3} \text{ mol}$

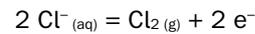
et $n_{e^-} = 2n_{\text{Cu}} = 2 \times 2,91 \times 10^{-3} = 5,82 \times 10^{-3} \text{ mol}$

d. $Q = n_{e^-} \times F$

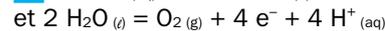
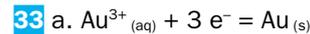
d'où $F = \frac{Q}{n_{e^-}} = \frac{5,60 \times 10^2}{5,82 \times 10^{-3}} = 9,62 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 31 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

32 a. Il y a oxydation à l'anode :



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.



On en déduit :



b. La bague doit être reliée à la borne négative, où il y a réduction (c'est la cathode) de $\text{Au}^{3+}_{(aq)}$ en $\text{Au}_{(s)}$.

c. La bague est reliée au générateur en la serrant avec une pince crocodile.

d. $n_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = \frac{54 \times 10^{-6}}{197} = 2,74 \times 10^{-7} \text{ mol}$

et $n_{e^-} = 3n_{\text{Au}} = 3 \times 2,74 \times 10^{-7} = 8,22 \times 10^{-7} \text{ mol}$

e. $I \times \Delta t = n_{e^-} \times F$

d'où $\Delta t = \frac{n_{e^-} \times F}{I} = \frac{8,22 \times 10^{-7} \times 96500}{20 \times 10^{-3}} = 4 \text{ s}$

Exercice 34 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

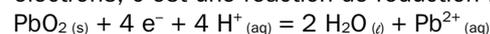
35 a. $Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_i [\text{Br}^-]_i^2} = \frac{1}{0,50 \times 1^2} = 2$

b. À l'équilibre, on aura $Q_r = K$.

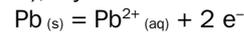
c. Comme $Q_r > K$, Q_r diminue pour tendre vers K donc la réaction spontanée a lieu en sens inverse de celle donnée soit $\text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Br}^-_{(aq)}$. Cette réaction a pour constante d'équilibre l'inverse de K , soit environ 10^{25} , elle est donc totale et l'ion bromure est stable, car s'il s'oxydait en dibrome, la réaction le retransformerait immédiatement en bromure.

d. L'électrolyse force la transformation inverse de la réaction spontanée, donc c'est celle donnée par l'énoncé.

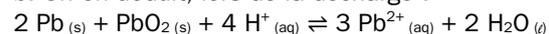
36 1. a. À la cathode (borne -), on capte les électrons, c'est une réaction de réduction :



À l'anode (borne +), il y a libération d'électrons donc oxydation :



b. On en déduit, lors de la décharge :



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 $Q = 400 \text{ kC}$.

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

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

37 a. Dans les deux demi-équations, l'oxydant et le réducteur sont des solides. L'ion HO^- s'élimine dans l'équation de la réaction.

b. La quantité d'électricité emmagasinée dans un accumulateur vaut :

$$Q = I \times \Delta t = 3,2 \times 15 \times 60 = 2,88 \text{ kC}$$

Pour les trois accumulateurs, on peut écrire $3Q = I' \Delta t'$

$$\text{donc } \Delta t' = \frac{3Q}{I'} = \frac{3 \times 2,88 \times 10^3}{0,27} = 3,2 \times 10^4 \text{ s} \approx 9 \text{ h.}$$

38 a. C'est la capacité de la batterie :

$$Q = 80 \times 3\,600 = 2,88 \times 10^5 \text{ C}$$

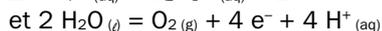
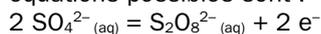
b. Un démarrage consomme $Q = 5 \times 200 = 1\,000 \text{ C}$ donc on peut effectuer 288 démarrages.

$$c. n_{\text{Pb}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{1\,000}{2 \times 96\,500} = 5,18 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

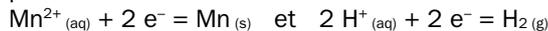
On en déduit $m_{\text{Pb}} = 5,18 \times 10^{-3} \times 207,2 = 1,07 \text{ g}$.

d. C'est un dépôt de sulfate de plomb.

