

Piles et électrolyse

COURS • C17 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	8
Exercices	8
Corrigés	9

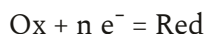
Ce que tu dois savoir faire

- Identifier un couple oxydant/réducteur et écrire sa demi-équation électronique ; écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Décrire la constitution d'une pile : deux demi-piles, électrodes, électrolytes, pont salin, circuit extérieur.
- Justifier le sens de fonctionnement d'une pile par le critère d'évolution spontanée (comparaison de Q° et K).
- Déterminer la polarité d'une pile, le sens du courant, le sens de déplacement des électrons et des ions.
- Associer anode et oxydation, cathode et réduction, dans une pile comme dans un électrolyseur.
- Mesurer et exploiter la tension à vide d'une pile, utiliser le modèle $U = E - rI$.
- Calculer la capacité électrique d'une pile, $Q = n(e^-) \times F$, et la durée de fonctionnement $\Delta t = Q / I$.
- Interpréter une électrolyse comme une transformation forcée par un générateur et écrire les réactions aux électrodes.
- Relier la quantité d'électricité à la quantité de matière formée ou consommée lors d'une électrolyse.
- Décrire le fonctionnement d'un accumulateur (charge et décharge) et discuter le stockage chimique de l'énergie électrique.

Cours

1. Rappels d'oxydoréduction

Un **oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons. Un **réducteur** est une espèce capable d'en céder. Un oxydant et un réducteur qui se transforment l'un en l'autre par échange d'électrons forment un **couple oxydant/réducteur**, noté Ox/Red, associé à une **demi-équation électronique** :



Exemples : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$; $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$; $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$; $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$; $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Une **oxydation** est une perte d'électrons (le réducteur se transforme en son oxydant conjugué). Une **réduction** est un gain d'électrons. Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple. Pour écrire son équation, on combine les deux demi-équations de façon que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés ; les électrons n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

Exemple : $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$ donnent $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$.

Pour équilibrer une demi-équation en milieu acide : équilibrer l'élément principal, puis l'oxygène avec H_2O , puis l'hydrogène avec H^+ , enfin les charges avec e^- .

2. Transfert direct et transfert indirect d'électrons

Si l'on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre, la lame se recouvre de cuivre et la solution se décolore : la réaction $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ est spontanée. Sa constante vaut environ $K = 2 \times 10^{37}$ à 25 °C. Dans ce **transfert direct**, les électrons passent du zinc aux ions Cu^{2+} au contact de la lame : l'énergie libérée est dissipée sous forme de chaleur.

Une **pile** réalise le même transfert de façon **indirecte** : on sépare l'oxydant et le réducteur dans deux compartiments, et les électrons sont obligés de passer par un circuit extérieur. On récupère ainsi une partie de l'énergie de la réaction sous forme d'énergie électrique.

3. Constitution et fonctionnement d'une pile

Une pile est constituée de :

- deux **demi-piles**, chacune formée d'un conducteur métallique, l'**électrode**, plongeant dans une solution ionique, l'**électrolyte** (exemple : lame de zinc dans une solution de Zn^{2+} , lame de cuivre dans une solution de Cu^{2+}) ;
- un **pont salin** (ou une paroi poreuse) : tube contenant un gel imprégné d'une solution ionique concentrée (par exemple K^+ et NO_3^-), qui relie les deux solutions.

On représente une pile par sa **chaîne électrochimique**, borne négative à gauche : $(-) \text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu}(\text{s}) (+)$. Un trait vertical sépare deux phases, le double trait représente le pont salin.

Fonctionnement de la pile Daniell (zinc cuivre) quand on relie les électrodes par un conducteur ohmique :

- À l'électrode de zinc, il se produit une **oxydation** : $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$. L'électrode qui est le siège d'une oxydation est l'**anode**. Elle libère des électrons dans le circuit : c'est la **borne négative** de la pile. La lame de zinc s'amincit.
- À l'électrode de cuivre, il se produit une **réduction** : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$. L'électrode siège d'une réduction est la **cathode**. Elle reçoit les électrons : c'est la **borne positive**. Du cuivre s'y dépose.
- Dans le circuit extérieur, les **électrons** circulent de la borne négative (zinc) vers la borne positive (cuivre). Le **courant électrique**, par convention, circule en sens inverse : de la borne positive vers la borne négative à l'extérieur de la pile.
- Dans les solutions et le pont salin, le courant est porté par les **ions** : les cations se déplacent dans le sens du courant (vers la cathode), les anions en sens inverse (vers l'anode).

Rôle du pont salin : il ferme le circuit électrique et assure l'**électroneutralité** des solutions. Dans le compartiment du zinc, des ions Zn^{2+} apparaissent : des anions NO_3^- du pont y entrent. Dans le compartiment du cuivre, des ions Cu^{2+} disparaissent : des cations K^+ du pont y entrent. Sans pont salin, aucun courant ne circule.

