La pile sous toutes ses faces

Bac S 2008 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 4 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Légender la figure 1 de l'annexe : nature de chaque électrode, ions métalliques présents dans les béchers, sens conventionnel du courant et sens de déplacement des électrons.

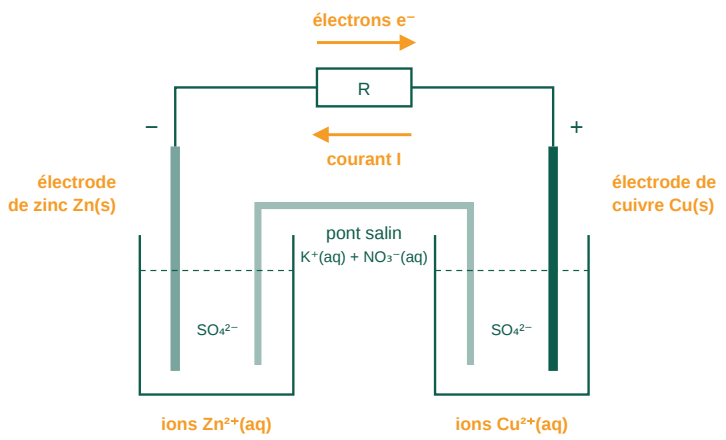
Données utiles l'électrode positive est l'électrode de cuivre

La borne $+$ est en cuivre : l'électrode de droite est en cuivre, celle de gauche (borne $-$) en zinc. Chaque métal plonge dans la solution de son cation : $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq)}$ à gauche, $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$ à droite.

Dans le circuit extérieur, le courant sort par la borne $+$ et va du cuivre vers le zinc à travers la résistance ; les électrons circulent en sens inverse.

Voir la figure 1 complétée : zinc ($-$) et $\mathrm{Zn^{2+}}$ à gauche, cuivre ($+$) et $\mathrm{Cu^{2+}}$ à droite, courant du cuivre vers le zinc, électrons du zinc vers le cuivre.

PIÈGE
Dessiner les électrons dans le pont salin ou dans les solutions. Ils ne circulent que dans les métaux (électrodes, fils, résistance) ; en solution, ce sont les ions qui portent le courant.



1.1 · Figure 1 de l'annexe complétée (en orange : ce que l'élève ajoute)

1.2 Écrire les équations des réactions aux électrodes en précisant, pour chacune, s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

Les électrons quittent l'électrode de zinc : le zinc en cède, il est oxydé. Ils arrivent à l'électrode de cuivre, où les ions cuivre(II) les captent : ils sont réduits.

Électrode de zinc, oxydation : $\mathrm{Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$; électrode de cuivre, réduction : $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)}$

MÉTHODE
Partir du sens des électrons. L'électrode qui les envoie dans le circuit est le siège d'une oxydation (anode) ; celle qui les reçoit est le siège d'une réduction (cathode). Dans une pile, l'anode est la borne négative.

1.3 En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

Chaque demi-équation met en jeu 2 électrons : on les additionne membre à membre.

$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) = Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)}$

1.4.1 Donner l'expression littérale du quotient de réaction associé à l'équation de la question 1.3.

Les solides $\mathrm{Zn(s)}$ et $\mathrm{Cu(s)}$ n'apparaissent pas dans le quotient de réaction.

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]}{[\mathrm{Cu^{2+}}]}$$

1.4.2 Calculer la valeur $Q_{r,i}$ du quotient de réaction dans l'état initial.

Données utiles $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = [\mathrm{Zn^{2+}}]_i = 1{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]_i}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i} = \frac{1{,}0}{1{,}0}$$

$Q_{r,i} = 1{,}0$ (sans unité)

1.4.3 Cette valeur est-elle en accord avec la polarité de la pile indiquée dans l'énoncé ? Justifier.

Données utiles $K = 1{,}9 \times 10^{37}$ pour $\mathrm{Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)}$; $Q_{r,i} = 1{,}0$ (1.4.2)

$Q_{r,i} = 1{,}0 < K = 1{,}9 \times 10^{37}$: le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation.

Dans ce sens, le zinc est oxydé : il fournit des électrons au circuit extérieur, l'électrode de zinc est donc la borne négative. Les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ consomment des électrons à l'électrode de cuivre, qui est la borne positive.

Oui : $Q_{r,i} < K$ impose le sens direct, donc le cuivre est bien l'électrode positive.

MÉTHODE
Critère d'évolution : comparer $Q_{r,i}$ à K. Si $Q_{r,i} < K$, sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse. On en déduit quelle espèce est oxydée, donc d'où partent les électrons, donc la borne négative.