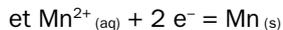
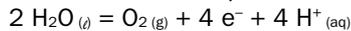
39 a. À l'anode, électrode reliée au pôle +, il y a libération d'électrons, donc oxydation. Les deux équations possibles sont :



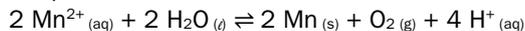
À la cathode, électrode reliée au pôle -, il y a arrivée d'électrons, donc réduction. Les deux équations possibles sont :



b. Les deux demi-équations sont donc :



L'équation est donc :



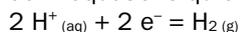
$$c. Q = I \times \Delta t = 1\,000 \times 1 \times 3\,600 = 3,60 \times 10^6 \text{ C}$$

$$\text{et } n_{e^-} = \frac{Q}{F} = \frac{3,60 \times 10^6}{9,65 \times 10^4} = 37,3 \text{ mol}$$

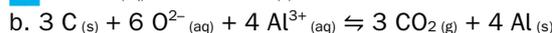
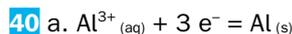
$$d. \text{On a } n_{e^-} = 2n_{\text{Mn}}$$

$$\text{donc } m_{\text{Mn}} = \frac{37,3}{2} \times 54,9 = 1,02 \times 10^3 \text{ g} = 1,02 \text{ kg.}$$

e. La réaction parasite est traduite par l'une des demi-équations qu'on a rejetée, par exemple :



Cette réaction consomme une partie de la quantité de matière d'électrons, la quantité de matière, donc la masse de manganèse déposée est donc inférieure à celle prévue et il y a production parasite de dihydrogène.



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 :

$$n_{e^-} = 3n_{\text{Al}} = \frac{3m}{M_{\text{Al}}}$$

De plus :

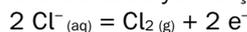
$$Q = n_{e^-} F = \frac{3mF}{M_{\text{Al}}} \quad \text{et} \quad Q = I \times \Delta t = n_{e^-} F = 3n_{\text{Al}} Q_m = 3 \frac{m}{M} Q_m$$

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

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

41 a. L'ion chlorure, responsable de l'oxydation du fer dans la première réaction, est régénéré dans la deuxième. Le dioxygène réactif dans la deuxième équation est apporté par l'air atmosphérique. La désagrégation du fer est donc inexorable.

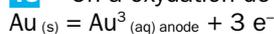
b. Il faut donc éliminer l'ion chlorure présent dans l'eau de mer qui baigne le vestige. On peut procéder à une électrolyse forçant la réaction :



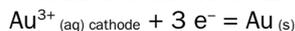
On place la pièce baignant dans l'eau de mer dans la cuve d'un électrolyseur à électrodes de graphite, il y a : réduction à la cathode : $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 e^- = \text{H}_2_{(\text{g})} + 2 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$ et oxydation à l'anode : $2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} = \text{Cl}_2_{(\text{g})} + 2 e^-$

Exercice 42 corrigé à l'adresse hatier-clic.fr/pct252

43 • On a oxydation de l'or à l'anode à purifier :



et réduction des ions $\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}$ à la cathode :



• Pour chaque tonne de boue, on a 0,3 g d'or à purifier donc, globalement, la masse d'or à purifier vaut $m = 1,74 \times 10^6 \times 0,3 \text{ g} = 5,2 \times 10^5 \text{ g}$.

