EXERCICES CHAPITRE 8: SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE

Exercice 1: Quotient de réactions

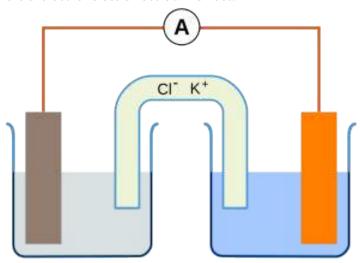
Écrire les quotients des réactions suivantes :

- 1. $Cu_{(aq)}^{2+} + Zn_{(s)} \hookrightarrow Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$
- 2. $2Al_{(aa)}^{3+} + 3Cu_{(s)} \leq 2Al_{(s)} + 3Cu_{(aa)}^{2+}$
- 3. $2 Ag_{(aq)}^{+} + Zn_{(s)} \leftrightarrows 2 Ag_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$
- 4. $2Au_{(aa)}^{3+} + 3Hg_{(s)} \Leftrightarrow 2Au_{(s)} + 3Hg_{(aa)}^{2+}$

Exercice 2: Identifier la polarité

Une pile mettant en jeu les couples $Cd^{2+}_{(aq)}$ / $Cd_{(s)}$ et $Ag^{+}_{(aq)}$ / $Ag_{(s)}$ permet d'actionner une petite hélice. On relie la pile à un ampèremètre et un résistor montés en série. L'intensité mesurée est négative si la borne COM de l'ampèremètre 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.
- 3. Indiquer le sens de parcours du courant et des électrons
- 4. Indiquer le mouvement des ions dans le pont salin obtenu à partir d'une solution de chlorure de potassium $(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$.
- 5. Sur chaque demi-pile, indiquer la demi-équation correspondante en précisant le type réaction.
- 6. Déterminer si le transfert d'électrons est direct ou indirect.

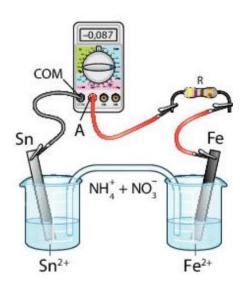


Exercice 3: <u>Utiliser un ampèremètre</u>

- 1. Déterminer le sens du courant dans le circuit extérieur de la pile cicontre.
- 2. Écrire les demi-équations à l'anode et la cathode
- 3. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement.
- 4. Indiquer le mouvement des ions dans le pont salin et préciser son rôle.
- 5. Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles.

Données

 $Sn^{2+}_{(aq)} / Sn_{(s)}$ et $Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$.



Exercice 4: Déterminer la capacité électrique d'une pile

Une pile est réalisée en associant :

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

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

- 1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.
- 2. Écrire et calculer le quotient de la réaction à l'état initiale $Q_{r,i}$.
- 3. Justifier que le sens direct correspondant à celui de la question 1.
- 4. Déterminer la capacité électrique de la pile. Calculer le courant produit par la pile pendant une durée de 6h.

Données

- $Ni^{2+}_{(aq)} / Ni_{(s)}$ et $Ag^{+}_{(aq)} / Ag_{(s)}$.
- $C^0=1 \text{ mol.L}^{-1}$, $M(Ni) = 58.7 \text{ g.mol}^{-1}$.
- $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ et e} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}.$
- Constante l'équilibre k=10³¹⁰.

Exercice 5: Évaluer des variations de quantités

La pile décrite dans l'exercice 1 est réalisée à partir de deux solutions l'une de chlorure de cadmium (Cd²++2Cl⁻) à 0,1 mol.L⁻¹ et l'autre demi-pile par une solution de nitrate d'argent (2Ag⁺+SO₄²-) à 0,05 mol.L⁻¹ également. La pile fonctionne pendant 3,0 heures en débitant un courant d'intensité constante I=10 mA.

- 1. Calculer la concentration en ions apportés en Argent Ag⁺ et Cadmium Cd²⁺.
- 2. Écrire et calculer le quotient de la réaction à l'état initiale Q_{ri} .
- 3. Justifier que le sens direct correspondant à celui de la question 2 de l'exercice 1.
- 4. Déterminer la quantité d'électricité débitée par la pile pendant 3,0 heures.
- 5. En déduire le dépôt de la masse à l'électrode d'Argent.

Données

- $F=96 500 \text{ C.mol}^{-1}$, $M(Ag) = 107.9 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Constante l'équilibre k=10¹¹⁰.