1.5 Comment évoluent les concentrations des ions métalliques dans chacun des béchers ?

D'après l'équation de fonctionnement, les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont consommés et les ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ sont formés.

$[\mathrm{Cu^{2+}}]$ diminue dans le bécher de droite ; $[\mathrm{Zn^{2+}}]$ augmente dans le bécher de gauche.

1.6 En déduire le sens du mouvement des ions présents dans le pont salin.

Chaque solution doit rester électriquement neutre. Côté zinc, des charges positives ($\mathrm{Zn^{2+}}$) apparaissent : des anions viennent les compenser. Côté cuivre, des charges positives ($\mathrm{Cu^{2+}}$) disparaissent : des cations viennent les remplacer.

Les ions $\mathrm{NO_3^-}$ migrent vers le bécher contenant le zinc, les ions $\mathrm{K^+}$ vers le bécher contenant le cuivre.

COMPRENDRE
Le pont salin ferme le circuit. Sans lui, les charges s'accumuleraient dans les béchers et la pile cesserait aussitôt de débiter. Les cations y vont dans le sens du courant, les anions en sens inverse.

2.1 Identifier les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent dans le fonctionnement de l'accumulateur en générateur.

Données utiles $PbO_2\,(s) + 4\,H^+\,(aq) + Pb\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + Pb^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)$

Le plomb est oxydé : $Pb\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$.

L'oxyde de plomb est réduit :
$PbO_2\,(s) + 4\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)$.

La somme des deux demi-équations redonne bien l'équation de l'énoncé.

Couples : $Pb^{2+}\,(aq)$ / $Pb\,(s)$ et $PbO_2\,(s)$ / $Pb^{2+}\,(aq)$

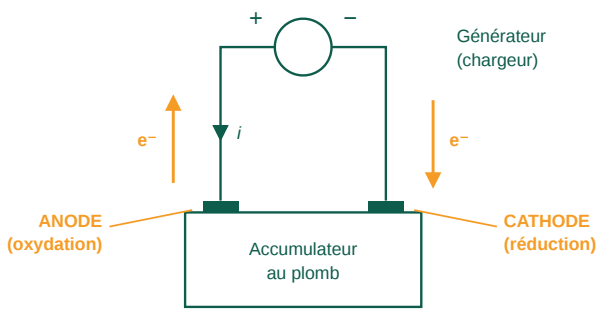
COMPRENDRE
L'ion Pb^{2+} est écrit deux fois dans l'équation car il a deux origines. Il est l'oxydant du premier couple et le réducteur du second : il appartient aux deux.

2.2 Sur la figure 2, indiquer l'anode et la cathode de l'accumulateur pendant la charge.

Les électrons circulent en sens inverse du courant i imposé par le chargeur. Ils quittent donc l'électrode de gauche, reliée à la borne $+$ du générateur : il s'y produit une oxydation, c'est l'anode. Ils arrivent à l'électrode de droite, reliée à la borne $-$: il s'y produit une réduction, c'est la cathode.

Anode : électrode de gauche (reliée au $+$ du chargeur) ; cathode : électrode de droite (reliée au $-$).

PIÈGE
Associer « anode » à « borne négative » comme pour la pile. L'anode est toujours le siège de l'oxydation ; dans un électrolyseur, elle est reliée à la borne positive du générateur.



2.2 · Figure 2 de l'annexe complétée : les électrons circulent en sens inverse du courant i

2.3 La transformation qui a lieu lors de la charge est-elle spontanée ou forcée ?

Le chargeur impose un courant de sens opposé à celui que l'accumulateur débiterait seul. Le système évolue alors dans le sens inverse de son sens spontané, grâce à l'énergie électrique reçue.

La transformation est forcée.

2.4 Écrire l'équation de la réaction qui modélise, dans le sens direct, la transformation qui se produit lors de la charge.

La charge est la réaction inverse de celle de la décharge.

$2\,Pb^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) = PbO_2\,(s) + 4\,H^+\,(aq) + Pb\,(s)$

2.5 Comment évolue le quotient de cette réaction par rapport à la constante d'équilibre lors de la charge ?

Pour l'équation de la question 2.4 : $Q_r = \dfrac{[\mathrm{H^+}]^4}{[\mathrm{Pb^{2+}}]^2}$, de constante d'équilibre K.

Spontanément, le système évolue dans le sens inverse de cette équation (décharge) : c'est donc que $Q_r > K$.

