

Corrigé des exercices du chapitre 6 Évolution spontanée d'un système chimique

Exercice 14 : Exploiter une valeur de pH

- a. D'après l'équation de la réaction, $x_f = n_{H_3O^+}_f = [H_3O^+]_f V = 10^{-pH_f} V$
 $\Rightarrow x_f = 10^{-2,65} \times 1,00 = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
D'après l'équation de la réaction, $x_{max} = n_{HF}_i = 10,0 \text{ mmol} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- b. $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2,24 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-2}} = 0,224$.

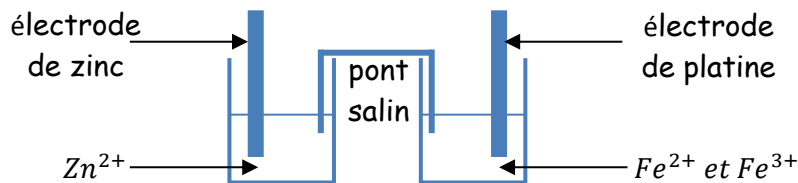
Exercice 15 : Exploiter un taux d'avancement final

- a. L'équation de la réaction est : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons PbI_{2(s)}$
D'après l'équation de la réaction, le mélange initial est stœchiométrique:
$$x_{max} = n_{Pb^{2+}_i} = \frac{n_{I^-}_i}{2} = 4,00 \text{ mmol}. \quad x_f = \tau x_{max} = 0,38 \times 4,00 = 1,5 \text{ mmol}.$$
- b. D'après l'équation de la réaction :
 $n_{PbI_2}_f = x_f = 1,5 \text{ mmol}$
 $n_{Pb^{2+}_f} = n_{Pb^{2+}_i} - x_f = 4,00 - 1,5 = 2,5 \text{ mmol}$
 $n_{I^-}_f = n_{I^-}_i - 2x_f = 8,00 - 2 \times 1,5 = 5,0 \text{ mmol}$

Exercice 20 : Déterminer un sens d'évolution

- a. D'après l'équation de la réaction, $Q_{r,i} = \frac{[Ni^{2+}]_i}{[Sn^{2+}]_i} = \frac{\frac{n_{Ni^{2+}_i}}{V}}{\frac{n_{Sn^{2+}_i}}{V}} = \frac{n_{Ni^{2+}_i}}{n_{Sn^{2+}_i}} = \frac{0,40}{0,10} = 4$.
- b. $Q_{r,i} < K \Rightarrow$ Le système va évoluer dans le sens direct.

Exercice 26 : Schématiser une pile



Exercice 31 : Déterminer des équations électrochimiques

- a. Au niveau de l'électrode de cuivre : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$
Au niveau de l'électrode d'étain : $Sn_{(s)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- b. Les électrons arrivent sur l'électrode de cuivre, qui constitue donc le pôle positif de la pile et quittent l'électrode d'étain, qui constitue donc le pôle négatif de la pile.

Exercice 35 : Étude d'une pile bouton

- a. $ZnO/Zn : ZnO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Zn + H_2O$
 $Ag_2O/Ag : Ag_2O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + H_2O$
 $\Rightarrow Ag_2O_{(s)} + Zn_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + ZnO_{(s)}$
- b. Sachant que l'oxyde d'argent est le réactif limitant, d'après l'équation de la réaction, on a :

$$n_{e^-} = 2n_{Ag_2O} = 2 \frac{m_{Ag_2O}}{M_{Ag_2O}} = 2 \times \frac{0,20}{2 \times 108 + 16,0} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

c. $Q = n_{e^-} F = 1,7 \cdot 10^{-3} \times 96,5 \cdot 10^3 = 1,6 \cdot 10^2 \text{ C}$

d. $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1,6 \cdot 10^2}{0,40 \cdot 10^{-3}} = 4,1 \cdot 10^5 \text{ s} = 1,1 \cdot 10^2 \text{ h.}$

