Corrigé et barème – Piles et électrolyse : transformations spontanées et forcées

Oxydants et réducteurs usuels, caractère réducteur des métaux du bloc s ; transfert d'électrons par contact ou par un circuit extérieur ; pile : demi-piles, pont salin, polarité, tension à vide ; usure et capacité électrique d'une pile ; électrolyse, transformation forcée, quantités de matière et rendement faradique ; stockage et conversion de l'énergie chimique.

Durée : 90 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spécialité Physique-Chimie Terminale

Exercice 1 – Une pile étain-cuivre ★★ *(5 pts)*

a) Les métaux sont solides : $Q_r = \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Sn^{2+}]}$ (0,5 pt). $Q_{r,i} = 0{,}140 \div 0{,}100 = 1{,}40$, très supérieur à K : le système évolue dans le **sens inverse** de l'équation écrite, $Sn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + Cu(s)$ (0,5 pt). (1)

b) Lame d'étain : $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2\,e^-$, oxydation : **anode, pôle −** (0,5 pt). Lame de cuivre : $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$, réduction : **cathode, pôle +** (0,5 pt). (1)

c) Circuit extérieur : électrons de la lame d'étain vers la lame de cuivre, courant de la lame de cuivre vers la lame d'étain (0,5 pt). Pont salin : les ions K^+ vont vers la solution de cuivre, où des ions Cu^{2+} disparaissent ; les ions NO_3^- vers celle de l'étain, où des ions Sn^{2+} apparaissent (0,5 pt). (1)

d) $n(Sn) = 2{,}50 \div 118{,}7 \approx 2{,}11 \times 10^{-2}$ mol et $n(Cu^{2+}) = 0{,}0500 \times 0{,}140$ mol, soit $7{,}00 \times 10^{-3}$ mol ; dans le sens de fonctionnement, la constante vaut $1 \div K \approx 2 \times 10^{16}$: transformation totale, Cu^{2+} limitant, $x_{max} = 7{,}00 \times 10^{-3}$ mol (0,5 pt). Deux électrons échangés : $Q_{max} = 2 \times 7{,}00 \times 10^{-3} \times 96\,500 \approx \mathbf{1{,}35 \times 10^{3}\ C}$, soit $1\,351 \div 3{,}6 \approx \mathbf{375\ mA{\cdot}h}$ (0,5 pt). (1)

e) $\Delta t = 1\,351 \div 0{,}0200 = 67\,550$ s, soit **18,8 h** (0,5 pt). $n(Sn) = x_{max} = 7{,}00 \times 10^{-3}$ mol : $m = 7{,}00 \times 10^{-3} \times 118{,}7 \approx \mathbf{0{,}831\ g}$ (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Lire le sens de fonctionnement sur l'équation écrite : avec $K \approx 5 \times 10^{-17}$ et $Q_{r,i} = 1{,}40$, c'est la réaction inverse qui avance. Et la lame d'étain n'est en excès que parce que le calcul le montre.

Exercice 2 – Une pile bouton à l'oxyde d'argent ★★ *(5 pts)*

a) Le zinc cède deux électrons ($Zn \rightarrow ZnO$) : il est **oxydé** ; l'oxyde d'argent, dont l'argent devient métal, est **réduit** (0,5 pt). L'électrode de zinc, siège de l'oxydation, est l'anode : le **pôle −** (0,5 pt). (1)

b) $1\ mA{\cdot}h = 3{,}6$ C : $Q = 150 \times 3{,}6 = \mathbf{540\ C}$ (0,5 pt). $n(e^-) = 540 \div 96\,500 \approx \mathbf{5{,}60 \times 10^{-3}\ mol}$ (0,5 pt). (1)

c) Deux électrons par atome de zinc : $n(Zn) = 5{,}60 \times 10^{-3} \div 2 \approx 2{,}80 \times 10^{-3}$ mol (0,5 pt), $m \approx 2{,}80 \times 10^{-3} \times 65{,}4 \approx \mathbf{0{,}183\ g}$ (0,5 pt). (1)

d) $\Delta t = Q \div I = 540 \div (50{,}0 \times 10^{-6}) = 1{,}08 \times 10^{7}$ s de fonctionnement (0,5 pt). L'appareil fonctionne $12 \times 3\,600 = 43\,200$ s par jour : $1{,}08 \times 10^{7} \div 43\,200 = \mathbf{250\ jours}$ (0,5 pt), et non 125 jours, durée d'un fonctionnement continu. (1)

e) $E = U \times Q = 1{,}55 \times 540 \approx \mathbf{837\ J}$ (0,5 pt). Les bornes gardent leur signe : l'électrode d'argent, cathode donc pôle + pendant la décharge (le zinc est le pôle −), est reliée au **pôle +** du chargeur, qui lui retire des électrons ; l'argent y est oxydé en oxyde d'argent : c'est l'**anode**, alors qu'elle était la cathode pendant la décharge (0,5 pt). (1)

Le point clé — Une capacité en $mA{\cdot}h$ se convertit en coulombs ($\times 3{,}6$) avant tout calcul de quantité d'électrons.