• L'or étant pur à 98,5 %, la masse d'or pur vaut : $m_{\text{Au}} = 5,2 \times 10^5 \times 0,985 = 5,1 \times 10^5 \text{ g}$

• On en déduit la quantité de matière d'or :

$$n_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = \frac{5,1 \times 10^5}{197} = 2,6 \times 10^3 \text{ mol}$$

• L'équation étant $\text{Au}_{(\text{s})} = \text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 e^-$, la quantité de matière d'électrons échangés vaut :

$$n_{e^-} = 3n_{\text{Au}} = 7,8 \times 10^3 \text{ mol}$$

• La quantité d'électricité correspondante vaut :

$$Q = n_{e^-} \times F = 7,8 \times 10^3 \times 9,65 \times 10^4 = 7,5 \times 10^8 \text{ C}$$

• La durée de l'électrolyse est :

$$\Delta t = 2 \text{ semaines} = 14 \text{ j} = 14 \times 24 \times 3\,600$$

$$\Delta t = 1,21 \times 10^6 \text{ s}$$

L'intensité du courant vaut :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{7,5 \times 10^8}{1,21 \times 10^6} = 6,2 \times 10^2 \text{ A}$$

• On en déduit la densité de courant :

$$J = \frac{I}{S} = \frac{600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}}{600} \quad \text{donc } S = \frac{I}{J} = \frac{6,2 \times 10^2}{600} = 1,0 \text{ m}^2.$$

44 1. La réaction s'écrit : $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
 La quantité de matière d'électrons échangés vaut donc $n_{\text{e}^-} = 2n_{\text{H}_{2(\text{g})}}$.

On en déduit que $Q = I \times \Delta t = n_{\text{e}^-} \times F$ d'où :

$$I = \frac{n_{\text{e}^-} \times F}{\Delta t} = \frac{2n_{\text{H}_2} F}{\Delta t} = \frac{2 \times 5,0 \times 10^3 \times 96\,500}{24 \times 3\,600} = 1,1 \times 10^4 \text{ A}$$

2. L'énergie électrique est convertie en énergie chimique au sein du dihydrogène, puis restituée sous forme électrique dans la pile à combustible de l'automobile.

45 1.1. On a oxydation à l'anode formée de la plaque de zinc : cette anode (dite « soluble ») se désagrège et produit des ions zinc (II) dans la solution : $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$

Il y a réduction à la cathode, le zinc solide se dépose à la surface de la lame de fer : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$

1.2. Le fer n'est pas attaqué, les ions Fe^{2+} éventuellement formés oxydent Zn pour reformer $\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$. Le zinc se comporte comme une anode sacrificielle.

2.1. En notant S l'aire de la plaque et ρ la masse volumique de l'or, on a $m = \rho S \epsilon$.

2.2. L'or étant inoxydable, c'est le fer qui s'oxyde. La corrosion se fait sous la couche d'or (on parle de corrosion perforante), et peut détruire la plaque de fer de façon invisible.

46 1. A. Faux. Il y a réduction du chrome à la cathode : $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- = \text{Cr}_{(\text{s})}$

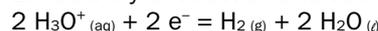
B. Vrai. $n_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} = \frac{1,04}{52} = 0,020 \text{ mol}$

C. Faux. Il y a $z = 3$ électrons échangés dans la demi-réaction donc $Q = 3Fn_{\text{Cr}}$.

D. Faux. $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{3 \times 10^5 \times 0,020}{10} = 600 \text{ s}$

2. A. Vrai. Le gaz est le dihydrogène et la coloration jaune est celle du diiode.

B. Faux. Il y a réduction à la cathode :



C. Faux. $n_{\text{e}^-} = \frac{I \Delta t}{F} = \frac{0,20 \times 30 \times 60}{10^5} = 3,6 \text{ mmol}$

D. Vrai. La quantité de matière de $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ consommée vaut $n_c = n_{\text{e}^-} = 3,6 \text{ mmol}$.

La quantité initiale vaut $n_i = 0,05 \times 200 = 10 \text{ mmol}$.

Il en reste donc $n = n_i - n_c = 6,4 \text{ mmol}$.

Donc sa concentration finale vaut :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} = \frac{6,4}{200} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$\text{pH} = -\log(3,2 \times 10^{-2}) = -\log(3,2) - \log(10^{-2})$$

$$\text{pH} = -0,50 + 2 = 1,5$$