Exercice 41 : Brassage de la bière

a. Équation de la réaction de précipitation : $Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons CaSO_4(s)$

Le quotient de la réaction modélisant la formation du solide est donc $Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}$.

b. Le solide apparaît lorsque $Q_r \leq K$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{[Ca^{2+}]_p [SO_4^{2-}]_p} = \frac{1}{\frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}} = \frac{(V_1 + V_2)^2}{c_1 V_1 c_2 V_2}$$

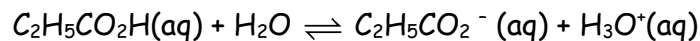
$$\Rightarrow K = \frac{(100 + 67)^2}{10 \cdot 10^{-3} \times 100 \times 10 \cdot 10^{-3} \times 67} = 4,2 \cdot 10^4$$

c. $Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]} = \frac{1}{c^2} = \frac{1}{\left(\frac{m}{MV}\right)^2} = \frac{M^2 V^2}{m^2} = \frac{136^2 \cdot 1^2}{0,5^2} = 7,4 \cdot 10^4 > K$. Avec cette recommandation, on évite

bien la formation de cristaux de sulfate de calcium.

Exercice 43 : protection du fourrage

a. L'équation de la réaction modélisant la transformation étudiée est :



b. On applique la loi de Kohlrausch : $\sigma_f = [C_2H_5CO_2^-]_f \times (\lambda(C_2H_5CO_2^-) + \lambda(H_3O^+)) \times [H_3O^+]_f$.

c. D'après la loi de Kohlrausch :

$$\sigma_f = [C_2H_5CO_2^-]_f \times (\lambda(C_2H_5CO_2^-) + \lambda(H_3O^+)) \text{ car } [C_2H_5CO_2^-]_f = [H_3O^+]_f$$

Donc :

$$[C_2H_5CO_2^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(C_2H_5CO_2^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

De plus :

$$[C_2H_5CO_2H]_f = [C_2H_5CO_2H]_i - [C_2H_5CO_2^-]_f = c - [C_2H_5CO_2^-]_f$$

Mélange	1	2	3
$[C_2H_5CO_2^-]_f$ (en mmol · L ⁻¹)	0,360	0,253	0,110
$[H_3O^+]_f$ (en mmol · L ⁻¹)	0,360	0,253	0,110
$[C_2H_5CO_2H]_f$ (en mmol · L ⁻¹)	9,64	4,75	0,890

d. Le quotient de réaction à l'état final est :

$$Q_{r,f} = \frac{a_{C_2H_5CO_2^-} \times a_{H_3O^+}}{a_{C_2H_5CO_2H} \times a_{H_2O}} = \frac{\frac{[C_2H_5CO_2^-]_f}{c^0} \times \frac{[H_3O^+]_f}{c^0}}{\frac{[C_2H_5CO_2H]_f}{c^0} \times 1}$$

$$= \frac{[C_2H_5CO_2^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[C_2H_5CO_2H]_f \times c^0}$$

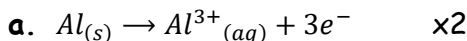
Mélange	1	2	3
$Q_{r,f}$	$1,35 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-5}$

e. Les valeurs de $Q_{r,f}$ sont identiques pour les trois mélanges : le quotient de réaction à l'état final ne dépend pas de la concentration initiale en quantité de soluté.

f. D'après la loi d'équilibre : $Q_{r,eqb} = K(T)$. Donc : $K(T) = 1,35 \times 10^{-5}$.

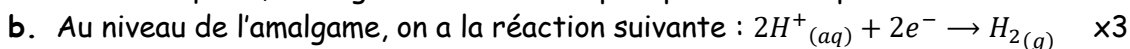
Exercice 44 : Couronne dentaire

1.