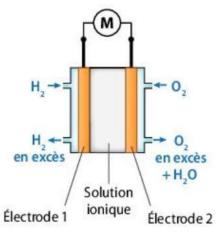
Exercice 6: Les avions hybrides

Des avionneurs s'intéressent à un concept d'avion hybride dont les trajets au sol seraient alimentés par une pile à combustible. Lors du freinage, une partie de l'énergie cinétique est convertie en énergie chimique, stockée sous forme de dihydrogène grâce à un dispositif situé dans la soute. Lors du roulage, *le processus inverse utilise le dihydrogène pour produire de l'électricité*.

- 1. Nommer le type de dispositif évoqué dans la dernière phrase.
- 2. Ce dispositif est présenté ci-contre. Établir les équations des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes 1 et 2.
- 3. Recopier le schéma du dispositif et indiquer le sens de circulation des électrons et le sens conventionnel du courant.
 - a. Le dispositif débite un courant d'intensité de valeur I=100 A pendant $\Delta t = 8,0$ h. Calculer la charge électrique Q débitée.
 - b. Calculer la masse de dihydrogène gazeux consommé.
 - c. En déduire le volume de dihydrogène consommé.
- 4. Commenter la valeur et proposer une forme de stockage du dihydrogène $H_{2\,(\mathrm{g})}$

Données

- $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}; O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$.
- $\rho(H_{2 \text{ (g)}})=9.0 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$; M(H) =1.0 g.mol⁻¹.
- Volume moyen de kérosène dans un airbus 380 : 320 m³.
- $N_A = 6.02 \text{ X } 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ et e} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}.$



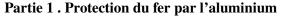
Exercice 7: PROTECTION DES FONDATIONS EN ACIER DES ÉOLIENNES EN MER (5 POINTS)

Un projet de parc éolien en mer, celui des îles d'Yeu et de Noirmoutier, prévoit l'installation de soixante-deux éoliennes.

La méthode de protection contre la corrosion des structures immergées de ces éoliennes a été débattue. La « protection cathodique » envisagée initialement consistait à placer des anodes dites « sacrificielles », composées essentiellement d'aluminium, sur les fondations en acier (95 % de fer) des éoliennes. En effet, la réaction des anodes sacrificielles avec le dioxygène dissous dans l'eau permet par transformation électrochimique de protéger le fer de la corrosion.

Finalement, après concertation, le constructeur du parc lui a préféré un système de protection dit « par courant imposé » qui permet d'éviter le rejet de métaux dans l'environnement.

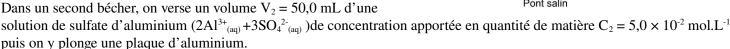
Dans cet exercice, on s'intéresse seulement au processus de protection cathodique.



On souhaite vérifier qu'en milieu oxydant on peut protéger le fer de l'oxydation en le mettant en contact électrique avec de l'aluminium qui joue alors le rôle d'anode sacrificielle. Par oxydation, le fer métallique donne des ions Fe II (Fe²⁺) et l'aluminium métallique donne des ions Al³⁺.

On réalise la pile ci-contre.

Dans un bécher, on verse un volume $V_1 = 50.0$ mL de solution aqueuse de chlorure de fer II (Fe²⁺_(aq) +2 Cl⁻_(aq)) de concentration apportée en quantité de matière $C_1 = 1.0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ puis on y plonge une plaque de fer.



Les deux béchers sont reliés par un pont salin et les deux plaques métalliques sont reliées par un ampèremètre et une résistance montés en série.

L'équation de la réaction qui modélise la transformation susceptible de se produire s'écrit :

$$2Al_{(s)} + 3Fe_{(aa)}^{2+} + 3Fe_{(s)}$$

La constante d'équilibre K associée à cette réaction à 25 °C est égale à 10¹⁶⁶.

- 1.1 Exprimer le quotient de réaction initial Q_{ri}.
- 1.2 Calculer, à l'état initial, la valeur de la concentration en quantité de matière des ions Al³⁺(aq) et celle des ions Fe²⁺(aq).
- 1.3 Calculer la valeur du quotient de réaction initial Q_{ri} puis en déduire le sens d'évolution spontanée de la transformation.
- 1.4 En déduire la réaction se produisant à l'électrode d'aluminium.

L'ampèremètre figurant sur le schéma indique une valeur d'intensité électrique négative.

1.5 Montrer que cette valeur négative est cohérente avec la réponse à la question précédente.

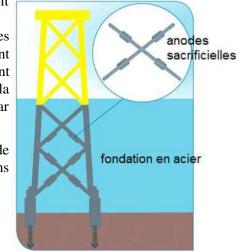
L'anode est l'électrode siège d'une oxydation. La cathode est l'électrode siège d'une réduction.

