

Exercice n°1

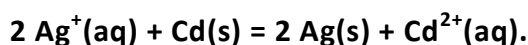
On réalise une pile cadmium-argent contenant les couples oxydant/réducteur suivants : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cd}_{(\text{s})}$.

Les solutions électrolytiques dans chaque demi-pile ont été respectivement réalisées par dissolution de nitrate d'argent, $\text{AgNO}_3(\text{s})$, et de nitrate de cadmium, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$, dans l'eau distillée. Chaque solution a un volume $V = 100 \text{ mL}$.

Pour chacune des solutions, la concentration apportée en soluté est : $C = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'électrode métallique qui est consommée est en large excès.

On donne la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction : $K = 5 \times 10^{40}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour :

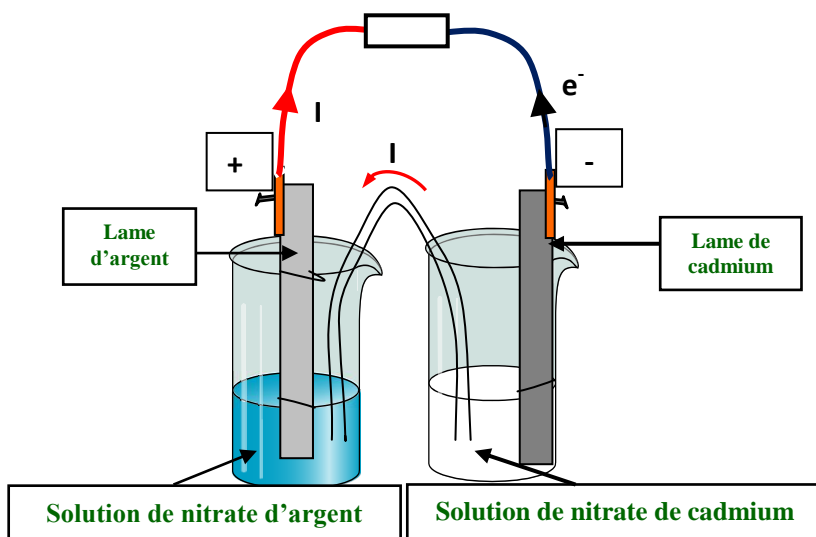


1. Exprimer et calculer le quotient de réaction à l'état initial.

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} \rightarrow Q_{r,i} = \frac{C}{C^2} = \frac{1}{C} \rightarrow Q_{r,i} = \frac{1}{0,200} = 5,00$$

2. Quel est le sens d'évolution spontanée de ce système ?

$Q_{r,i} < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation de la réaction.



3. En déduire le sens du mouvement des porteurs de charges.

4. Quelle est la borne positive ?

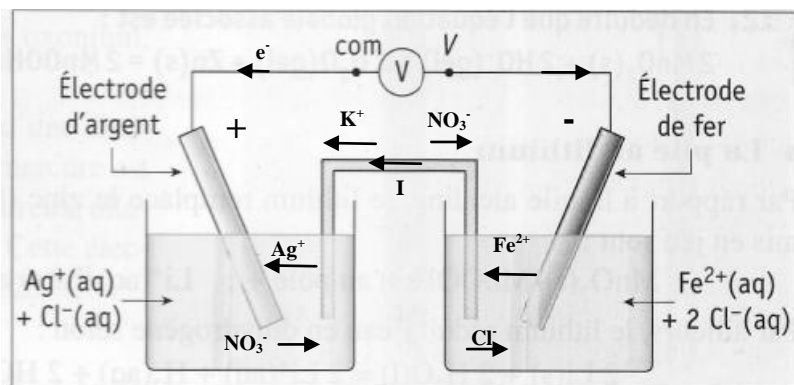
$\text{Cd}(\text{s}) = \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.
L'électrode de cadmium fournit les électrons, c'est la borne négative de la pile. La borne positive est donc l'électrode d'argent

5. Donner l'écriture conventionnelle de cette pile.



Exercice n°2.

