Des piles qui évoluent

Bac S 2011 La Réunion (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

I.1 Quelle propriété de l'eau salée Volta faisait-il intervenir en l'utilisant, plutôt que de l'eau « pure », pour imbiber le carton ?

L'eau salée contient beaucoup d'ions, $\mathrm{Na^+\,(aq)}$ et $\mathrm{Cl^-\,(aq)}$, alors que l'eau pure n'en contient presque pas.

L'eau salée est **conductrice** du courant électrique.

COMPRENDRE
Le carton imbibé joue le rôle de l'électrolyte : il ferme le circuit à l'intérieur de la pile. Avec de l'eau pure, le courant serait quasi nul.

I.2 Quelle est la nature des porteurs de charges qui peuvent se déplacer dans le disque de carton imbibé ?

Dans le carton imbibé, les porteurs de charges sont les **ions** de la solution (cations et anions).

PIÈGE
Répondre « les électrons ». Ils ne circulent que dans les métaux et les fils ; en solution, le courant est dû au déplacement des ions.

I.3.1 Sachant que l'une des demi-équations est $\mathrm{Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$, trouver l'autre demi-équation.

Données utiles équation de fonctionnement : $\mathrm{Zn\,(s) + 2\,H_2O\,(l) = Zn^{2+}\,(aq) + H_2\,(g) + 2\,HO^-\,(aq)}$

Le zinc cède deux électrons ; ils sont captés par l'eau, qui donne les produits restants de l'équation, $\mathrm{H_2}$ et $\mathrm{HO^-}$.

$\mathrm{2\,H_2O\,(l) + 2\,e^- = H_2\,(g) + 2\,HO^-\,(aq)}$

MÉTHODE
Retirer de l'équation de fonctionnement les espèces de la demi-équation connue, puis vérifier la conservation des éléments et des charges : ici $0 - 2 = 0 - 2$.

I.3.2 Rappeler la définition d'un réducteur, puis indiquer quel est le réactif réducteur dans cette pile.

Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

Ici, $\mathrm{Zn\,(s)}$ cède deux électrons en devenant $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq)}$.

Le réactif réducteur est le **zinc métallique** $\mathrm{Zn\,(s)}$.

PIÈGE
Confondre « réducteur » et « espèce réduite ». Le réducteur est oxydé ; c'est l'eau, oxydant de la réaction, qui est réduite.

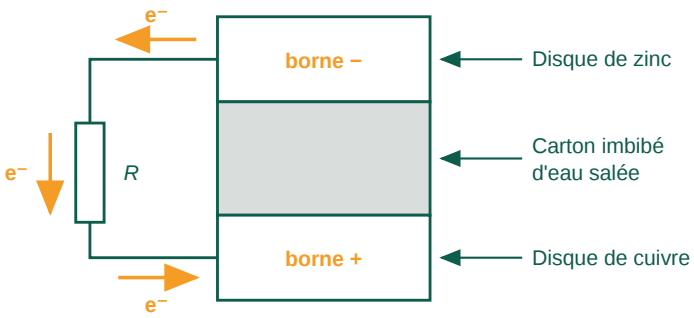
I.4.1 Compléter le schéma de l'annexe 1 en indiquant le sens de déplacement des électrons dans le circuit, la borne positive et la borne négative de la pile.

Le zinc est oxydé : il libère des électrons, qui quittent le disque de zinc par le fil, traversent le conducteur ohmique et arrivent au disque de cuivre.

Les électrons sortent de la pile par sa borne négative.

Borne $-$: disque de zinc ; borne $+$: disque de cuivre ; les électrons vont du zinc vers le cuivre dans le circuit extérieur.

COMPRENDRE
Le courant électrique circule en sens inverse des électrons : il sort par la borne $+$ (cuivre) et traverse R vers le zinc. Le cuivre ne réagit pas ; l'eau est réduite à sa surface.



I.4.1 · Annexe 1 complétée : sens des électrons et bornes de la pile

I.4.2 Quel appareil pourrait-on ajouter dans le montage pour mesurer l'intensité du courant dans le conducteur ohmique ? Comment le brancherait-on ?

Un **ampèremètre**, branché **en série** avec le conducteur ohmique.

MÉTHODE
Pour lire une intensité positive, le courant doit entrer par la borne mA (ou A) et sortir par la borne COM : la borne COM est donc du côté du zinc.

