

Exercices

Corrigé de l'exercice 1 — La pile cuivre-argent

1. Schéma : cuivre à gauche (borne $\ominus$), argent à droite (borne $\oplus$) ; électrons du cuivre vers l'argent à l'extérieur, courant en sens inverse ; dans le pont salin, les anions migrent vers la demi-pile du cuivre (anode), les cations vers celle de l'argent.

2. Le cuivre, borne $\ominus$, est l'**anode** : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$; l'argent est la **cathode** : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ ($\times 2$). Fonctionnement : $\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}(s)$.

3. La lame d'argent est la cathode : les ions Ag^+ s'y **déposent** en argent métallique, sa masse **augmente**.

Corrigé de l'exercice 2 — Autonomie d'une pile nickel-zinc

1. Le zinc, borne $\ominus$, est l'anode : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

2.

$$Q = I \cdot \Delta t = 20 \times 10^{-3} \times 24,0 \times 3600 = 1,7 \times 10^3 \text{ C.}$$

(1728 gardée en mémoire), d'où $n_e = Q/F = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $m(\text{Zn}) = \frac{n_e}{2} \cdot M = \frac{1,79 \times 10^{-2}}{2} \times 65,4 = 0,59 \text{ g}$.

3.

$$n_{e,\text{max}} = 2 \times n(\text{Zn}) = 2 \times \frac{5,0}{65,4} = 0,153 \text{ mol,}$$

d'où $Q_{\text{max}} = n_{e,\text{max}} \cdot F = 1,5 \times 10^4 \text{ C}$. Durée : $\Delta t = Q_{\text{max}}/I = 7,4 \times 10^5 \text{ s}$, soit environ 8,5 jours.

Corrigé de l'exercice 3 — L'électrolyse de l'eau

- (1) L'équation $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ne se produit jamais seule (l'eau est stable !) : le système doit s'éloigner de son état d'équilibre, ce qu'impose le générateur — transformation **forcée**.
- (2) La détonation identifie le **dihydrogène** à l'électrode $\ominus$: cette électrode est le siège de la réduction, donc la **cathode**. La bûchette qui se rallume identifie le **dioxygène** à l'électrode $\oplus$: cette électrode est le siège de l'oxydation, donc l'**anode**.
- (3) Sur le schéma, la cathode produisant H_2 est reliée au $\ominus$ du générateur et l'anode produisant O_2 au $\oplus$. Cathode (réduction) : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$; anode (oxydation) : $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

- (4) $Q = 0,50 \times 30,0 \times 60 = 9,0 \times 10^2$ C, d'où $n_e = Q/F = 9,3 \times 10^{-3}$ mol. Cathode : $n(\text{H}_2) = n_e/2 = 4,7 \times 10^{-3}$ mol, soit $V(\text{H}_2) = n \cdot V_m = 0,11$ L ; anode : $n(\text{O}_2) = n_e/4 = 2,3 \times 10^{-3}$ mol, soit $V(\text{O}_2) = 0,056$ L. On vérifie $V(\text{H}_2) = 2 V(\text{O}_2)$: pour un même nombre d'électrons, les demi-équations produisent deux fois plus de H_2 que de O_2 . Comparer directement les volumes n'a de sens que parce que le volume molaire V_m est le **même pour tous les gaz** (vu en première) : le volume d'un gaz est proportionnel à sa quantité de matière, quelle que soit sa nature — une propriété que le modèle du **gaz parfait** justifiera au chapitre 17.

Corrigé de l'exercice 4 — Cuivrer une bague

- (1) Le cuivre doit se **déposer** sur la bague : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, une **réduction** — la bague est la **cathode**, à relier à la borne $\ominus$ du générateur.
- (2) À l'anode (électrode de cuivre, reliée au $\oplus$), le cuivre se dissout : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$. Chaque ion déposé sur la bague est remplacé par un ion libéré à l'anode : $[\text{Cu}^{2+}]$ reste constante.
- (3) $Q = I \cdot \Delta t = 0,400 \times 3600 = 1,44 \times 10^3$ C ; $n_e = Q/F = 1,49 \times 10^{-2}$ mol ;
 $m(\text{Cu}) = \frac{n_e}{2} \cdot M = \frac{1,49 \times 10^{-2}}{2} \times 63,5 = 0,474$ g.

Corrigé de l'exercice 5 — L'anode sacrificielle

- (1) Le zinc est **plus réducteur** que le fer (classement de l'E.C.E.) : c'est lui qui s'oxyde préférentiellement : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.
- (2) Zinc, coque et eau de mer forment une pile : le bloc de zinc en est l'**anode**, consommée au fil du temps — « sacrifiée ». La coque, elle, joue le rôle de **cathode** (siège d'une réduction, celle du dioxygène dissous) : tant qu'il reste du zinc, le fer ne s'oxyde pas. Il suffit de remplacer périodiquement les blocs.
- (3) $n(\text{Zn}) = \frac{2,4 \times 10^3}{65,4} = 36,7$ mol, d'où $n_e = 2 \times 36,7 = 73,4$ mol et $Q = n_e \cdot F = 7,1 \times 10^6$ C. Sur $\Delta t = 2,0 \times 3,16 \times 10^7 = 6,3 \times 10^7$ s :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{7,1 \times 10^6}{6,3 \times 10^7} = 0,11 \text{ A.}$$

Un dixième d'ampère en permanence — la corrosion est une pile qui débite sans relâche.