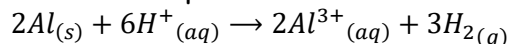


Les électrons quittent l'aluminium, qui constitue donc le pôle négatif de la pile.

Par conséquent, l'amalgame constitue le pôle positif de la pile.



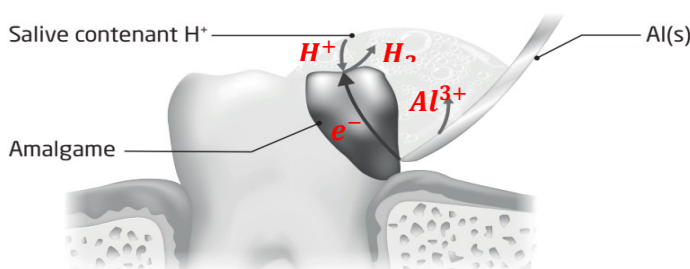
La réaction de fonctionnement de la micropile ainsi constituée est donc :



c. L'amalgame constitue l'électrode au niveau de laquelle l'ion oxonium est réduit en dihydrogène.

La salive constitue le milieu dans lequel se trouvent les ions oxonium.

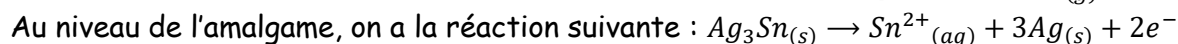
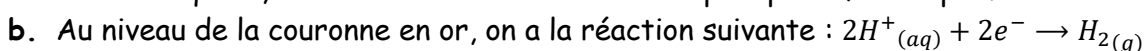
d. La douleur s'explique par le passage des électrons à travers la dent, qui excite les nerfs, envoyant un signal nerveux vers le cerveau.



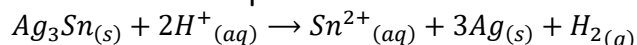
2.

a. L'étain de l'amalgame subit une oxydation, donc une perte d'électrons. Il s'agit par conséquent du pôle négatif de la pile.

Par conséquent, l'or de la couronne constitue le pôle positif de la pile.



La réaction de fonctionnement de la micropile ainsi constituée est donc :



c. L'or sert d'électrode au couple H^+/H_2 . Le transfert des électrons est alors indirect, l'or ne servant que de conducteur et n'étant pas mis en jeu dans la réaction.

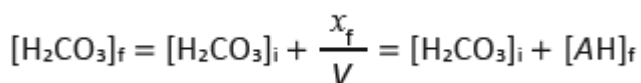
d. Lors de cette réaction, il y a formation d'atomes d'argent, ce qui explique le goût métallique lors du court-circuit.

e. L'étain de l'amalgame étant oxydé, celui-ci se trouve être détérioré. Il est donc nécessaire de le refaire. On peut toutefois également le couvrir d'une couronne en or, ce qui permettra d'éviter ce genre de réactions.

Exercice 45 : Acide lactique et crampe.

a. Après l'effort, la concentration en quantité d'acide lactique dans le sang est : $[AH]_f = 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'acide lactique réagit avec l'ion hydrogénocarbonate suivant la réaction d'équation (1).

Ainsi :



car l'acide lactique est le réactif limitant.

$$[H_2CO_3]_f = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} + 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Et } [HCO_3^-]_f = [HCO_3^-]_i - \frac{x_f}{V} = [HCO_3^-]_i - [AH]_f$$

$$= 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} - 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. Le quotient de réaction à l'état initial (juste après l'effort) est :

$$Q_{r,i} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{c^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_i}{c^\circ}}{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f}{c^\circ} \times 1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_i}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f \times c^\circ}$$

$$= \frac{[\text{HCO}_3^-]_f \times 10^{-\text{pH}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f}$$

$$\text{A. N. : } Q_{r,i} = \frac{17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-7,4}}{5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,4 \times 10^{-7}$$

c. $Q_{r,i} < K(T)$: le système évolue dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de formation de l'ion H_3O^+ .

d. À l'état final d'équilibre : $Q_{r,\text{éqb}} = K_2(T)$.

