

# Tp X11 NOTE COMPARAISON DE DEUX PILES

1. Pour déterminer la masse  $m_1$  de soluté de sulfate de fer ammonium hexahydraté (encore appelé sel de Mohr) de formule  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  de masse molaire  $M_1 = 392,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  qu'il faut peser, pour préparer un volume  $V_1 = 50,0 \text{ mL}$  d'une solution de concentration molaire en soluté apporté égale à  $C_1 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on applique la relation:

$$m_1 = C_1 \times M_1 \times V_1 = 0,100 \times 392,15 \times 50,0 \times 10^{-3} = 1,96 \text{ g}$$

2.1. Il apparaît un dépôt rouge sur le fer de clou: on peut émettre l'hypothèse qu'un dépôt de cuivre s'est formé sur le cuivre. A noter qu'en fin de Tp, ayant laissé le dispositif pendant toute la séance, on note un plus gros dépôt et surtout une décoloration de la solution initialement bleue de la solution de cuivre, preuve que les ions cuivre ont disparu.

**Remarque.** Certains élèves affirment que le clou a rouillé ... non il n'a pas rouillé au sens où il s'est déposé un oxyde de fer....c'est bien un dépôt de cuivre métallique ... Par ailleurs aucune réaction n'est visible sur la palque de cuivre.

2.2. L'équation de réaction associée à cette transformation:  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Fe}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

2.3. L'expression littérale du quotient de réaction  $Q_{r,i}$  à l'état initial:  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]_i}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_i} = 1,0$

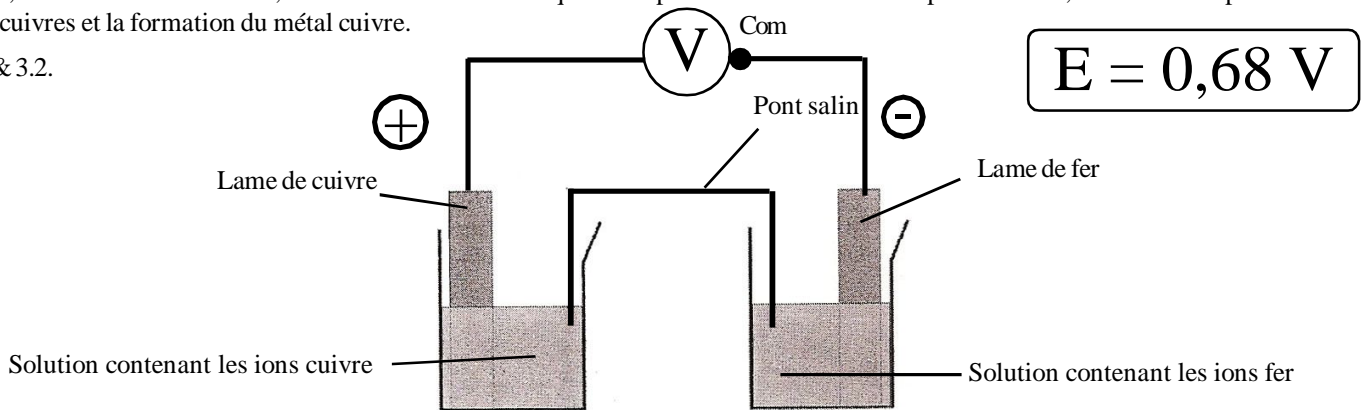
Si on fait le détail du calcul de  $Q_{r,i}$  il faut penser que les concentrations des espèces ioniques présentes dans le bécher ont été divisées par deux par effet de dilution, puisqu'on apporte le même volume des solutions ioniques  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans un même bécher. Donc initialement, dans l'hypothèse où aucune réaction n'a encore eu lieu,  $[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]_i = [\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_i = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et pas  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

de sorte que l'on aura comme calcul:  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]_i}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_i} = \frac{0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 1,0$

Alors évidemment ceux qui ont fait le détail du calcul ont le résultat compté juste mais le raisonnement faux, puisque rigoureusement ce n'est pas le calcul exact. Par contre, ceux qui ont simplement indiqué l'expression littérale du calcul du  $Q_{r,i}$  et qui ont trouvé égal à 1 en affirmant que les solutions étant de même concentration, n'ont pas faux dans leur raisonnement écrit, même si je suppose que la plupart n'aurait pas eu l'idée de tenir compte de l'effet de dilution s'ils avaient du exprimer le calcul numérique..... A noter qu'un seul binôme a tenu un raisonnement chiffré juste.