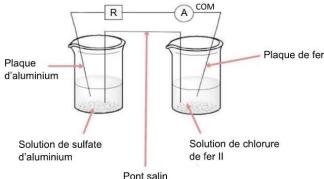
1.6 Identifier l'électrode qui joue le rôle d'anode dans la pile.

Partie 2. Masse d'aluminium nécessaire à la protection de la structure métallique d'une éolienne

Le dioxygène dissous dans l'eau réagit préférentiellement avec l'aluminium de l'anode sacrificielle plutôt qu'avec le fer de la structure immergée de l'éolienne.

On souhaite évaluer la masse d'aluminium nécessaire à la protection de la structure d'une éolienne, c'est-à-dire à la protection cathodique.





Données:

- Couples oxydant/réducteur mis en jeu : Al³⁺_(aq) / Al_(s) ;
 O_{2(aq)} / HO⁻_(aq)
- Demi-équation du couple $O_{2(aq)}$ / $HO_{(aq)}$:
- $O_{2(aq)} + 2H_2O + 4e^- = 4 HO_{(aq)}$
- Constante de Faraday F= 96,5 x 10³ C.mol⁻¹
- Constante d'Avogadro Na = $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- Charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Masse molaire de l'aluminium $M_{Al} = 27.0 \text{ g.mol}^{-1}$
- La capacité électrique Q d'une pile est reliée à l'intensité I du courant électrique débité et à la durée de fonctionnement Δt par la relation :

$$Q=I.\Delta t$$

2.1 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de corrosion de l'aluminium par le dioxygène dissous.

L'étude théorique des transferts d'électrons entre l'anode en aluminium et la structure d'une éolienne montre qu'une protection efficace correspond à un courant électrique d'intensité I de l'ordre de 400 A.

- **2.2** En explicitant le raisonnement, calculer la masse d'aluminium nécessaire à la « protection cathodique » pendant une durée de 25 ans.
- 2.3 Citer au moins un argument expliquant que le constructeur ait finalement renoncé à la protection par anode sacrificielle.

Exercice 8: A PROPOS DU ZINC

Certaines transformations chimiques peuvent mettre en jeu la réaction modélisée par l'équation (1) :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)}$$
 équation (1)

dont la constante d'équilibre associée est : $K = 1,40 10^{11}$.

Pour étudier expérimentalement des transformations mettant en jeu les espèces chimiques $Fe^{2^+}_{(aq)}$, $Zn_{(s)}$, $Zn^{2^+}_{(aq)}$, $Fe_{(s)}$ on dispose :

- d'une solution aqueuse de sulfate de fer S_1 contenant des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ de concentration $1,00x10^{-1}$ mol. L^{-1}
- d'une solution aqueuse de sulfate de zinc S_2 contenant des ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ de concentration $1,00x10^{-1}$ mol. L^{-1}

Les données nécessaires à l'exploitation des expériences 1 et 2 sont rappelées ci-dessous :

- les expériences sont réalisées à une température de 25 °C ;
- on se limite aux couples oxydant/réducteur suivants : $(Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)})$, $(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)})$;
- et $(H_{(aq)}^+/H_{2(g)})$;
- masses molaires : $M(Fe) = 55.6 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M(Zn) = 65.4 \text{ g.mol}^{-1};$
- nombre d'Avogadro : $N_A = 6.02 10^{23} mol^{-1}$;
- charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Partie 1. EXPÉRIENCE 1 – TRANSFORMATION SPONTANÉE

À l'instant t = 0, on mélange dans un grand bécher 100 mL de la solution S_1 , 200 mL de la solution S_2 , 5,56 g de fer et 6,54 g de zinc, puis on agite.

La transformation chimique de ce système peut être modélisée par l'équation (1).

- **Q1.** Écrire les demi-équations électroniques qui conduisent à cette équation.
- **Q2.** Déterminer les quantités de matière d'ions fer (II) et d'ions zinc (II) introduites initialement.

Le système chimique ainsi créé évolue spontanément. Une analyse du système permet d'obtenir des histogrammes qui donnent les concentrations en ions fer (II) et en ions zinc (II) pour différents états du système. Les trois histogrammes représentés sur les figures 1 à 3 (ci-joint) correspondent chacun à un état du système lors de son évolution.