Moyen mnémotechnique : anode et oxydation commencent par une voyelle ; cathode et réduction par une consonne. Cette association est **toujours vraie**, dans une pile comme dans un électrolyseur. En revanche, la polarité (+ ou -) de l'anode dépend du dispositif.

Fonctionnement d'une pile Daniell

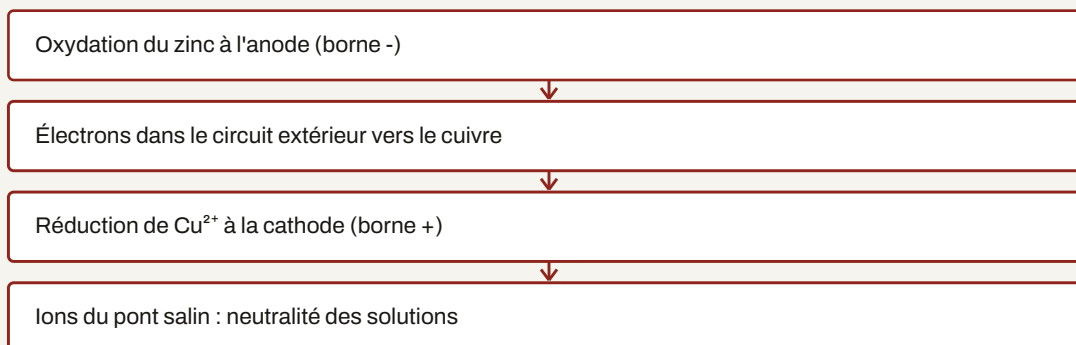


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

4. Pourquoi la pile fonctionne : critère d'évolution spontanée

Une pile est un système hors d'équilibre qui évolue spontanément. On applique le critère du chapitre sur l'équilibre chimique à la réaction $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$, de quotient $Q_{\text{P},i} = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$.

Avec $[\text{Zn}^{2+}]_i = [\text{Cu}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{\text{P},i} = 1$, très inférieur à $K = 2 \times 10^{37}$: la réaction évolue dans le sens direct. C'est ce qui fixe la polarité : le zinc est oxydé, donc l'électrode de zinc est la borne négative.

Pour une pile inconnue, la méthode est la même : on écrit la réaction possible, on calcule $Q_{\text{P},i}$, on compare à K , on en déduit le sens direct ou inverse, donc quelle électrode est le siège de l'oxydation (borne -). Expérimentalement, on détermine la polarité avec un voltmètre : s'il affiche une valeur positive, sa borne COM est reliée à la borne négative de la pile.

Au cours du fonctionnement, Q_{P} augmente (Zn^{2+} apparaît, Cu^{2+} disparaît) et se rapproche de K . Quand $Q_{\text{P}} = K$, la pile a atteint l'équilibre : elle ne débite plus, elle est **usée**. En pratique, une pile s'arrête aussi quand un réactif est épuisé (ici les ions Cu^{2+} ou le zinc).

5. Tension à vide et modèle électrique

La **tension à vide** E d'une pile (on dit aussi force électromotrice) est la tension entre ses bornes quand elle ne débite pas de courant. On la mesure avec un voltmètre, dont la résistance est très grande, donc le courant négligeable. Elle s'exprime en volts. Elle dépend de la nature des couples, et un peu des concentrations et de la température. Pour la pile Daniell dans les conditions usuelles, $E \approx 1,1 \text{ V}$. Plus Q_{P} est éloigné de K , plus la tension à vide est grande ; elle s'annule quand $Q_{\text{P}} = K$.

Quand la pile débite un courant d'intensité I , la tension U à ses bornes est inférieure à E . On modélise la pile par un générateur idéal de tension E en série avec une **résistance interne** r :

$$U = E - r \times I$$

La puissance électrique fournie au circuit extérieur est $P = U \times I$; une partie de l'énergie, $r \times I^2$ par unité de temps, est dissipée par effet Joule dans la pile.

6. Capacité électrique d'une pile

La **charge électrique** d'une mole d'électrons, en valeur absolue, est la **constante de Faraday** :

$$F = N_a \times e = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} \approx 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

où N_a est la constante d'Avogadro et e la charge élémentaire.

Si une quantité $n(e^-)$ d'électrons circule dans le circuit, la charge transportée vaut $Q = n(e^-) \times F$. Pour un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt :

$$Q = I \times \Delta t \text{ (} Q \text{ en coulombs C, } I \text{ en ampères A, } \Delta t \text{ en secondes s)}$$

La **capacité électrique** d'une pile est la charge maximale qu'elle peut faire circuler au cours de sa vie. Elle est atteinte quand le réactif limitant est épuisé, à l'avancement maximal $x_{\max}$:

$$Q_{\max} = n(e^-)_{\max} \times F$$

Si la demi-équation du réactif limitant fait intervenir n électrons pour une entité, et si l'équation bilan échange z électrons par avancement unitaire, alors $n(e^-)_{\max} = z \times x_{\max}$.