On réalise la pile suivante.



La solution aqueuse de chlorure d'argent a un volume de $50,0 \text{ mL}$ et $[\text{Ag}^+(\text{aq})] = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; la solution de chlorure de fer (II) a un volume de $50,0 \text{ mL}$ et $[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pont salin est constitué d'une solution aqueuse gélifiée de nitrate de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$.

Le voltmètre indique une tension négative.

1. Donner l'écriture conventionnelle de cette pile.

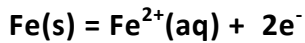
Le voltmètre mesure $U_{V/COM} = U_{Fe/Ag} = V_{Fe} - V_{Ag} < 0$ donc $V_{Fe} < V_{Ag}$. L'électrode de fer constitue la borne négative de la pile.



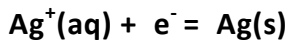
2.

a) Écrire les équations des réactions aux électrodes.

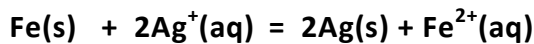
Les électrons sortent par la borne négative. Le métal fer est donc oxydé :



L'ion argent est réduit



b) En déduire l'équation d'oxydoréduction de la pile.



3. Indiquer le mouvement des porteurs de charges. (Voir schéma de la pile)

Préciser le (ou les) rôle(s) du pont salin.

- **Il ferme le circuit électrique et permet le passage du courant.**
- **Il assure l'électroneutralité des solutions**

4.

a) Lorsque la pile débite, comment varie la concentration en ions argent ?

Ag^+ est un réactif, il est consommé donc $[\text{Ag}^+]$ diminue.

b) Comment varie la masse de l'électrode de fer ?

Le métal Fer est aussi un réactif, il est consommé donc la masse de l'électrode de fer diminue également

Exercice n°3.

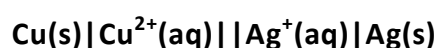
On considère une pile cuivre-argent réalisée à partir de deux lames de masse $m = 10,00$ g. Les solutions aqueuses de nitrate d'argent et de sulfate de cuivre utilisées sont des solutions de concentration apportée $C = 0,100$ mol.L⁻¹. Leur volume individuel est $V = 50,0$ mL.

Données :

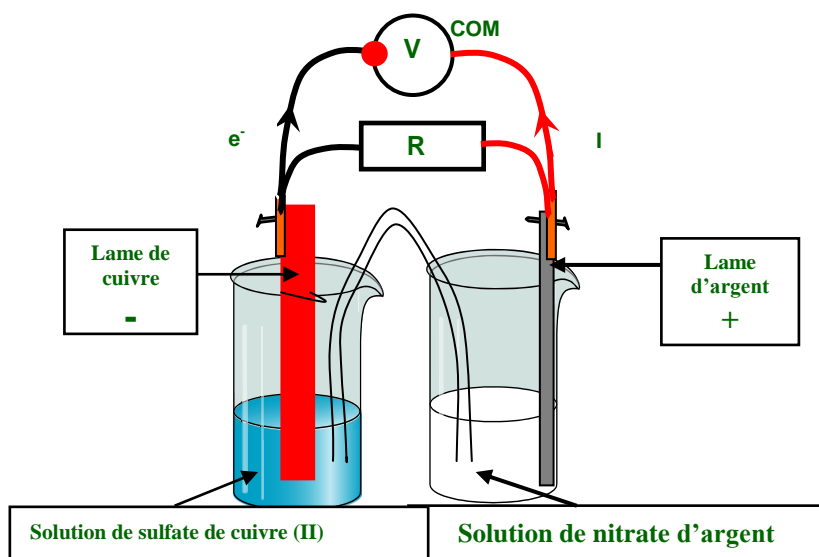
- Masses molaires atomiques : $M(\text{Cu}) = 63,5$ g.mol⁻¹ ; $M(\text{Ag}) = 107,9$ g.mol⁻¹

Cette pile débite dans une résistance $R = 4,6$ Ω.