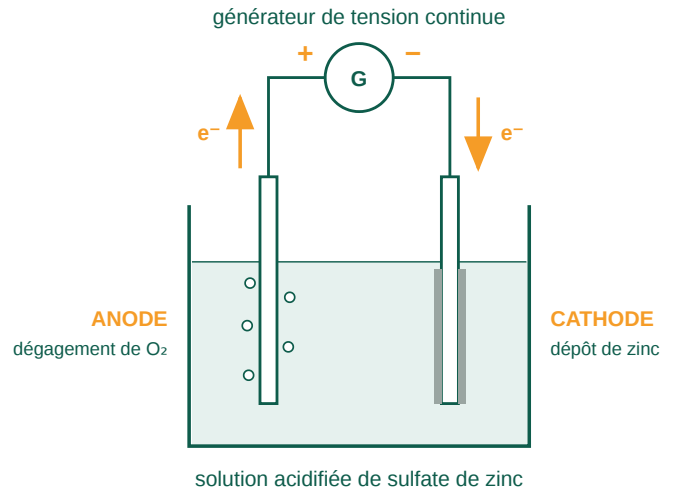
I.5.1 Faire le schéma de l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc réalisable au laboratoire. Préciser la nature et le sens de déplacement des porteurs de charges à l'extérieur de l'électrolyseur, ainsi que la polarité du générateur.

Montage : deux électrodes inertes plongent dans la solution et sont reliées aux bornes d'un générateur de tension continue (voir schéma).

Dans les fils, les porteurs de charges sont les **électrons**. Le zinc se dépose par réduction de Zn^{2+} : cette électrode reçoit des électrons, elle est donc reliée à la borne $-$ du générateur.

Les électrons partent de la borne $-$ du générateur vers l'électrode où se dépose le zinc, et reviennent de l'autre électrode vers la borne $+$.

PIÈGE
Oublier le générateur ou sa polarité. Sans générateur, il n'y a pas d'électrolyse ; un schéma de pile (conducteur ohmique entre les électrodes) ne rapporte aucun point.



I.5.1 · Électrolyse au laboratoire ; anode et cathode repérées (question I.5.4)

I.5.2 Indiquer les formules chimiques de toutes les espèces présentes à l'état initial dans la solution.

La solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique contient :

- le solvant : $\mathrm{H_2O\,(l)}$;
- les ions zinc $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq)}$ et les ions sulfate $\mathrm{SO_4^{2-}\,(aq)}$;
- les ions hydrogène $\mathrm{H^+\,(aq)}$ apportés par l'acide.

Espèces présentes : $\mathrm{H_2O\,(l)}$, $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq)}$, $\mathrm{SO_4^{2-}\,(aq)}$, $\mathrm{H^+\,(aq)}$.

PIÈGE
Oublier l'eau. Le solvant est une espèce présente, et c'est justement lui qui réagit à l'anode.

I.5.3 Écrire les demi-équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes, compte tenu des observations et sachant que l'eau subit une oxydation à l'anode.

Données utiles couples $\mathrm{Zn^{2+}(aq)/Zn\,(s)}$, $\mathrm{H^+(aq)/H_2\,(g)}$, $\mathrm{O_2(g)/H_2O\,(l)}$; dépôt de zinc à la cathode, dégagement de dioxygène à l'anode

À la cathode (réduction), un dépôt de zinc est observé :

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

La réduction $\mathrm{2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2\,(g)}$ y est aussi envisageable, mais aucun dégagement de dihydrogène n'est signalé.

À l'anode (oxydation), l'eau donne du dioxygène :

Cathode : $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s)}$; anode : $\mathrm{2\,H_2O\,(l) = O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^-}$

MÉTHODE
Équilibrer une demi-équation en milieu acide : l'élément principal, puis O avec $\mathrm{H_2O}$, puis H avec $\mathrm{H^+}$, enfin les charges avec des électrons.

I.5.4 Indiquer l'anode et la cathode sur le schéma précédent.

L'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation, la cathode celle où a lieu la réduction.

Anode : électrode reliée à la borne $+$ (dégagement de $\mathrm{O_2}$) ; cathode : électrode reliée à la borne $-$ (dépôt de zinc). Voir le schéma de la question I.5.1.

COMPRENDRE
Ces définitions valent pour une pile comme pour un électrolyseur, mais les signes s'inversent : dans une pile, l'anode est la borne $-$; dans un électrolyseur, elle est reliée à la borne $+$.

I.6 Écrire l'équation de la réaction de cette électrolyse.

L'anode libère 4 électrons quand la cathode n'en consomme que 2 : la demi-équation de la cathode est multipliée par 2, puis les deux sont additionnées.

$$\mathrm{2\,Zn^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) = 2\,Zn\,(s) + O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq)}$$

PIÈGE
Laisser des électrons dans l'équation finale, ou additionner sans multiplier : les charges ne seraient pas conservées. Ici : $+4$ de chaque côté.

I.7 S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Justifier.

La réaction n'a lieu que si le générateur fournit de l'énergie électrique au système : c'est lui qui impose le sens de circulation des électrons, donc le sens de la réaction. Si on l'enlève, le dépôt de zinc et le dégagement gazeux cessent.

L'électrolyse est une transformation **forcée**.

COMPRENDRE
Une pile convertit de l'énergie chimique en énergie électrique lors d'une transformation spontanée ; un électrolyseur reçoit de l'énergie électrique et fait évoluer le système dans le sens inverse du sens spontané.