Unité pratique : l'**ampère-heure**, $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 1 \text{ A} \times 3\,600 \text{ s} = 3\,600 \text{ C}$. Une batterie de téléphone de $4\,000 \text{ mA} \cdot \text{h}$ a une capacité de $4\,000 \text{ A} \cdot \text{h}$, soit $14\,400 \text{ C}$.

Durée de fonctionnement à intensité constante : $\Delta t = Q_{\max} / I$.

Démarche type : quantités initiales, réactif limitant, $x_{\max}$, $n(e^-) = z \times x_{\max}$, $Q = n(e^-) \times F$, puis $\Delta t = Q / I$.

7. L'électrolyse : une transformation forcée

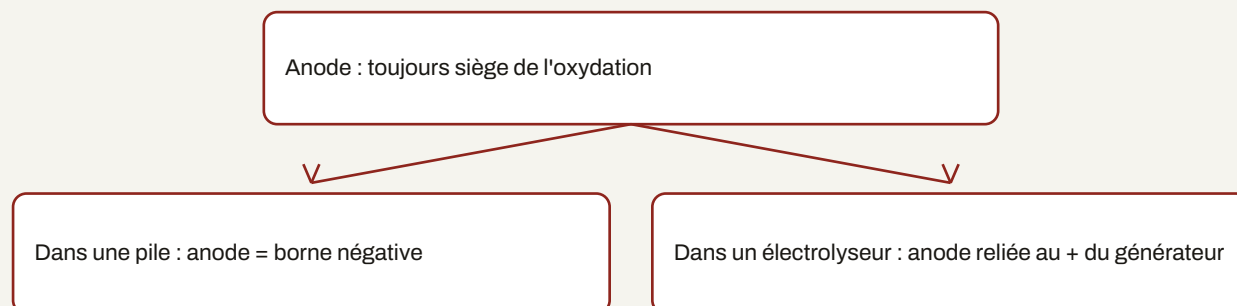
Une **électrolyse** est une transformation chimique **forcée** par un générateur électrique. Le générateur impose un courant dans le sens opposé à celui de la réaction spontanée : le système évolue dans le sens où $Q \square K$. Il faut fournir de l'énergie électrique, qui est en partie stockée sous forme d'énergie chimique.

Dans un **électrolyseur** (une cuve contenant un électrolyte et deux électrodes) :

- l'électrode reliée à la **borne positive** du générateur est le siège d'une **oxydation** : c'est l'**anode** (le générateur y « pompe » des électrons) ;
- l'électrode reliée à la **borne négative** du générateur est le siège d'une **réduction** : c'est la **cathode** (le générateur y apporte des électrons).

On remarque que dans un électrolyseur l'anode est reliée au +, alors que dans une pile l'anode est la borne -. La règle « anode = oxydation, cathode = réduction » reste vraie dans les deux cas.

Anode et cathode selon le dispositif



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

Exemple : électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec des électrodes inertes (graphite).

- À la cathode (reliée au -) : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$. Un dépôt de cuivre apparaît.
- À l'anode (reliée au +) : l'eau est oxydée, $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$. Des bulles de dioxygène se dégagent.
- Bilan, avec 4 électrons échangés : $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$.

Cette réaction est l'inverse d'une réaction spontanée (le cuivre est oxydé par le dioxygène en milieu acide) : sans générateur, elle ne se produirait pas.

Bilan quantitatif. La relation $Q = I \times \Delta t = n(\text{e}^-) \times F$ reste valable. On en déduit la quantité de matière formée à chaque électrode avec la demi-équation : pour $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $n(\text{Cu}) = n(\text{e}^-) / 2$; pour l'oxydation de l'eau, $n(\text{O}_2) = n(\text{e}^-) / 4$. Pour un gaz, $V = n \times V_m$ ($V_m \approx 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C sous 1 bar).

Si une partie du courant sert à des réactions parasites, on définit un **rendement** (dit faradique) : rapport de la quantité d'électricité utile à la quantité d'électricité totale.

Applications :

- **Électrolyse de l'eau** : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, pour produire du dihydrogène.
- **Électrodéposition** (cuvrage, argenture, zingage, chromage) : l'objet à recouvrir est placé à la cathode, et les ions métalliques se réduisent à sa surface. Le zingage protège l'acier de la corrosion.
- **Raffinage du cuivre** : anode en cuivre impur oxydé, cathode où se dépose du cuivre pur.
- **Production industrielle** de métaux (aluminium, zinc, sodium) et de dichlore.

8. Accumulateurs et stockage de l'énergie

Un **accumulateur** est une pile rechargeable. En **décharge**, il fonctionne comme une pile : réaction spontanée, conversion d'énergie chimique en énergie électrique. En **charge**, un générateur extérieur impose la réaction inverse : c'est une électrolyse, qui reconstitue les réactifs et stocke de l'énergie sous forme chimique. Pour cela, la tension appliquée doit être supérieure à la tension à vide de l'accumulateur.