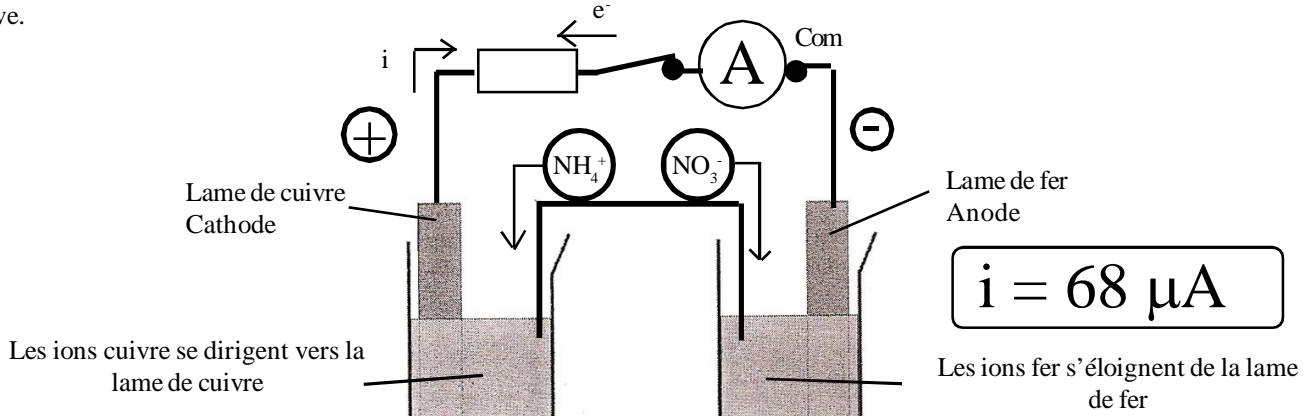
2.4. Sachant que la constante d'équilibre  $K$  est égale à  $10^{37}$ , on a donc  $Q_{r,i} < K$ : la réaction va évoluer dans le sens d'une augmentation de  $Q_r$ , donc dans le sens direct, c'est le sens d'évolution qui correspond aux observations expérimentales, à savoir la disparition des ions cuivres et la formation du métal cuivre.

3.1. & 3.2.



Comme on me précise «dans cette pile, le pôle positif est l'électrode de cuivre», je peux en déduire dans quel sens le courant circule et par conséquent placer sur ce même schéma un multimètre, qui sera un voltmètre, afin de mesurer la force électromotrice  $E_1$  de la pile, un voltmètre placé en dérivation, de telle sorte que la borne com soit branchée à l'électrode de fer pour que l'appareil indique une valeur positive.

4.1.a.



4.1.b. Le pont salin assure la continuité de la circulation des porteurs de charge:

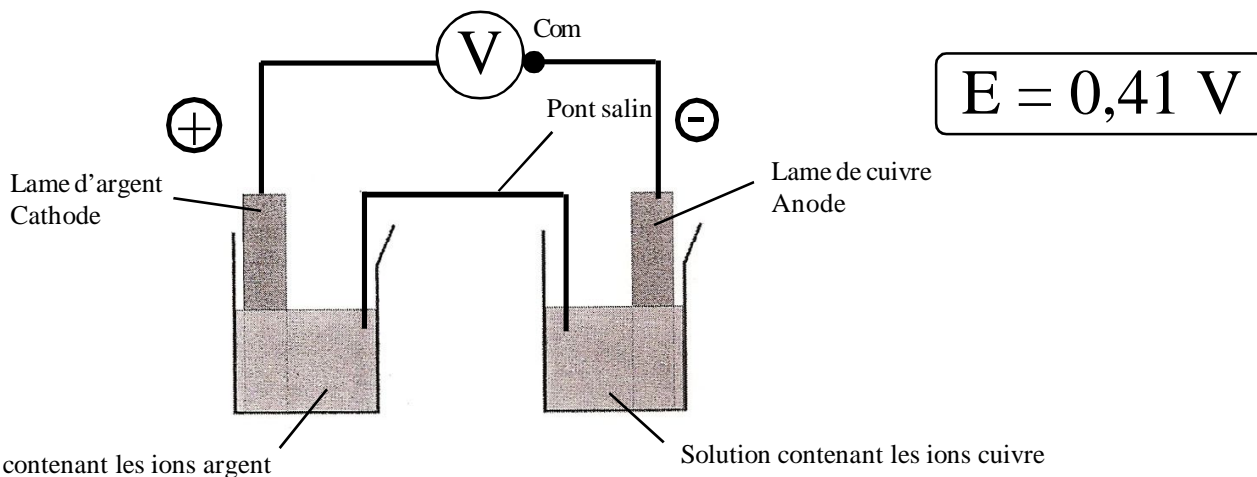
- Les ions nitrates négatifs se dirigent vers l'électrode de fer pour compenser l'excès d'ions positifs  $\text{Fe}^{2+}$  qui se forment dans la solution;
- Les ions ammonium positifs se dirigent vers l'électrode de cuivre pour compenser la disparition des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$

4.4. L'équation de réaction associée à la première pile est:  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$

Le cuivre est un produit de la réaction, par conséquent la masse de l'électrode de cuivre augmente

5.3. L'électrode argent joue le rôle de la borne positive car lorsqu'on a branché le voltmètre aux bornes de cette pile, il est apparu un signe moins devant la valeur de tension qui s'est affichée, lorsqu'on a relié la borne com du voltmètre à l'électrode d'argent. Le voltmètre était donc mal branché. On a inversé les branchements et une valeur positive de tension c'est alors affichée, preuve qu'il fallait relier la borne com du voltmètre à l'électrode de cuivre: l'électrode de cuivre est donc la borne négative.