Ainsi :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_2(T) \times [\text{H}_2\text{CO}_3]_f \times c^\circ}{[\text{HCO}_3^-]_f}$$

$$\text{A. N. : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{4,0 \times 10^{-7} \times 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

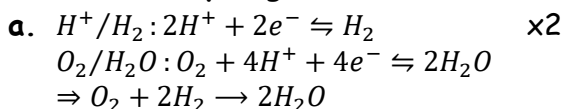
$$= 1,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{1,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) = 6,9$$

Le pH est passé de 7,4 à 6,9 : des crampes apparaissent.

Exercice 46 : Pile à combustible au méthanol

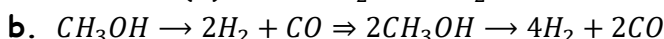
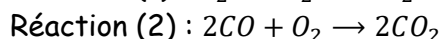
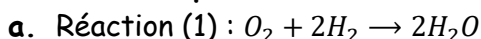
1. Pile au dihydrogène



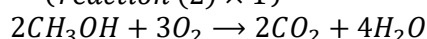
b. La réduction a lieu au pôle positif de la pile. C'est donc le dioxygène qui y réagit. L'oxydation a lieu au pôle négatif de la pile. C'est donc le dihydrogène qui y réagit.

c. Le dihydrogène est un gaz de très faible densité. Afin d'en avoir une quantité suffisante pour une autonomie intéressante, il est nécessaire d'avoir un réservoir de très grand volume, ce qui n'est pas adapté à un véhicule dans le cadre d'une utilisation quotidienne. La solution peut passer par un stockage sous forte pression. Dans ce cas, il faut alors des matériaux particuliers pour le réservoir, qui sont coûteux et lourds. Là encore, ce n'est pas forcément adapté à un véhicule dans le cadre d'une utilisation quotidienne.

2. Première pile au méthanol



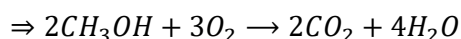
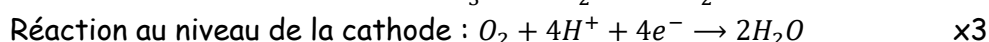
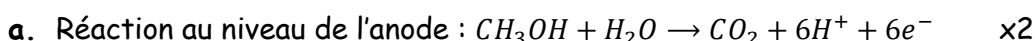
$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{réaction (1)} \times 2 \\ \text{réaction (2)} \times 1 \end{array} \right\} \Rightarrow$ L'équation bilan associée à la pile au méthanol peut alors s'écrire :



c. Un avantage d'une telle pile est le fait que le dihydrogène n'a plus à être stocké, mais est formé à partir du méthanol liquide, bien plus facile à stocker.

Un inconvénient d'une telle pile est la production de dioxyde de carbone, qui est un gaz à effet de serre.

3. Pile moderne au méthanol



Il s'agit bien de la même réaction que pour les anciennes piles à combustible au méthanol.

b. Les nouvelles piles au méthanol utilisent le méthanol en tant que réactif, sans passer par la formation de dihydrogène par réformage à haute température. Une telle pile est donc plus efficace d'un point de vue énergétique.

4. Utilisation dans un camping-car

a. $Q_{\text{jour}} = I\Delta t = 8 \times 10 \times 3600 = 2,9 \cdot 10^5 \text{ C}$

b. D'après l'équation de la réaction au niveau de l'anode, $n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{jour}} = \frac{n_{e^-, \text{jour}}}{6} = \frac{Q_{\text{jour}}}{6F} = \frac{Q_{\text{jour}}}{6F}$

$$\Rightarrow m_{\text{CH}_3\text{OH},\text{jour}} = n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{jour}} M_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{Q_{\text{jour}} M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{6F}$$

$$\Rightarrow V_{\text{CH}_3\text{OH},\text{jour}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH},\text{jour}}}{\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{Q_{\text{jour}} M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{6F \rho_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{Q_{\text{jour}} M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{6F d_{\text{CH}_3\text{OH}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