Pendant la charge, les rôles s'échangent : l'électrode qui était l'anode en décharge devient la cathode, et inversement. La polarité (+ ou -) des bornes, elle, ne change pas.

Accumulateur au plomb (batterie de voiture) : électrodes de plomb Pb et de dioxyde de plomb PbO₂ dans l'acide sulfurique. En décharge :

- à la borne - : $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{e}^-$ (oxydation) ;
- à la borne + : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ (réduction) ;
- bilan : $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$.

Un élément fournit environ 2 V ; une batterie de 12 V associe 6 éléments en série.

Accumulateur lithium-ion (téléphones, ordinateurs, véhicules électriques) : des ions Li⁺ font la navette entre une électrode en graphite et une électrode en oxyde métallique. Tension d'environ 3,7 V par élément, grande énergie par unité de masse.

Énergie électrique stockée : un accumulateur de tension U qui fait circuler la charge Q fournit l'énergie $W = U \times Q$ (en joules), avec $P = U \times I$ et $W = P \times \Delta t$. Unité pratique : le watt-heure, $1 \text{ W}\cdot\text{h} = 3600 \text{ J}$. Le **rendement énergétique** d'un cycle est le rapport de l'énergie restituée en décharge à l'énergie reçue en charge.

Stockage de l'énergie et enjeux. L'électricité se stocke mal telle quelle. La conversion en énergie chimique permet de la stocker et de la transporter :

- les accumulateurs stockent l'énergie d'un réseau électrique ou d'un véhicule ;
- l'électrolyse de l'eau alimentée par une électricité d'origine renouvelable produit du dihydrogène, que l'on reconvertit en électricité dans une **pile à combustible** : à l'anode $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$, à la cathode $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$, bilan $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Le seul produit est l'eau, mais le rendement global de la chaîne électrolyse puis pile reste modeste.

Les critères de choix sont l'énergie stockée par unité de masse, la puissance, le nombre de cycles, le coût, la disponibilité des matériaux (lithium, cobalt) et le recyclage.

Convertisseurs d'énergie

Pile : énergie chimique vers électrique, spontané

Électrolyseur : énergie électrique vers chimique, forcé

Accumulateur : les deux selon charge ou décharge

Pile à combustible : réactifs apportés en continu

Repères complémentaires, sans séquence causale

Exemples résolus

Exemple 1 : la pile Daniell, de la polarité à la durée de fonctionnement

Énoncé : une pile est formée d'une lame de zinc de masse 5,0 g plongeant dans 100 mL de solution de sulfate de zinc à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et d'une lame de cuivre plongeant dans 100 mL de sulfate de cuivre à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, reliées par un pont salin. $K = 2 \times 10^{37}$ pour $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Justifier la polarité de la pile. b) Calculer sa capacité en coulombs et en ampères-heures. c) Combien de temps peut-elle débiter un courant de 50 mA ? d) Quelle masse de zinc a disparu quand la pile est usée ?

Résolution : a) $Q_{\text{eq}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{f}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{f}} = 0,10 / 0,10 = 1$, très inférieur à K : évolution dans le sens direct. Le zinc est oxydé (anode) : **la lame de zinc est la borne négative, la lame de cuivre la borne positive.** b) $n(\text{Zn}) = 5,0 / 65,4 = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n(\text{Cu}^{2+}) = 0,10 \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Les coefficients valent 1 : le réactif limitant est Cu^{2+} et $x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Deux électrons sont échangés par avancement unitaire : $n(e^-) = 2 \times x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $Q_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \times 9,65 \times 10^4 = 1,93 \times 10^3 \text{ C}$. En A·h : $1\,930 / 3\,600 = 0,536 \text{ A}\cdot\text{h}$. c) $\Delta t = Q_{\text{max}} / I = 1\,930 / 0,050 = 3,86 \times 10^4 \text{ s}$, soit **10,7 h**. d) Il a disparu $n(\text{Zn}) = x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, soit $m = 1,0 \times 10^{-2} \times 65,4 = 0,65 \text{ g}$ de zinc. Il en reste plus de 4 g : c'est bien Cu^{2+} qui limite.

Exemple 2 : électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre

Énoncé : on électrolyse une solution de sulfate de cuivre entre deux électrodes de graphite, avec un courant d'intensité constante $I = 0,50 \text{ A}$ pendant 30 min. $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_{\text{m}} = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Préciser le rôle de chaque électrode et écrire les demi-équations. b) Calculer la masse de cuivre déposée. c) Calculer le volume de dioxygène dégagé.