- **Q3.** Calculer le quotient de réaction associé à l'équation (1) à l'état initial. Quel histogramme correspond à cet état ? Justifier.
- **Q4.** Énoncer le critère d'évolution spontanée d'un système chimique. Prévoir dans quel sens évolue spontanément le système.
- **Q5.** Calculer les quotients de réaction $Q_{r,1}$ et $Q_{r,3}$ correspondant aux états E_1 et E_3 (figures 1 et 3, **jointe**).
- **Q6.** Les deux états E₁ et E₃ peuvent-ils correspondre à des états intermédiaires du système entre l'état initial et l'état final ? Justifier.

Partie 2. EXPÉRIENCE 2 – L'ÉLECTROLYSE

On réalise le montage représenté figure 5, en annexe. Le générateur de tension continue permet de faire circuler un courant électrique d'intensité I.

L'interrupteur est fermé. On observe alors sur l'électrode de fer la formation d'un dépôt métallique et un dégagement de dihydrogène.

- **Q7.** Représenter le sens de circulation des porteurs de charges. On précisera leurs noms, dans la solution et dans les fils de connexion.
- aidant des couples donnés observations, demi-équations **Q8.** En vous et des écrire les cathode? produisant à l'électrode de fer. Cette électrode est-elle l'anode ou la se Justifier.
- **Q9.** Quel est l'intérêt pratique de ce dépôt métallique sur l'électrode de fer ?
- **Q10.** Comment évolue la masse de l'électrode de zinc ? Justifier votre réponse en écrivant la demi-équation qui se produit à l'électrode de zinc.

On suppose maintenant que seul le couple $(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)})$ intervient au cours de l'électrolyse. Le générateur délivre une intensité du courant I=0,5 A pendant $\Delta t=10$ min.

Q11. Montrer que l'équation correspondant au bilan de l'électrolyse peut s'écrire :

$$Zn_{\text{anode, (s)}} + Zn^{2^{+}}{}_{(\text{aq})} + = Zn^{2^{+}}{}_{(\text{aq})} + Zn_{\text{cathode, (s)}}$$

Cette électrolyse est dite « à anode soluble".

Q12. En utilisant la loi de Faraday, calculer la variation de masse de l'électrode de zinc.

Figure 1

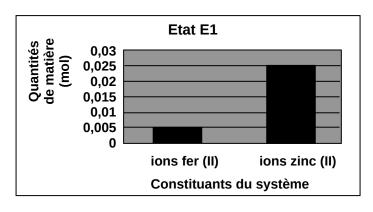


Figure 2

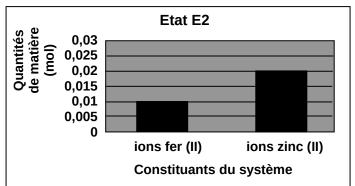
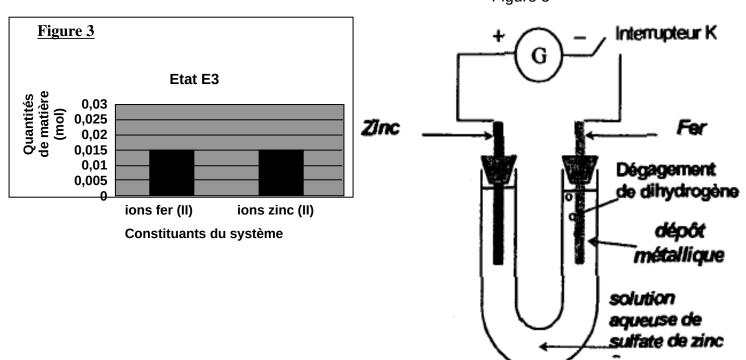


Figure 5



CORRECTION

Exercice 1: A PROPOS DU ZINC

Partie 1. EXPÉRIENCE 1 – TRANSFORMATION SPONTANÉE

Q1. réduction : $\underline{F}e^{2+}/Fe$: $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} = Fe_{(s)}$ oxydation : Zn^{2+}/\underline{Zn} : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

Q2. $n(Fe^{2+})_i = c_1.V_1 = 1,00 \times 10^{-1} \times 0,100 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ $n(Zn^{2+})_i = c_2.V_2 = 1,00 \times 10^{-1} \times 0,200 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Q3.
$$Q_{r,i} = \frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]_i}{[Fe_{(aq)}^{2+}]_i} = \frac{6.6 \times 10^{-2}}{3.3 \times 10^{-2}} = 2$$

$$[Zn_{(aq)}^{2+}]_i = \frac{Zn_{(aq)}^{2+}}{V_{total}} = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{300 \times 10^{-3}} = 6.6 \times 10^{-2} \, mol. L^{-1} \qquad [Fe_{(aq)}^{2+}]_i = \frac{Fe_{(aq)}^{2+}}{V_{total}} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{300 \times 10^{-3}} = 3.3 \times 10^{-2} \, mol. L^{-1}$$

L'histogramme correspondant à l'état initial est celui de la **figure 2** (état E2). On retrouve les quantités de matière calculées au 2).