I.8.1 Calculer la quantité d'électricité Q qui traverse l'électrolyseur en 24 heures.

Données utiles $I = 4{,}3 \times 10^4$ A ; $\Delta t = 24$ h

Le courant est constant : $Q = I \times \Delta t$, avec $\Delta t = 24 \times 3600 = 86\,400$ s.

$$Q = 4{,}3 \times 10^4 \times 86\,400 = 3{,}7 \times 10^9 \text{ C}$$

$Q = 3{,}7 \times 10^9$ C

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$4.3 \times 10^4 \times 24 \times 3600$

$\approx 3.7152 \times 10^9$

PIÈGE
Laisser la durée en heures : le coulomb est un ampère-seconde.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme I. Dans les calculs suivants, on reprend la valeur non arrondie $3{,}7152 \times 10^9$ C pour ne pas cumuler les arrondis.

I.8.2 Montrer que la quantité d'électrons qui circulent pendant cette même durée est $n_{e^-} = 3{,}9 \times 10^4$ mol.

Données utiles $Q = 3{,}7152 \times 10^9$ C (I.8.1) ; $N_A = 6{,}0 \times 10^{23}$ mol^{-1} ; $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C

Chaque électron porte la charge e en valeur absolue, et une mole d'électrons en contient N_A :

$$Q = n_{e^-} \times N_A \times e \quad \text{donc} \quad n_{e^-} = \frac{Q}{N_A \times e}$$

$$n_{e^-} = \frac{3{,}7152 \times 10^9}{6{,}0 \times 10^{23} \times 1{,}6 \times 10^{-19}} = 3{,}87 \times 10^4 \text{ mol}$$

$n_{e^-} \approx 3{,}9 \times 10^4$ mol : c'est bien la valeur annoncée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{3.7152 \times 10^9}{6.0 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19}}$

≈ 38700

$\dfrac{3.7152 \times 10^9}{9.65 \times 10^4}$

≈ 38499.48

COMPRENDRE
Le produit $N_A \times e$ est le faraday. Avec la valeur plus précise $9{,}65 \times 10^4$ C · mol^{-1} donnée aussi par l'énoncé, on obtient $3{,}85 \times 10^4$ mol, soit $3{,}8 \times 10^4$: l'écart vient seulement de l'arrondi des constantes.

I.8.3 Calculer $n(\text{Zn})_f$, la quantité de zinc formé, puis $m(\text{Zn})_f$, la masse de zinc produit en 24 heures.

Données utiles $n_{e^-} = 3{,}87 \times 10^4$ mol (I.8.2) ; $M(\text{Zn}) = 65{,}4$ g · mol^{-1}

D'après $\text{Zn}^{2+}\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^- = \text{Zn}\,(\text{s})$, il faut deux moles d'électrons pour déposer une mole de zinc :

$$n(\text{Zn})_f = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{3{,}87 \times 10^4}{2} = 1{,}9 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$m(\text{Zn})_f = n(\text{Zn})_f \times M(\text{Zn}) = 1{,}935 \times 10^4 \times 65{,}4 = 1{,}3 \times 10^6 \text{ g}$$

$n(\text{Zn})_f = 1{,}9 \times 10^4$ mol et $m(\text{Zn})_f = 1{,}3 \times 10^6$ g, soit environ 1,3 tonne par jour.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 : la masse trouvée serait doublée. Le coefficient des électrons se lit dans la demi-équation de la cathode, pas dans l'équation bilan.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{38\,700}{2}$ ≈ 19350

19 350 × 65.4 ≈ 1265490

I.8.4 Vérifier que la concentration en ions zinc dans la solution au bout des 24 h est $[Zn^{2+}]_f = 6{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données utiles $[Zn^{2+}]_i = 10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V = 5{,}0\ \text{m}^3 = 5{,}0\times10^3$ L ; $n(Zn)_f = 1{,}935\times10^4$ mol (I.8.3)

Quantité initiale : $n(Zn^{2+})_i = [Zn^{2+}]_i \times V = 10\times5{,}0\times10^3 = 5{,}0\times10^4$ mol.

Chaque atome de zinc déposé provient d'un ion Zn^{2+} consommé, donc $n(Zn^{2+})_f = n(Zn^{2+})_i - n(Zn)_f$. Le volume étant supposé constant :

$$[Zn^{2+}]_f = \frac{n(Zn^{2+})_i - n(Zn)_f}{V} = \frac{5{,}0\times10^4 - 1{,}935\times10^4}{5{,}0\times10^3} = 6{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[Zn^{2+}]_f = 6{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la valeur de l'énoncé est vérifiée.

PIÈGE
Garder V en m^3 avec une concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $1\ \text{m}^3 = 10^3$ L.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{10\times5.0\times10^3 - 19\,350}{5.0\times10^3}$ ≈ 6.13