Résolution : a) L'électrode reliée à la borne - du générateur est la **cathode** : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$. L'électrode reliée à la borne + est l'**anode** : $2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + 4 e^-$. b) $Q = I \times \Delta t = 0,50 \times 30 \times 60 = 900 \text{ C}$. $n(e^-) = Q / F = 900 / 9,65 \times 10^4 = 9,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$. D'après la demi-équation, $n(\text{Cu}) = n(e^-) / 2 = 4,66 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $m(\text{Cu}) = 4,66 \times 10^{-3} \times 63,5 = 0,296 \text{ g}$. c) $n(\text{O}_2) = n(e^-) / 4 = 2,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $V = n \times V_{\text{m}} = 2,33 \times 10^{-3} \times 24,0 = 5,6 \times 10^{-2} \text{ L}$, soit **56 mL**.

Exemple 3 : énergie stockée dans un accumulateur lithium-ion

Énoncé : la batterie d'un téléphone porte les indications 3,7 V et 4 000 mA·h. On admet que sa tension reste égale à 3,7 V pendant la décharge. $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Calculer sa capacité en coulombs. b) Calculer l'énergie stockée en joules et en watts-heures. c) Quelle est l'autonomie si le téléphone consomme en moyenne 0,40 A ? d) Chaque électron échangé correspond au passage d'un ion Li^+ d'une électrode à l'autre. Quelle masse de lithium fait la navette lors d'une décharge complète ? e) Une recharge complète consomme 16,8 W·h. Calculer le rendement énergétique du cycle.

Résolution : a) $Q = 4,000 \text{ A}\cdot\text{h} \times 3\,600 \text{ s}\cdot\text{h}^{-1} = 1,44 \times 10^4 \text{ C}$. b) $W = U \times Q = 3,7 \times 1,44 \times 10^4 = 5,3 \times 10^4 \text{ J}$. En W·h : $3,7 \text{ V} \times 4,000 \text{ A}\cdot\text{h} = 14,8 \text{ W}\cdot\text{h}$ (et $14,8 \times 3\,600 = 53\,280 \text{ J}$, cohérent). c) $\Delta t = Q / I = 4,000 / 0,40 = 10 \text{ h}$. d) $n(e^-) = 1,44 \times 10^4 / 9,65 \times 10^4 = 0,149 \text{ mol}$, donc $n(\text{Li}^+) = 0,149 \text{ mol}$ et $m = 0,149 \times 6,94 = 1,0 \text{ g}$. e) Rendement = $14,8 / 16,8 = 0,88$, soit **88 %**. L'énergie manquante est dissipée sous forme de chaleur (effet Joule, réactions parasites).

Méthodes et pièges

- Méthode pour une pile : écris la réaction, compare Q_{red} à K , déduis le sens, identifie l'oxydation (anode, borne -) et la réduction (cathode, borne +).
- Anode = oxydation et cathode = réduction partout ; mais l'anode est la borne - d'une pile et reliée au + du générateur dans une électrolyse. Ne retiens pas « anode = + ».
- Les électrons circulent uniquement dans les conducteurs métalliques, jamais dans les solutions ni dans le pont salin, où ce sont les ions qui se déplacent.
- Le courant conventionnel va de + vers - dans le circuit extérieur, à l'opposé des électrons.
- Pour la capacité, cherche le réactif limitant AVANT de compter les électrons, et n'oublie pas le facteur z (2 électrons pour Zn/Zn^{2+} ou Cu^{2+}/Cu , 1 pour Ag^+/Ag , 4 pour O_2).
- Convertis les durées en secondes et les mA en A ; $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3\,600 \text{ C}$.
- Dans un accumulateur à plusieurs éléments en série, chaque élément est traversé par la même charge Q : la tension s'additionne, pas la capacité.
- Ne confonds pas tension à vide E (courant nul) et tension U en fonctionnement ($U = E - rI$).

Vers le PASS

En PASS, on relie la tension à vide aux potentiels d'oxydoréduction par la relation de Nernst, $E = E^\circ + (0,06/n) \log([Ox]/[Red])$ à 25°C , et l'on calcule les constantes d'équilibre à partir des potentiels standard : $\log K = n \times \Delta E^\circ / 0,06$. Ces outils servent à comprendre le potentiel de membrane des cellules (gradients électrochimiques, potentiel de repos du neurone), les électrodes de mesure du pH et des ions en biologie médicale, la chaîne respiratoire mitochondriale (transfert d'électrons entre couples rédox), la corrosion des implants métalliques et le fonctionnement des dispositifs médicaux sur batterie.