Q4. Si Q_r < K, alors le système chimique évolue spontanément dans le sens direct de l'équation,

si $Q_r = K$, le système est dans l'état d'équilibre, pas d'évolution de sa composition,

si Q_r > K, le système évolue spontanément dans le sens inverse de l'équation.

Ici $Q_r = 2{,}00 \le K = 1{,}40 \times 10^{11}$, évolution **en sens direct** : formation de Zn^{2+} et de Fe.

Q5. 3c) Ici
$$Q_r = \frac{n(Zn^{2+})}{n(Fe^{2+})}$$

Cas E1 $Q_{r,1} = \frac{n(Zn^{2+})_1}{n(Fe^{2+})_1} = \frac{0,025}{0,005} = 5$
Cas E3 $Q_{r,3} = \frac{n(Zn^{2+})_3}{n(Fe^{2+})_3} = \frac{0,015}{0,015} = 1,0$

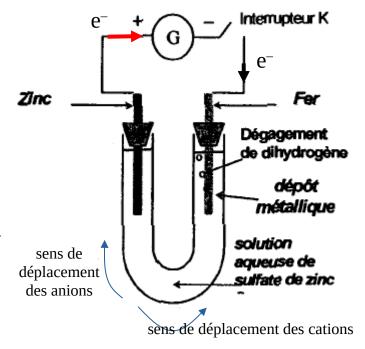
Q6. Au cours de la transformation, le quotient de réaction évolue de façon à tendre vers K.

Ici, Q_r va augmenter (évolution en sens direct) et $Q_{r,\,i}=2,00$. Seul $Q_{r,\,i}$ est compatible avec ces données. L'état E1 est le seul état qui constitue un état intermédiaire entre l'état initial et l'état final.

Partie 2. EXPÉRIENCE 2 – L'ÉLECTROLYSE

Q7. Dans les fils de connexion, les porteurs de charges sont les **électrons**. Ils sont libérés par la borne – du générateur, et sont captés par la borne + du générateur.

En solution aqueuse, les porteurs de charges sont les **ions**. Les cations sont attirés par la borne – du générateur, les anions sont attirés par la borne +.



Q8. Le dégagement de dihydrogène est dû

à la réduction des ions $H^+_{(aq)}$.

$$2H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-} = H_{2(g)}$$

La formation du dépôt métallique est due

à la réduction des ions Zn²⁺(aq)

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} = Zn_{(s)}$$

Cette électrode est le siège de réactions de réduction, c'est la cathode. (elle attire les cations).

Q9. Le dépôt de zinc **protège le fer de la corrosion**. Au contact de l'air, le zinc se recouvre d'une couche d'oxyde de zinc perméable et donc protectrice. (*procédé appelé électrozingage*)

Q10. La masse de l'électrode de zinc **diminue**. Il y a consommation du métal zinc en raison d'une réaction d'oxydation anodique. $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2$ e⁻. (anode soluble)

Q11. oxydation anodique :

$$Zn_{anode,(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

réduction cathodique :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} = Zn_{cathode, (s)}$$

Bilan de l'électrolyse:

$$Zn_{anode,(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Zn_{cathode,(s)}$$

Q12. Q = I. $\Delta t = 0.5 \times 10 \times 60 = 3.0 \times 10^2 \text{ C}$

$$Q=n_{e.}N_{A}.e \rightarrow n_{e} \frac{Q}{N_{A}.e} = \frac{3,0 \times 10^{2}}{6,02 \times 10^{23} \times 1,60 \times 10^{-19}}$$
$$n_{e}=3,1 \times 10^{-3} mol$$

$$Zn_{anode,(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$$

bilan molaire :
$$n_{Zn, disp} = \frac{n_e}{2}$$

masse de l'électrode de zinc : $m_{zn,anode} = n_{Zn\,anode} \times M = \frac{n_e}{2} \times M = \frac{3.1 \times 10^2}{2} \times 65,4 = 0,10 g$