1. Faire le schéma de cette pile.
2. Un voltmètre placé aux bornes de cette pile indique : $U_{\text{Cu/Ag}} = -0,46$ V.
 - a) Quel est le pôle + de cette pile ? Schématiser le voltmètre avec sa borne V et sa borne com.
 $U_{V/COM} = U_{\text{Cu/Ag}} = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Ag}} < 0$ donc $V_{\text{Cu}} < V_{\text{Ag}}$. L'électrode de cuivre constitue la borne négative de la pile. L'électrode d'argent constitue la borne positive de la pile.
 - b) Indiquer sur le schéma, le sens du courant et celui de déplacement des électrons dans les fils de connexion.
 - c) Schématiser en une ligne cette pile par une écriture symbolique.

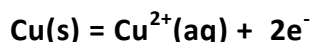


3.

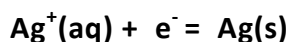


a) Dédire du 2 les demi-équations électroniques des réactions qui modélisent les transformations ayant lieu aux interfaces métal-solution.

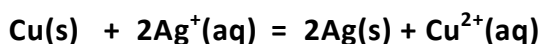
Les électrons sortent par la borne négative. Le métal cuivre est donc oxydé :



L'ion argent est réduit



b) En déduire l'équation globale de réaction.



4. Compléter le tableau d'évolution des espèces chimiques de cette pile en calculant toutes les quantités de matière initiales et finales si la réaction était totale (on précisera le réactif limitant). Pour les lignes intermédiaires, on utilisera x et $x_{\text{éq}}$.

	Avancement	$2 \text{Ag}^+(\text{aq})$	+ Cu(s)	=	2Ag(s)	+ $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	n_{e^-} échangée
E.I.	0	$n_0(\text{Ag}^+) = CV$	$n_0(\text{Cu}) = \frac{m}{M(\text{Cu})}$		$n_0(\text{Ag}) = \frac{m}{M(\text{Ag})}$	$n_0(\text{Cu}^{2+}) = CV$	0
En cours	x	$n(\text{Ag}^+) = CV - 2x$	$n(\text{Cu}) = n_0(\text{Cu}) - x$		$n(\text{Ag}) = n_0(\text{Ag}) + 2x$	$n(\text{Cu}^{2+}) = CV + x$	$2x$
E.F.	$x_{\text{éq}}$	$n_{\text{éq}}(\text{Ag}^+) = CV - 2x_{\text{éq}}$	$n_{\text{éq}}(\text{Cu}) = n_0(\text{Cu}) - x_{\text{éq}}$		$n_{\text{éq}}(\text{Ag}) = n_0(\text{Ag}) + 2x_{\text{éq}}$	$n_{\text{éq}}(\text{Cu}^{2+}) = CV + x_{\text{éq}}$	$2x_{\text{éq}}$
E.F. si totale x_{max}	x_{max}	$n_r(\text{Ag}^+) = CV - 2x_{\text{max}}$ $n_r(\text{Ag}^+) = 0$	$n_r(\text{Cu}) = n_0(\text{Cu}) - x_{\text{max}}$ $n_r(\text{Cu}) = 156 \text{ mmol}$		$n_{\text{max}}(\text{Ag}) = n_0(\text{Ag}) + 2x_{\text{max}}$ $n_{\text{max}}(\text{Ag}) = 97,68 \text{ mmol}$	$n_{\text{max}}(\text{Cu}^{2+}) = CV + x_{\text{max}}$ $n_{\text{max}}(\text{Cu}^{2+}) = 7,50 \text{ mmol}$	$2x_{\text{max}}$