Suite en PASS : Oxydoréduction et électrochimie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

- On réalise la pile (-) $\text{Ni(s)} \mid \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$ (+). a) Écrire les demi-équations aux électrodes en précisant oxydation et réduction. b) Nommer l'anode et la cathode. c) Écrire l'équation de fonctionnement. d) Indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
- Convertir en coulombs : a) $2\,500 \text{ mA}\cdot\text{h}$; b) $60 \text{ A}\cdot\text{h}$. c) Convertir $9,0 \times 10^3 \text{ C}$ en $\text{A}\cdot\text{h}$.
- Une pile débite un courant constant de $0,20 \text{ A}$ pendant $2 \text{ h } 30 \text{ min}$. a) Calculer la charge électrique qui a circulé. b) En déduire la quantité de matière d'électrons. $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Répondre brièvement. a) Quel est le rôle du pont salin ? b) Quels porteurs de charge assurent le passage du courant dans le pont salin ? c) Que se passe-t-il si l'on retire le pont salin ? d) Pourquoi dit-on qu'une pile est le siège d'une transformation spontanée ?
- On veut recouvrir de zinc une pièce d'acier par électrolyse d'une solution contenant des ions Zn^{2+} . a) À quelle borne du générateur faut-il relier la pièce ? b) Écrire la demi-équation à la surface de la pièce. c) Cette électrode est-elle l'anode ou la cathode ?

Niveau 2 : type bac

6. On réalise une pile cuivre argent : une lame de cuivre plonge dans 50 mL de solution de Cu^{2+} à $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une lame d'argent dans 50 mL de solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour $\text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$, $K = 4 \times 10^{15}$. Le cuivre est en large excès. $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Déterminer le sens d'évolution spontanée. b) Indiquer la polarité de la pile. c) Calculer sa capacité. d) Calculer sa durée de fonctionnement pour $I = 10 \text{ mA}$. e) Calculer la variation de masse de l'électrode d'argent quand la pile est usée.
7. On réalise l'électrolyse de l'eau légèrement acidifiée sous une intensité $I = 2,0 \text{ A}$ pendant $1,0 \text{ h}$. $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire les demi-équations à chaque électrode et l'équation bilan. b) Calculer la quantité de matière d'électrons échangés. c) Calculer les volumes de dihydrogène et de dioxygène obtenus. d) Justifier que cette transformation est forcée.
8. Une batterie de voiture au plomb porte les indications 12 V et $60 \text{ A}\cdot\text{h}$. Elle comporte 6 éléments identiques en série. $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Calculer sa capacité en coulombs. b) Calculer l'énergie qu'elle peut fournir, en joules et en $\text{W}\cdot\text{h}$, en supposant sa tension constante. c) Calculer la masse de plomb consommée dans un élément lors d'une décharge complète, puis dans toute la batterie. d) Que se passe-t-il chimiquement pendant la recharge ?
9. Une pile de tension à vide $E = 1,5 \text{ V}$ et de résistance interne $r = 0,80 \Omega$ débite un courant $I = 0,30 \text{ A}$. a) Calculer la tension U à ses bornes. b) Calculer la puissance fournie au circuit extérieur. c) Calculer la puissance dissipée dans la pile. d) Vérifier le bilan de puissance.

Niveau 3 : vers le PASS

10. On veut argenter un objet de surface 50 cm^2 sur une épaisseur de $10 \mu\text{m}$, par électrolyse d'une solution contenant des ions Ag^+ . Masse volumique de l'argent : $10,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Calculer la masse d'argent à déposer. b) Calculer la quantité d'électricité nécessaire. c) Calculer la durée de l'électrolyse pour $I = 0,20 \text{ A}$. d) Reprendre c) si le rendement faradique n'est que de 80% .
11. Une cellule de pile à combustible à dihydrogène fonctionne sous $U = 0,70 \text{ V}$ et débite $I = 200 \text{ A}$. $M(\text{H}_2) = 2,016 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire les demi-équations et l'équation bilan. b) Calculer la masse de dihydrogène consommée en $1,0 \text{ h}$. c) Calculer l'énergie électrique fournie pendant cette durée. d) Quelle masse de dihydrogène faut-il pour fournir $1,0 \text{ kW}\cdot\text{h}$ sous $0,70 \text{ V}$?
12. On reprend la pile Daniell de l'exemple 1 (100 mL de chaque solution à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Elle a débité $0,15 \text{ A}\cdot\text{h}$. a) Calculer l'avancement de la réaction. b) Calculer les concentrations en Zn^{2+} et en Cu^{2+} . c) Calculer Q et le comparer à $K = 2 \times 10^{37}$. d) Conclure : pourquoi la tension à vide d'une pile reste-t-elle presque constante pendant l'essentiel de sa vie, puis chute-t-elle à la fin ?
13. Vrai ou faux ? Justifier. a) Dans une pile, la cathode est la borne positive. b) Dans un électrolyseur, la cathode est reliée à la borne positive du générateur. c) Les électrons traversent le pont salin. d) Pendant la recharge d'un accumulateur, le quotient de réaction s'éloigne de la constante d'équilibre. e) Deux piles identiques associées en série ont une capacité double de celle d'une seule pile.

Corrigés

1. a) À l'électrode de nickel (borne -) : $\text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$, **oxydation**. À l'électrode d'argent (borne +) : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$, **réduction**.
b) L'électrode siège de l'oxydation est l'**anode : le nickel**. L'électrode siège de la réduction est la **cathode : l'argent**. c) On multiplie la demi-équation de l'argent par 2 pour égaliser les électrons : Ni(s)

+ 2 Ag⁺(aq) → Ni²⁺(aq) + 2 Ag(s). d) Les électrons sont produits au nickel et consommés à l'argent : ils vont de l'électrode de nickel vers l'électrode d'argent dans le circuit extérieur (le courant va en sens inverse).