Exercice 3 – Le sodium, produit par électrolyse ★★★ *(5 pts)*

a) Na : $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1}$ (0,5 pt). Métal du bloc s, il n'a qu'un électron de valence, qu'il cède très facilement pour prendre la configuration du néon : $\mathrm{Na \to Na^+ + e^-}$, c'est un **réducteur fort** (0,5 pt). (1)

b) Électrode de fer : $\mathrm{Na^+ + e^- \to Na}$, réduction : **cathode, reliée au pôle −** (0,5 pt). Électrode de graphite : $\mathrm{2\ Cl^- \to Cl_2 + 2\ e^-}$, oxydation : **anode, reliée au pôle +** (0,5 pt). (1)

c) La réaction spontanée est $\mathrm{2\ Na + Cl_2 \to 2\ NaCl}$, l'inverse de l'électrolyse (0,5 pt). Le générateur impose le sens contraire : la transformation est **forcée** et $\mathrm{Q_r}$ **s'éloigne de K** (0,5 pt). (1)

d) $\Delta t = 24{,}0 \times 3\,600 = 86\,400$ s, $Q = 4{,}00 \times 10^4 \times 86\,400 = 3{,}456 \times 10^9$ C, $n(e^-) \approx 3{,}58 \times 10^4$ mol $=$ n(Na) théorique, car un électron par atome (0,5 pt). $m = 0{,}850 \times 3{,}581 \times 10^4 \times 23{,}0 \approx 7{,}00 \times 10^5$ g $=$ **700 kg** (0,5 pt). (1)

e) $E = U \times Q = 7{,}0 \times 3{,}456 \times 10^9 \approx 2{,}42 \times 10^{10}$ J (0,5 pt). Par kilogramme : $2{,}42 \times 10^{10} \div 700 \approx 3{,}46 \times 10^7$ J, soit $\approx$ **9,6 kW·h** (0,5 pt). (1)

Le point clé — $\mathrm{Na^+ + e^- \to Na}$: un électron par atome, $n(Na) = n(e^-)$; avec $\mathrm{Mg^{2+}}$ ou $\mathrm{Al^{3+}}$, il faudrait diviser par 2 ou par 3.

Exercice 4 – Cuivrer une pièce : critique d'une copie ★★★ *(5 pts)*

a) Le dépôt $\mathrm{Cu^{2+} + 2\ e^- \to Cu}$ est une réduction : la pièce est la **cathode** (0,5 pt), reliée au **pôle −** du générateur, qui lui fournit les électrons (0,5 pt). (1)

b) La durée doit être en secondes : $\Delta t = 1\,500$ s, pas 25,0 (0,5 pt). La charge se divise par F : $n(e^-) = Q \div F$; 10^6 mol est absurde (0,5 pt). Deux électrons par atome de cuivre : $n(Cu) = n(e^-) \div 2$ avant de multiplier par M (0,5 pt). (1)

c) $Q = 1{,}20 \times 1\,500 = 1\,800$ C, $n(e^-) = 1\,800 \div 96\,500 \approx 1{,}87 \times 10^{-2}$ mol (0,5 pt). $n(Cu) \approx 9{,}33 \times 10^{-3}$ mol, $m \approx 9{,}33 \times 10^{-3} \times 63{,}5 \approx$ **0,592 g** (0,5 pt). (1)

d) $V = m \div \rho = 0{,}592 \div 8{,}96 \approx 6{,}61 \times 10^{-2}$ cm^3 (0,5 pt). $e = V \div S = 6{,}61 \times 10^{-2} \div 50{,}0 \approx 1{,}32 \times 10^{-3}$ cm $=$ **13,2 µm** (0,5 pt). (1)

e) $m = 0{,}950 \times 0{,}5922 \approx$ **0,563 g** : le reste de la charge alimente des réactions parasites (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Un million de moles d'électrons pour quelques minutes d'électrolyse doit alerter : la charge se divise par F.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).