(r = restant)

$$n_0(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Cu}^{2+}) = CV \rightarrow n_0(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Cu}^{2+}) = 0,100 \times 50,0 \times 10^{-3} = 5,00 \text{ mmol.}$$

$$n_0(\text{Cu}) = \frac{m}{M(\text{Cu})} \rightarrow n_0(\text{Cu}) = \frac{10,00}{63,5} = 0,158 \text{ mol} = 158 \text{ mmol}$$

$$n_0(\text{Ag}) = \frac{m}{M(\text{Ag})} \rightarrow n_0(\text{Ag}) = \frac{10,00}{107,9} = 92,68 \text{ mmol.}$$

Le réactif limitant est donc l'ion argent et $x_{\text{max}} = \frac{CV}{2} = 2,50 \text{ mmol.}$

5. On suppose que cette pile débite un courant continu d'intensité constante $I = 100 \text{ mA}$ pendant une durée $\Delta t = 10 \text{ min } 30 \text{ s}$.

a) Déterminer la quantité d'électricité débitée par la pile en 10 min 30 s. Calculer alors l'avancement de la réaction.

$$Q = I\Delta t ; Q = n(e^-) \times \mathcal{F} \text{ et } n(e^-) = 2x$$

$$x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{Q}{2\mathcal{F}} = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} \rightarrow x = \frac{0,100 \times 630}{2 \times 96500} = 0,326 \text{ mmol.}$$

- b) Calculer la masse de chaque électrode au bout de 10 min 30 s.

x est négligeable devant $n_0(\text{Cu})$ et $n_0(\text{Ag})$ les masses des électrodes sont quasiment les mêmes.

- c) Calculer la concentration des solutions en $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$ au bout de 10 min 30 s.

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n(\text{Cu}^{2+})}{V} = \frac{CV + x}{V} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{5,00 + 0,33}{50,0} = 0,107 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V} = \frac{CV - 2x}{V} \rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{5,00 - 0,66}{50,0} = 8,68 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

6. La constante d'équilibre associée à la réaction de la pile est égale à $K = 2,15 \times 10^{15}$. On suppose cette transformation totale.

- a) Établir l'expression de K en fonction de $x_{\text{éq}}$ et en déduire la valeur de $x_{\text{éq}}$.

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2} = \frac{\frac{CV + x_{\text{éq}}}{V}}{\left(\frac{CV - 2x_{\text{éq}}}{V}\right)^2} = \frac{(CV + x_{\text{éq}}) \times V}{(CV - 2x_{\text{éq}})^2} \rightarrow KC^2V^2 + 4Kx_{\text{éq}}^2 - 4KCVx_{\text{éq}} = CV^2 + Vx_{\text{éq}}$$

$$4Kx_{\text{éq}}^2 - V(4KC - 1)x_{\text{éq}} + CV^2(KC - 1) = 0$$

$$4KC - 1 \approx 4KC \text{ et } CV^2(KC - 1) \approx KC^2V^2.$$

$$4Kx_{\text{éq}}^2 - 4VKC x_{\text{éq}} + KC^2V^2 = 0 \rightarrow 4x_{\text{éq}}^2 - 4VC x_{\text{éq}} + C^2V^2 = 0 \rightarrow (2x_{\text{éq}} - CV)^2 = 0$$

$$\text{Donc } x_{\text{éq}} = \frac{CV}{2} \rightarrow x_{\text{éq}} = 2,50 \text{ mmol.}$$

- b) Comparer $x_{\text{éq}}$ à x_{max} . L'hypothèse sur la transformation est-elle validée ou réfutée ?

$$x_{\text{éq}} = x_{\text{max}} = \frac{CV}{2}. \text{ La transformation est totale.}$$

7. Calculer La capacité de cette pile en C puis en A.h.

$$Q_{\text{max}} = 2x_{\text{max}} \times \mathcal{F} \rightarrow Q_{\text{max}} = 2 \times 2,50 \times 10^{-3} \times 96500 = 483 \text{ C}$$

$$Q_{\text{max}} = \frac{483}{3600} = 0,134 \text{ A.h} = 134 \text{ mA.h}$$