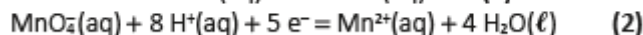
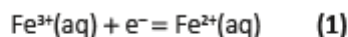
$$\Rightarrow V_{\text{CH}_3\text{OH},\text{jour}} = \frac{2,9 \cdot 10^5 \times 32}{6 \times 965 \cdot 10^3 \times 0,79 \times 1,00} = 2,0 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow V_{\text{CH}_3\text{OH},\text{mois}} = 30 V_{\text{CH}_3\text{OH},\text{jour}} = 60 \text{ mL}$$

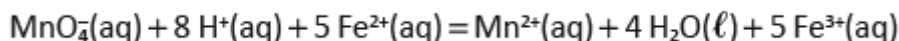
c. Les réducteurs usuels rencontrés dans cet exercice sont l'eau et le dihydrogène.

Exercice 47 : Un engrais contenant du fer.

a. Les demi-équations électroniques faisant intervenir les deux couples sont :



Les réactifs sont les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$; l'équation de la réaction (R) modélisant la transformation étudiée se détermine en réalisant la combinaison (2) - 5 × (1) :



b. Le quotient de réaction est :

$$Q_r = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}^4 \times a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{MnO}_4^-} \times a_{\text{H}^+}^8 \times a_{\text{Fe}^{2+}}^5} = \frac{\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{c^\circ} \times \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{c^\circ}\right)^5 \times 1}{\frac{[\text{MnO}_4^-]}{c^\circ} \times \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^8 \times \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}\right)^5}$$

$$= \frac{[\text{Mn}^{2+}] \times [\text{Fe}^{3+}]^5 \times (c^\circ)^8}{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8 \times [\text{Fe}^{2+}]^5}$$

À l'état final d'équilibre :

$$Q_{r,\text{éqb}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éqb}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éqb}}^5 \times (c^\circ)^8}{[\text{MnO}_4^-]_{\text{éqb}} \times [\text{H}^+]_{\text{éqb}}^8 \times [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éqb}}^5}$$

$$= \frac{\frac{x_f}{V_1 + V_2} \times \left(\frac{5x_f}{V_1 + V_2}\right)^5 \times (c^\circ)^8}{\frac{c_2 V_2 - x_f}{V_1 + V_2} \times (10^{-\text{pH}} \times c^\circ)^8 \times \left(\frac{c_1 V_1 - 5x_f}{V_1 + V_2}\right)^5}$$

$$Q_{r,\text{éqb}} = \frac{x_f \times (5x_f)^5}{(c_2 V_2 - x_f) \times (10^{-\text{pH}})^8 \times (c_1 V_1 - 5x_f)^5}$$

D'autre part : $Q_{r,\text{éqb}} = K(T)$.

Ainsi :

$$K(T) = \frac{x_f \times (5x_f)^5}{(c_2 V_2 - x_f) \times (10^{-\text{pH}})^8 \times (c_1 V_1 - 5x_f)^5}$$

Or on constate que : $c_1V_1 = 5c_2V_2$.

$$K(T) = \frac{x_f \times (5x_f)^5}{(c_2V_2 - x_f) \times (10^{-\text{pH}})^8 \times (5c_2V_2 - 5x_f)^5}$$

$$= \frac{x_f \times (5x_f)^5}{(c_2V_2 - x_f) \times (10^{-\text{pH}})^8 \times (5(c_2V_2 - x_f))^5}$$

$$K(T) = \frac{x_f \times (x_f)^5}{(c_2V_2 - x_f) \times (10^{-\text{pH}})^8 \times (c_2V_2 - x_f)^5}$$