5.4.



5.5. Pour cette seconde pile, l'équation de réaction associée à la seconde pile est:  $2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} = 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

Le cuivre est un réactif de la réaction, par conséquent la masse de l'électrode de cuivre diminue.

### 6. Etude théorique de la seconde pile.

6.1. Dans l'énoncé, on m'indique «D'après la théorie, on considère que la pile s'arrête de fonctionner quand le **réactif** limitant, constitué soit par les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , soit par les ions  $\text{Ag}^{+}$ , a été complètement consommé.» Le réactif limitant est donc l'ion argent, puisque l'ion cuivre est un produit de la réaction donc il ne peut pas limiter la réaction.

6.2. Il nous faut calculer la quantité de matière d'ions argent introduite, en appliquant la relation:

$$n_{(\text{Ag}^+)i} = C \times V = 0,10 \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

D'après la demi-équation,  $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + e^{-} = \text{Ag}_{(s)}$  on constate  $n_{(\text{Ag}^+) \text{ totalement consommé}} = n_{(e^{-}) \text{ échangé}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

On peut maintenant calculer la charge maximale Q d'électricité que pourrait théoriquement débiter cette pile, en appliquant la relation:

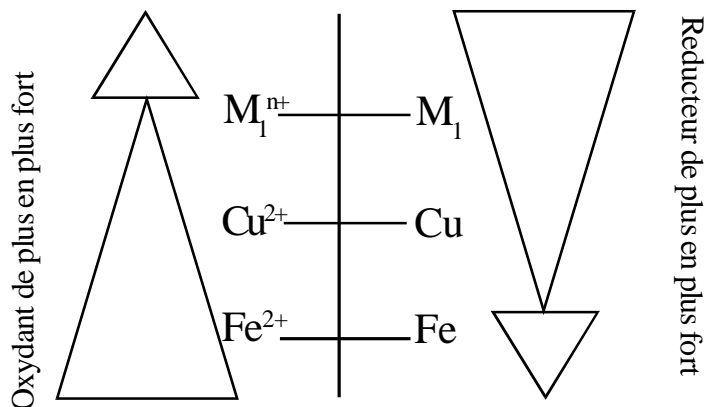
$$Q = n_{(e^{-}) \text{ échangé}} \times F = n_{(e^{-}) \text{ échangé}} \times N_A \times e = 2,0 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} = 1,9 \times 10^2 \text{ C.}$$

A noter que l'on ne donnait pas la valeur de la constante de Faraday, voilà une question intéressante, en ce sens qu'il faut avoir compris que la constante de Faraday représente la charge électrique transportée par une mole d'électrons, donc c'est bien le produit de la constante d'Avogadro (qui représente le nombre d'électrons qu'il y a dans une mole) par la charge électrique portée par 1 électron ...

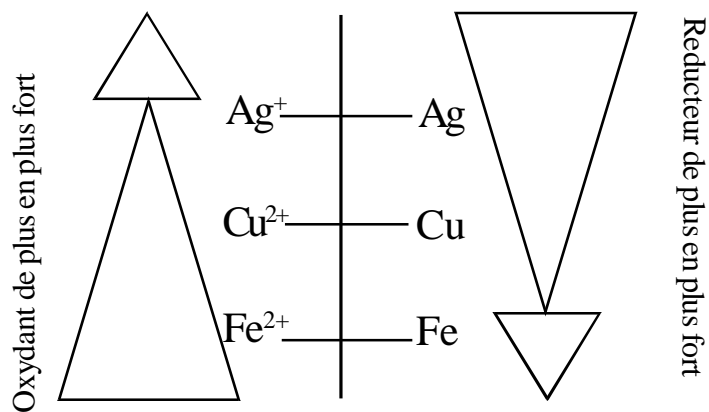
6.3. On applique la relation  $Q = I \cdot \Delta t$ , soit  $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1,9 \times 10^2}{55 \times 10^{-6}} = 3,5 \times 10^6 \text{ s} = \frac{3,5 \times 10^6}{3600} \text{ h} = 972 \text{ heures}$

### 7. Classement des couples oxydant / réducteur.

Pour la première pile, l'électrode de cuivre joue le rôle du pôle positif de la pile



□ Pour la seconde pile, l'électrode de cuivre joue le rôle du pôle négatif de la pile: les ions  $\text{Ag}^+$  sont donc meilleurs oxydants que les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . On va donc classer les deux couples ainsi:



A noter, qu'un même couple oxydant/réducteur peut, suivant l'autre couple avec lequel il est associé, changer de polarité.