

Exercices sur les piles 1

URL source du document

<http://www.chimix.net/>

Exercice 1

On considère la pile :

La demi pile de gauche : une tige de Ag trempée dans AgNO_3 ($c_1=5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) et NH_3 (0,2 mol/L)

La demi pile de droite : une tige de Ag trempée dans AgNO_3 ($c_2=5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) et $\text{NH}_3=2$ mol/L

On mesure la fém de cette pile $e = 0,12$ V.

Déterminer les polarités de la pile.

Déterminer l'indice de coordination n du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$.

corrigé

demi pile de gauche noté avec l'indice 1:

$$E_1 = E^0 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \ln [\text{Ag}^+]_1 \quad (1)$$

de plus $\text{Ag}^+ + n\text{NH}_3$ équilibre avec $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$.

$$K = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+]}{([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^n)} \quad (2)$$

conservation de l'élément argent :

$$[\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+] = c_1 \quad (3)$$

l'ammoniac est en large excès donc $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+]$ voisin de c_1

conservation de l'élément azote :

$$[\text{NH}_3] + n[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+] = 0,2 \quad (4)$$

l'ammoniac est en large excès donc $[\text{NH}_3]$ voisin de 0,2

repport dans (2) donne : $K = c_1 / ([\text{Ag}^+] 0,2^n)$

$$[\text{Ag}^+] = c_1 / (K 0,2^n)$$

$$E_1 = E^0 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \ln c_1 - 0,06 \ln (K 0,2^n)$$

demi pile de droite :

même travail que ci-dessus :

$$E_2 = E^0 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \ln c_2 - 0,06 \ln (K 2^n)$$

f.e.m de la pile : remarquons que $c_1 = c_2$.

$$E_1 - E_2 = 0,06 [\ln (K2^n) - \ln (K 0,2^n)] = 0,12$$

$$E_1 - E_2 = 0,06 \ln (2/0,2)^n = 0,06 n \log 10 = 0,06 n \text{ positif.}$$

donc E_1 supérieur à E_2 ; le premier compartiment est la borne positive.

et $0,06 n = 0,12$ donne $n=2$.

Exercice 2: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

En présence d'ion cyanure, les ions fer III et fer II forment des complexes de formules respectives $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

$$\text{On donne : } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = \text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \quad K_{d1} = 10^{-31}$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \quad K_{d2} = 10^{-24}$$

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad E_1^\circ = 0,77 \text{ V} ; \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \quad E_2^\circ = 0,35 \text{ V}$$

Préciser le nom de chaque complexe selon les règles de l'IUPAC

On considère une solution S_1 où coexistent des ions Fe^{3+} à la concentration $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et des ions Fe^{2+} à la concentration $C_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute progressivement 100 cm^3 d'une solution S_0 d'ions cyanure à la concentration $C_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à 100 cm^3 de la solution S_1 . On obtient une solution S_2 . Écrire, dans l'ordre où elles interviennent, les réactions qui se produisent. Sont-elles quantitatives ? Justifier qualitativement vos réponses.

- Calculer les concentrations dans la solution S_2 des ions : CN^- ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; Fe^{3+} et Fe^{2+}

On réalise la pile à 298 K, schématisée par la chaîne suivante : Pt / Solution S_1 // Pont salin // Solution S_2 / Pt

- Calculer les potentiels d'électrodes.

- En déduire l'équation globale de fonctionnement ainsi que le signe des pôles de la pile.

- Calculer la force électromotrice de la pile, ainsi que la variation d'enthalpie libre ΔG correspondant à l'équation de fonctionnement.

corrigé

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: hexacyanoferrate III ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: hexacyanoferrate II

ion cyanure en large excès par rapport au ions fer II et fer III.

les complexes sont très stables, donc réactions quantitatives

le complexe le plus stable se forme le premier : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = \frac{1}{2}C_1 \text{ en tenant compte de la dilution}$$

$$K_{d1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 10^{-31}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}](1 + [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]) = \frac{1}{2}C_1$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}](1 + 10^{-31} / [\text{CN}^-]^6) = \frac{1}{2}C_1$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \text{ voisin } \frac{1}{2}C_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

6 $\cdot 10^{-4}$ mol d'ion CN^- a réagi avec 10^{-4} mol d'ion fer III ; il en reste $0,02 - 6 \cdot 10^{-4} = 0,0194$ mol dans 0,2 L

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = \frac{1}{2}C_2 \text{ en tenant compte de la dilution}$$

$$K_{d2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6 / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 10^{-24}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}](1 + [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]) = \frac{1}{2}C_2$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}](1 + 10^{-24} / [\text{CN}^-]^6) = \frac{1}{2}C_2$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \text{ voisin } \frac{1}{2}C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

24 $\cdot 10^{-4}$ mol d'ion CN^- a réagi avec 4 $\cdot 10^{-4}$ mol d'ion fer II ;

il en reste $0,0194 - 24 \cdot 10^{-4} = 0,017$ mol dans 0,2 L

$$[\text{CN}^-] = 0,017 / 0,2 = 0,085 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6 / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 10^{-31}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-31} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{CN}^-]^6 = 10^{-31} \cdot 5 \cdot 10^{-4} / 0,085^6 = 1,2 \cdot 10^{-34} \text{ mol/L.}$$

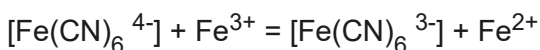
$$[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6 / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 10^{-24}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-24} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / [\text{CN}^-]^6 = 10^{-24} \cdot 2 \cdot 10^{-3} / 0,085^6 = 4,7 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L.}$$

$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) = 0,77 + 0,06 \log 0,25 = 0,73 \text{ V.}$$

$$E_2 = 0,77 + 0,06 \log([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]) = 0,35 + 0,06 \log 0,25 = 0,31 \text{ V.}$$

E_2 est inférieur à E_1 ; donc la solution 2 contient le réducteur le plus fort qui va s'oxyder en libérant des électrons (borne négative)



$$fem = E = E_1 - E_2 = 0,73 - 0,31 = 0,42 \text{ V.}$$

$$DG = - nFe = -1 \cdot 96500 \cdot 0,42 = -40,5 \text{ kJ/mol.}$$