

3TSI – Révisions de vacances - Piles électrochimiques

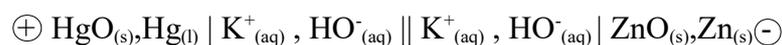
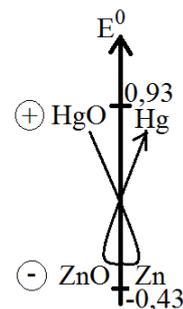
Corrigé

Exercice 1 (corrigé et méthodes)

1) Déterminer la polarité de cette pile. Compléter son schéma conventionnel.

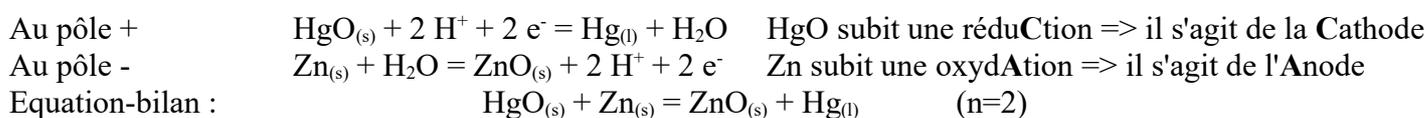
On compare les potentiels standard des deux couples : le plus élevé correspond au pôle +.

Le schéma conventionnel indique les couples en jeu à chaque électrode et les électrolytes (solutions conductrices). La double barre indique la présence d'un séparateur (membrane, pont salin...) qui permet le passage du courant électrique tout en empêchant le contact direct entre les réactifs.



2) Ecrire les demi-équations aux électrodes, puis l'équation-bilan de fonctionnement. Quelle électrode joue le rôle d'anode ? de cathode ?

La règle du gamma permet de connaître le sens de la réaction de fonctionnement : les réactifs sont $\text{HgO}_{(s)}$ et $\text{Zn}_{(s)}$.



3) Exprimer la f.é.m de cette pile. Quelle est sa particularité ?

Expression des potentiels : $E_+ = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2)$ $E_- = E^0(\text{ZnO}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{H}^+]^2)$

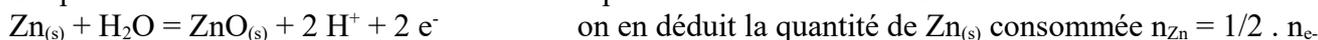
On en déduit la fém $e = E_+ - E_- = E^0(\text{HgO}/\text{Hg}) - E^0(\text{ZnO}/\text{Zn}) = 1,36 \text{ V}$

4) Calculer la masse de métal consommée à l'anode lorsque la pile fournit un courant de 10 mA pendant 1 h.

On exprime de deux manières différentes la charge électrique Q (en C) transférée entre les deux pôles

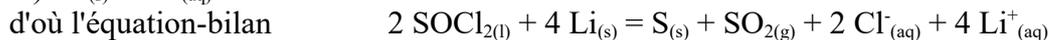
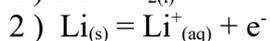
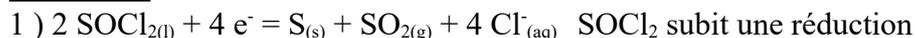
- $Q = I \cdot \Delta t$ (I : intensité en A, Δt : durée de fonctionnement en s)
- $Q = n_e \cdot N_A \cdot e = n_e \cdot F$ (n_e : quantité de matière (en mol) d'électrons transférés, e : valeur absolue de la charge d'un électron, N_A : nombre d'Avogadro, F : valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons)

La quantité d'électrons transférés est liée à la quantité de métal consommée à l'anode :



On obtient finalement la masse de $\text{Zn}_{(s)}$ consommée : $m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Zn}} = \frac{1}{2} n_e \cdot M_{\text{Zn}} = \frac{1}{2} \frac{I \cdot \Delta t}{F} \cdot M_{\text{Zn}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

Exercice 2 Pile lithium



(la règle du gamma permet de prévoir que Li et $\text{SOCl}_{2(l)}$ sont les réactifs)

L'anode est l'électrode au lithium (le lithium subit une oxydation).

3) $e = E_+ - E_- = E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) - 0,06 \log([\text{Li}^+]) = 3,8 \text{ V}$ pour $[\text{Li}^+] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

4) D'après la demi-équation $\text{Li}_{(s)} = \text{Li}^+_{(aq)} + \text{e}^-$, la quantité de lithium consommée vaut $n_{\text{Li}} = n_e$ (quantité d'électrons transférés). D'autre part $Q = I \Delta t = n_e \cdot F$

On en déduit $m_{\text{Li}} = n_{\text{Li}} \cdot M_{\text{Li}} = n_e \cdot M_{\text{Li}} = \frac{I \cdot \Delta t}{F} \cdot M_{\text{Li}} = 0,63 \text{ g}$ (masse de lithium consommée)

Exercice 3 Pile Daniell



Expression de la fém : $e = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}])$

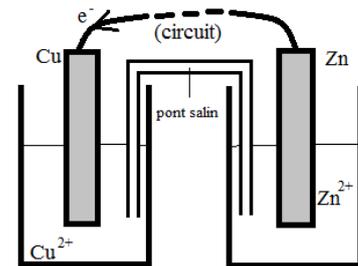
Application numérique avec les valeurs initiales : $e_i = 1,11 \text{ V}$



$$K = 10^{\frac{+n}{0,06} |\Delta E^0|} = 10^{\frac{2}{0,06} (0,34 - (-0,76))} = 4,6 \cdot 10^{36}$$

3) $\text{Zn}_{(\text{s})}$ subit une oxydation, l'électrode de zinc est l'anode.

4) Tableau d'avancement :



	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	=	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	+	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
EI	$C_B V_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		$m_{\text{Zn}}/M_{\text{Zn}} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		$m_{\text{Cu}}/M_{\text{Cu}} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		$C_A V_A = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
EF	$2 \cdot 10^{-2} - x_F$		$7,6 \cdot 10^{-2} - x_F$		$7,9 \cdot 10^{-2} + x_F$		$5 \cdot 10^{-3} + x_F$

La réaction est quantitative ($K > 10^4$) donc lorsque la pile est déchargée, $x_F \sim x_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Quantité d'électrons transférés : $n_e = 2 x_F$ (d'après les demi-équations)

On en déduit $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{n_e F}{I} = 3,9 \cdot 10^5 \text{ s} \simeq 107 \text{ h}$

5) D'après le tableau d'avancement, $m_{\text{Cu},f} = 6,29 \text{ g}$ (gain de 1,29 g) $m_{\text{Zn},f} = 3,67 \text{ g}$ (perte de 1,33 g)

$$[\text{Zn}^{2+}]_f = \frac{n_{\text{Zn}^{2+},f}}{V_A} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Afin d'aller plus loin que $[\text{Cu}^{2+}]_f \sim 0$ (réaction quantitative), on peut utiliser la constante d'équilibre calculée précédemment, car une pile usagée est à l'équilibre ($e = 0 \text{ V}$ ou encore $E_+ = E_-$) :

$$K = 4,6 \cdot 10^{36} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f} \text{ donc } [\text{Cu}^{2+}]_f = 1,1 \cdot 10^{-37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Une valeur aussi faible n'est pas à prendre au pied de la lettre : ce calcul ne fait que confirmer $[\text{Cu}^{2+}]_f \sim 0$