2. a) $2\,500\text{ mA}\cdot\text{h} = 2,500\text{ A}\cdot\text{h}$; $Q = 2,500 \times 3\,600 = 9,0 \times 10^3\text{ C}$.

b) $Q = 60 \times 3\,600 = 2,16 \times 10^5\text{ C}$. c) $9,0 \times 10^3 / 3\,600 = 2,5\text{ A}\cdot\text{h}$.

3. a) $\Delta t = 2\text{ h } 30\text{ min} = 2,5 \times 3\,600 = 9\,000\text{ s}$. $Q = I \times \Delta t = 0,20 \times 9\,000 = 1,8 \times 10^3\text{ C}$.

b) $n(e^-) = Q / F = 1\,800 / 9,65 \times 10^4 = 1,87 \times 10^{-2}\text{ mol}$.

4. a) Le pont salin ferme le circuit et maintient l'électroneutralité de chaque solution en y apportant des ions.

b) Ce sont des ions (par exemple K⁺ et NO₃⁻) : aucun électron ne circule dans une solution. c) Le circuit est ouvert : aucun courant ne circule, la pile ne débite plus. d) La réaction de fonctionnement évolue d'elle-même, sans apport d'énergie extérieure, parce que $Q_{\text{P},i} < K$: le système tend vers l'équilibre.

5. a) Le zinc doit se déposer par réduction des ions Zn²⁺, donc la pièce doit recevoir des électrons : elle est reliée à la borne négative du générateur.

b) $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$. c) C'est le siège d'une réduction : la cathode.

6. a) $Q_{\text{P}} = [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2$. $Q_{\text{P},i} = 0,050 / (0,10)^2 = 0,050 / 0,010 = 5,0$. $Q_{\text{P},i} = 5,0 \ll K$: évolution dans le sens direct, le cuivre est oxydé et les ions Ag⁺ réduits.

b) Oxydation au cuivre : le cuivre est la borne négative (anode), l'argent la borne positive (cathode). c) $n(\text{Ag}^+)i = 0,10 \times 0,050 = 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol}$. Le cuivre est en excès, Ag⁺ est limitant : $5,0 \times 10^{-3} - 2x_{\text{max}} = 0$ donne $x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3}\text{ mol}$. L'équation échange 2 électrons : $n(e^-) = 2 \times x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ (un électron par ion Ag⁺, cohérent). $Q_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} \times 9,65 \times 10^4 = 4,8 \times 10^2\text{ C}$ (482 C). d) $\Delta t = 482 / 0,010 = 4,8 \times 10^4\text{ s}$, soit 13,4 h. e) Tout l'argent des ions se dépose : $n(\text{Ag}) = 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $m = 5,0 \times 10^{-3} \times 107,9 = 0,54\text{ g}$. La masse de l'électrode d'argent augmente de 0,54 g.

7. a) Cathode (reliée au -) : $4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$. Anode (reliée au +) : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$. Bilan (les H⁺ et les électrons se simplifient) : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

b) $Q = 2,0 \times 3\,600 = 7\,200\text{ C}$; $n(e^-) = 7\,200 / 9,65 \times 10^4 = 7,46 \times 10^{-2}\text{ mol}$. c) $n(\text{H}_2) = n(e^-) / 2 = 3,73 \times 10^{-2}\text{ mol}$; $V(\text{H}_2) = 3,73 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,90\text{ L}$. $n(\text{O}_2) = n(e^-) / 4 = 1,87 \times 10^{-2}\text{ mol}$; $V(\text{O}_2) = 1,87 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,45\text{ L}$. On retrouve le rapport 2 entre les volumes, conforme à l'équation. d) La réaction spontanée est la combustion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, de constante énorme. L'électrolyse réalise la réaction inverse : elle n'a lieu que grâce à l'énergie électrique fournie par le générateur, Q_{P} s'éloigne de K.

8. a) $Q = 60 \times 3\,600 = 2,16 \times 10^5\text{ C}$.

b) $W = U \times Q = 12 \times 2,16 \times 10^5 = 2,6 \times 10^6\text{ J}$, soit $12\text{ V} \times 60\text{ A}\cdot\text{h} = 720\text{ W}\cdot\text{h}$. c) Les 6 éléments en série sont traversés par la même charge, chacun délivre $2,16 \times 10^5\text{ C}$. Dans un élément : $n(e^-) = 2,16 \times 10^5 / 9,65 \times 10^4 = 2,24\text{ mol}$. D'après $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$, $n(\text{Pb}) = n(e^-) / 2 = 1,12\text{ mol}$; $m = 1,12 \times 207,2 = 2,3 \times 10^2\text{ g}$ par élément (232 g). Pour la batterie : $6 \times 232 = 1,4\text{ kg}$ de plomb. d) Le chargeur impose la réaction inverse (électrolyse) : le sulfate de plomb PbSO₄ est retransformé en Pb à une électrode et en PbO₂ à l'autre, et l'acide sulfurique se reconstitue. L'énergie électrique est stockée sous forme chimique.