- (4) Le sodium forme Na^+ en cédant un électron ; le magnésium forme Mg^{2+} en en cédant deux. Puisqu'ils peuvent céder des électrons à une autre espèce, ces métaux sont des **réducteurs**.

Programmation Python

- (1) La boucle complète est :

```
while Q < Q_max:
    Q = Q + I * dt
    t = t + dt
```

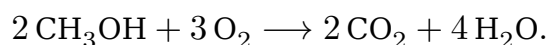
À chaque tour, la pile débite la charge $I \cdot dt$ supplémentaire (script complété : `scripts/Ch05_decharge_pile_corrige.py`). (2) Le script affiche 84,0 heures, alors que $Q_{\max}/I = 3,0 \times 10^5 \text{ s} = 83,3 \text{ h}$: la boucle avance par pas **entiers** d'une heure et ne s'arrête qu'au premier pas où $Q \geq Q_{\max}$ — elle arrondit la durée à l'heure supérieure. (3) Réduire le **pas de temps** dt : avec $dt = 60$ (une minute), l'écart à la valeur exacte tombe sous le dixième d'heure — plus le découpage est fin, plus la simulation est précise. Ce découpage du temps en petits pas est l'idée centrale de la **méthode d'Euler**, que nous retrouverons au chapitre 19 (dipôle RC).

Réflexion et approfondissement

Corrigé — Exercice de réflexion — Une pile sans deux métaux : la pile de concentration

- (1) $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_2}{[\text{Cu}^{2+}]_1} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0} = 1,0 \times 10^{-2} < K = 1$: évolution spontanée dans le **sens direct** de l'équation.
- (2) Le sens direct consomme $\text{Cu}_{(1)}^{2+}$: le cuivre se dépose dans le bécher **le plus concentré** (1), dont l'électrode est la cathode ($\oplus$); l'électrode du bécher dilué s'oxyde (anode, $\ominus$).
- (3) La pile est usée quand $Q_r = K = 1$, c'est-à-dire quand $[\text{Cu}^{2+}]_2 = [\text{Cu}^{2+}]_1$: la pile fonctionne tant que les concentrations diffèrent, et cesse de débiter quand elles se sont **égalisées**. L'équilibre ($Q_r = K$) est ici simplement l'uniformisation des deux compartiments.

Approfondissement. (1) Le méthanol est **oxydé** en CO_2 (sa demi-équation libère des électrons) : il est consommé à l'**anode** (borne $\ominus$ de la pile). (2) Cathode : $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\times 3$); avec la demi-équation du méthanol ($\times 2$) :



$$(3) n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,79 \times 15,0}{32,0} = 0,37 \text{ mol} \text{ (0,3703125 mol gardée en mémoire).}$$

Une mole de méthanol libère 6 moles d'électrons : $n_e = 6 \times n(\text{CH}_3\text{OH}) = 2,2 \text{ mol}$, d'où $Q_{\max} = n_e \cdot F = 2,1 \times 10^5 \text{ C}$ (214411 C gardée en mémoire). (4) $\Delta t = \frac{\eta \cdot Q_{\max}}{I} = \frac{0,85 \times 214411}{1,2} = 1,5 \times 10^5 \text{ s}$, soit environ 42 heures.

Corrigé — Problème de Fermi — Les électrons d'une soirée

Une lampe de poche débite un courant de l'ordre de 10^{-1} A ; une soirée dure quelques heures, soit $\sim 10^4 \text{ s}$. La charge transportée est $Q = I \cdot \Delta t \sim 10^3 \text{ C}$. Avec $e \sim 10^{-19} \text{ C}$:

$$N \sim \frac{10^3}{10^{-19}} \sim \mathbf{10^{22}} \text{ électrons,}$$

soit, en moles ($F \sim 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $n_e \sim 10^3/10^5 \sim 10^{-2} \text{ mol}$ — un centième de mole d'électrons pour une soirée de lumière.

E.C.E. — Exploitation

1. La borne V du voltmètre était sur la première électrode citée : une tension **positive** signifie que cette électrode est la borne $\oplus$. Le cuivre est donc la borne $\oplus$ face au zinc et face au fer ; le fer est la borne $\oplus$ face au zinc.
2. Pour Cu/Zn : le zinc est la borne $\ominus$, siège de l'oxydation — c'est l'**anode** : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$; le cuivre est la **cathode** : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$. Fonctionnement : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$; les électrons circulent du zinc vers le cuivre dans le circuit extérieur.
3. Le métal qui s'oxyde face aux deux autres est le plus réducteur : le **zinc** s'oxyde face au fer et au cuivre, le **fer** face au cuivre seulement. D'où le classement : $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$ (pouvoir réducteur décroissant).
4. L'écart entre les deux membres de la relation attendue vaut

$$D = U_{\text{Cu/Fe}} + U_{\text{Fe/Zn}} - U_{\text{Cu/Zn}} = 0,76 + 0,33 - 1,08 = 0,01 \text{ V.}$$

Avec $u(D) = 0,02 \text{ V}$, l'écart normalisé vaut

$$z = \frac{|D|}{u(D)} = \frac{0,01}{0,02} = 0,5 \leq 2 :$$

les mesures sont **compatibles** avec l'additivité des tensions à vide.