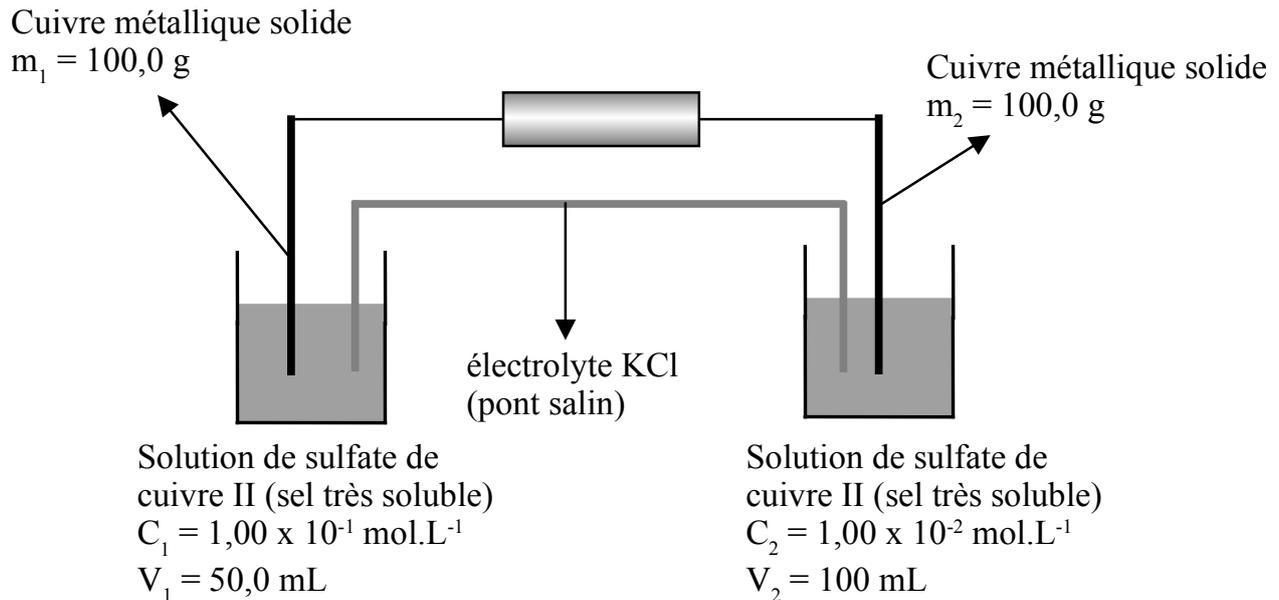


CTM – Chapitre H Exercice

Réactions d'oxydoréduction

Énoncé – Pile de concentration

On dispose d'une pile constituée initialement comme ci-dessous :



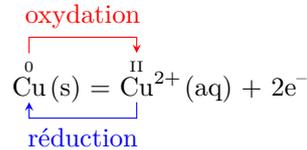
Donnée : $M_{\text{Cu}} = 63,6 \text{ g mol}^{-1}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$.

- Déterminer le sens de circulation du courant électrique et en déduire celui des électrons.
- En déduire les demi-équations électroniques aux demi-électrodes.
- Quelle est l'anode ? La cathode ?
- Écrire l'équation-bilan de la réaction qui avance.
- Déterminer la valeur de K° .
- Déterminer les concentrations et les masses à l'équilibre.
- Quelle est la quantité totale d'électricité débitée par la pile ?

Corrigé

On note « 1 » l'électrode de gauche et « 2 » l'électrode de droite.

1. Aux deux électrodes, on a une des deux demi-équations électroniques correspondant au couple $\overset{\text{II}}{\text{Cu}^{2+}}/\overset{0}{\text{Cu}}$:



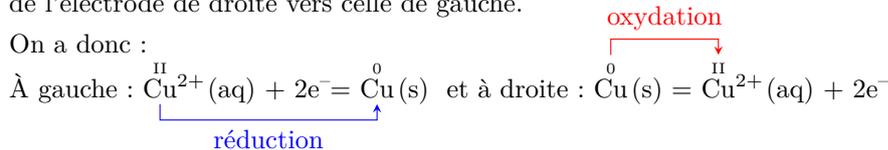
associées au potentiel de Nernst, à 25 °C : $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log([\text{Cu}^{2+}])$, avec les concentrations en mol L⁻¹ et le potentiel électrique en V.

À gauche : $E_{1,i} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log(C_1) = 0,31 \text{ V}$

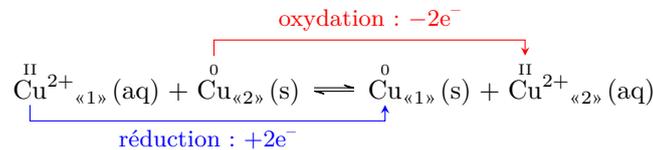
À droite : $E_{2,i} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log(C_2) = 0,28 \text{ V}$

On a donc $E_{1,i} > E_{2,i}$ et « 1 » est la borne + de la pile, et « 2 » est la borne -. Le courant électrique circule donc par le dipôle passif de « 1 » vers « 2 » et les électrons circulent de « 2 » vers « 1 », c'est-à-dire de l'électrode de droite vers celle de gauche.

2. On a donc :



3. La cathode est donc l'électrode de gauche « 1 » et l'anode est l'électrode de droite « 2 ».
4. L'équation-bilan de la réaction qui avance est donc, en indiquant « 1 » et « 2 » les espèces respectivement à gauche et à droite :



5. $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,059}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{\frac{2}{0,059}(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ)} = 10^0 = 1$
6. On dresse un tableau d'avancement en quantité de matière. Le système est hétérogène mais les deux solides (cuivre métallique) sont en très large excès donc il ne peuvent pas limiter la réaction et provoquer, par leur disparition, une rupture d'équilibre. La réaction est donc équilibrée et on note l'avancement final ξ_{eq} . On écrit l'égalité $Q_{r,eq} = K^\circ$:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{2,eq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{1,eq}} = K^\circ \quad \text{d'où} \quad \frac{\frac{C_2 V_2 + \xi_{eq}}{V_2}}{\frac{C_1 V_1 - \xi_{eq}}{V_1}} = K^\circ = 1$$

Finalemment : $\xi_{eq} = \frac{V_1 V_2 (C_1 - C_2)}{V_1 + V_2} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

$[\text{Cu}^{2+}]_{2,eq} = [\text{Cu}^{2+}]_{1,eq} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$

$m_{\text{Cu},1,eq} = m_1 + M_{\text{Cu}} \xi_{eq} = 100,2 \text{ g}; \quad m_{\text{Cu},2,eq} = m_2 - M_{\text{Cu}} \xi_{eq} = 99,8 \text{ g.}$

7. $Q = n_e \mathcal{F} \xi_{eq} = n_e \mathcal{N}_A e \xi_{eq}$

A.N. : $Q = 2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,8 \cdot 10^2 \text{ C} = 0,16 \text{ A h}$