9. a) $U = E - r \times I = 1,5 - 0,80 \times 0,30 = 1,5 - 0,24 = 1,26\text{ V}$.

b) $P = U \times I = 1,26 \times 0,30 = 0,378\text{ W}$. c) $P_j = r \times I^2 = 0,80 \times 0,30^2 = 0,80 \times 0,090 = 0,072\text{ W}$. d) Puissance totale convertie par la pile : $E \times I = 1,5 \times 0,30 = 0,45\text{ W}$; et $0,378 + 0,072 = 0,450\text{ W}$. Le bilan est vérifié.

10. a) Volume : $V = 50 \text{ cm}^2 \times 10 \times 10^{-4} \text{ cm} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ ($10 \text{ } \mu\text{m} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$). $m = \rho \times V = 10,5 \times 5,0 \times 10^{-2} = 0,525 \text{ g}$.

b) $n(\text{Ag}) = 0,525 / 107,9 = 4,87 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$: $n(\text{e}^-) = n(\text{Ag})$. $Q = 4,87 \times 10^{-3} \times 9,65 \times 10^4 = 4,7 \times 10^2 \text{ C}$ (470 C). c) $\Delta t = 470 / 0,20 = 2,35 \times 10^3 \text{ s}$, soit **39 min**. d) Seuls 80 % de la charge servent au dépôt : $Q_{\text{totale}} = 470 / 0,80 = 587 \text{ C}$; $\Delta t = 587 / 0,20 = 2,93 \times 10^3 \text{ s}$, soit **49 min**.

11. a) Anode : $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$; cathode : $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; bilan : $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

b) $Q = 200 \times 3\,600 = 7,20 \times 10^5 \text{ C}$; $n(\text{e}^-) = 7,20 \times 10^5 / 9,65 \times 10^4 = 7,46 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = n(\text{e}^-) / 2 = 3,73 \text{ mol}$; $m = 3,73 \times 2,016 = 7,5 \text{ g}$. c) $W = U \times Q = 0,70 \times 7,20 \times 10^5 = 5,0 \times 10^5 \text{ J}$ (504 kJ, soit 0,14 kW·h). d) $1,0 \text{ kW}\cdot\text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$. $Q = W / U = 3,6 \times 10^6 / 0,70 = 5,14 \times 10^6 \text{ C}$. $n(\text{e}^-) = 5,14 \times 10^6 / 9,65 \times 10^4 = 53,3 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 26,6 \text{ mol}$; $m = 26,6 \times 2,016 = 54 \text{ g de dihydrogène}$. Ce résultat ne dépend pas du nombre de cellules : il ne dépend que de la tension par cellule.

12. a) $Q = 0,15 \times 3\,600 = 540 \text{ C}$; $n(\text{e}^-) = 540 / 9,65 \times 10^4 = 5,60 \times 10^{-3} \text{ mol}$; deux électrons par avancement : $x = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

b) $n(\text{Zn}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-2} + 2,80 \times 10^{-3} = 1,28 \times 10^{-2} \text{ mol}$, soit $[\text{Zn}^{2+}] = 0,128 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $n(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-2} - 2,80 \times 10^{-3} = 7,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $[\text{Cu}^{2+}] = 0,072 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $Q_{\text{eq}} = 0,128 / 0,072 = 1,8$, toujours immensément inférieur à $K = 2 \times 10^{37}$. d) Q_{eq} reste très loin de K tant qu'il reste des ions Cu^{2+} en quantité notable : la « force » de la réaction, donc la tension à vide, varie peu. **Ce n'est qu'à la toute fin, quand $[\text{Cu}^{2+}]$ devient extrêmement faible, que Q_{eq} augmente brutalement et que la tension chute : la pile s'arrête par épuisement du réactif limitant bien avant que l'équilibre n'impose sa limite.**

13. a) **Vrai** : dans une pile, la cathode reçoit les électrons du circuit extérieur, c'est la borne positive.

b) **Faux** : la cathode est le siège d'une réduction, elle doit recevoir des électrons, elle est donc **reliée à la borne négative** du générateur. c) **Faux** : les électrons ne circulent que dans les conducteurs métalliques ; dans le pont salin, **ce sont des ions qui se déplacent**. d) **Vrai** : la recharge est une électrolyse, transformation forcée ; le système évolue dans le sens opposé au sens spontané, Q_{eq} **s'éloigne de K** . e) **Faux** : en série, les deux piles sont traversées par le même courant pendant la même durée, la **capacité reste celle d'une pile** ; c'est la tension qui double (et donc l'énergie).