$$= \frac{x_f^6}{(10^{-\text{pH}})^8 \times (c_2V_2 - x_f)^6}$$

$$\frac{x_f^6}{(c_2V_2 - x_f)^6} = K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8$$

$$\frac{x_f}{(c_2V_2 - x_f)} = \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}$$

$$x_f = (c_2V_2 - x_f) \times \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}$$

$$x_f \left(1 + \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8} \right) = c_2V_2 \times \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}$$

$$x_f = \frac{c_2V_2 \times \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}}{1 + \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}} = c_2V_2 \times \frac{\sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}}{1 + \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}}$$

$$x_f = c_2V_2 \times \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt[6]{K(T) \times (10^{-\text{pH}})^8}} \right)$$

A. N. : $x_f = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 16,0 \times 10^{-3} \text{ L}^{-1}$

$$\left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt[6]{10^{63} \times (10^0)^8}} \right)$$

$$x_f = 8,00 \times 10^{-5} \times \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt[6]{10^{63} \times 1^8}} \right) \text{ mol}$$

$$= 8,00 \times 10^{-5} \times (1 - 3,2 \times 10^{-11}) \text{ mol.}$$

c. $x_f = 8,00 \times 10^{-5} \times (1 - 3,2 \times 10^{-11}) \text{ mol} \approx 8,00 \times 10^{-5} \text{ mol.}$

À l'état d'équilibre final :

$$n_{\text{MnO}_4^-,f} = n_{\text{MnO}_4^-,i} - x_f = c_2V_2 - x_f = 8,00 \times 10^{-5} - 8,00 \times 10^{-5} = 0 \text{ mol.}$$

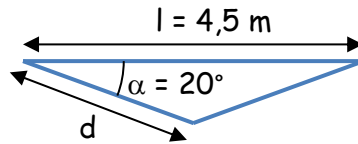
$$n_{\text{Fe}^{2+},f} = n_{\text{Fe}^{2+},i} - 5x_f = c_1V_1 - x_f = 4,00 \times 10^{-4} - 5 \times 8,00 \times 10^{-5} = 0 \text{ mol.}$$

La réaction (R) peut être considérée comme une réaction support de titrage car elle est totale.

Exercice 51 : Protection contre la corrosion

1. Questions préliminaires

- a. La coque du bateau est en acier, donc constituée majoritairement de fer. Pour la protéger de la corrosion, l'anode sacrificielle doit être constituée d'un métal dont le potentiel électrochimique est inférieur à celui du couple Fe^{2+}/Fe . D'après le document 1, l'anode sacrificielle peut être en zinc ou en aluminium.
- b. Schéma en coupe de la carène de longueur $L = 18$ m et de largeur immergée $l = 4,5$ m.



L'aire de la surface immergée est $S = 2dL = 2 \frac{l}{2} \cos(\alpha) L = Ll \cos(\alpha)$

$$\Rightarrow S = 18 \times 4,5 \times \cos(20) = 76 \text{ m}^2.$$

2. Problème

$$m_{Zn} = 2m_{Zn_{cons}} = 2n_{Zn_{cons}} M_{Zn}$$

L'électrode de zinc est oxydée en suivant l'équation de réaction suivante : $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

D'après l'équation de la réaction d'oxydation, $n_{Zn_{cons}} = \frac{n_{e^-_{éch}}}{2}$

$$\Rightarrow m_{Zn} = n_{e^-_{éch}} M_{Zn} = \frac{Q}{F} M_{Zn} = \frac{I \Delta t}{F} M_{Zn} = \frac{j S \Delta t}{F} M_{Zn}$$

$$\Rightarrow m_{Zn} = \frac{0,1 \times 76 \times 365 \times 24 \times 3600}{9,65 \cdot 10^4} \times 65,4 = 1,6 \cdot 10^5 \text{ g} = 1,6 \cdot 10^2 \text{ kg}$$