Pendant la charge, $[\mathrm{Pb^{2+}}]$ diminue et $[\mathrm{H^+}]$ augmente : Q_r augmente.

Q_r, déjà supérieur à K, augmente : il s'éloigne de K.

COMPRENDRE
C'est la signature d'une transformation forcée. Une évolution spontanée rapproche toujours Q_r de K ; ici, l'énergie fournie par le générateur l'en écarte.

3.1 Calculer la quantité de matière de dihydrogène consommée pendant la durée du trajet.

Données utiles $m(\mathrm{H_2}) = 2{,}5$ kg ; $M(\mathrm{H}) = 1{,}00\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$M(\mathrm{H_2}) = 2 \times M(\mathrm{H}) = 2{,}00\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $m(\mathrm{H_2}) = 2{,}5 \times 10^3$ g.

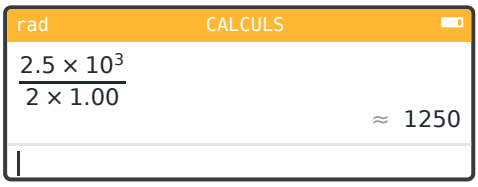
$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{m(\mathrm{H_2})}{M(\mathrm{H_2})} = \frac{2{,}5 \times 10^3}{2{,}00} = 1{,}25 \times 10^3\ \mathrm{mol}$$

$n(\mathrm{H_2}) \approx 1{,}3 \times 10^3$ mol (valeur non arrondie $1{,}25 \times 10^3$ mol conservée pour la suite)

PIÈGE
Laisser la masse en kilogrammes alors que la masse molaire est en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, ou prendre $M(\mathrm{H}) = 1{,}00$ au lieu de $M(\mathrm{H_2}) = 2{,}00\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse 2,5 kg, donnée la moins précise. On garde cependant la valeur non arrondie dans les calculs suivants pour ne pas cumuler les arrondis.

À LA CALCULATRICE



3.2 En déduire la quantité d'électrons (en mol) qui circule dans le circuit extérieur.

Données utiles $\mathrm{H_2\,(g) = 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-}$; $n(\mathrm{H_2}) = 1{,}25 \times 10^3$ mol (3.1)

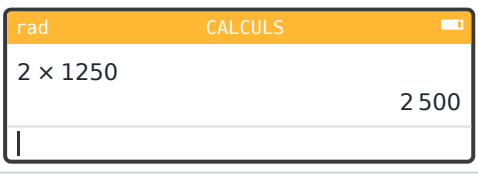
D'après la demi-équation à la borne négative, chaque mole de dihydrogène consommée libère 2 moles d'électrons :

$n(e^-) = 2\,n(\mathrm{H_2}) = 2 \times 1{,}25 \times 10^3$

$n(e^-) = 2{,}5 \times 10^3$ mol

MÉTHODE
Avec un tableau d'avancement de $\mathrm{O_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O}$: pour un avancement x, $n(\mathrm{H_2})$ consommée vaut $2x$ et 4 électrons sont échangés, soit $n(e^-) = 4x = 2\,n(\mathrm{H_2})$. Même résultat.

À LA CALCULATRICE



3.3 Calculer la quantité d'électricité totale débitée par la pile, puis l'intensité du courant, supposée constante pendant le trajet.

Données utiles $F = 9{,}65 \times 10^4$ C · mol^{-1} ; $\Delta t = 6$ h 40 min ; $n(e^-) = 2{,}5 \times 10^3$ mol (3.2)

Quantité d'électricité : $Q = n(e^-) \times F = 2{,}5 \times 10^3 \times 9{,}65 \times 10^4 = 2{,}4 \times 10^8$ C

Durée : $\Delta t = 6 \times 3600 + 40 \times 60 = 2{,}40 \times 10^4$ s

Intensité constante : $Q = I \times \Delta t$, donc

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{2{,}41 \times 10^8}{2{,}40 \times 10^4} = 1{,}0 \times 10^4 \text{ A}$$

$Q = 2{,}4 \times 10^8$ C et $I = 1{,}0 \times 10^4$ A

PIÈGE

Laisser la durée en heures ou écrire 6 h 40 min = 6,40 h. Dans $Q = I \times \Delta t$, la durée est en secondes : 40 min valent 2 400 s, soit 0,67 h.

COMPRENDRE

Le faraday est la charge d'une mole d'électrons : $F = N_A \times e = 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19} \approx 9{,}6 \times 10^4$ C · mol^{-1}. Les deux dernières données de l'énoncé permettent de le retrouver.

À LA CALCULATRICE

