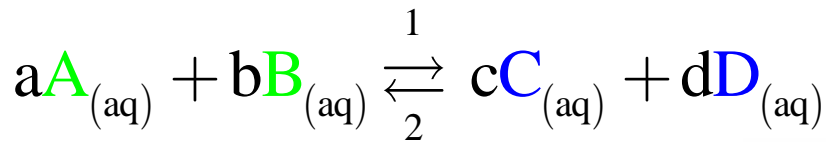


Les piles et évolution d'un système

I. évolution d'un système

1) le quotient d'une réaction

on considère le système chimique, constitué des espèces chimiques A,B,C et D, en évolution chimique modélisée par la réaction chimique d'équation :



$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Le quotient de réaction Q_r pour cette transformation chimique :

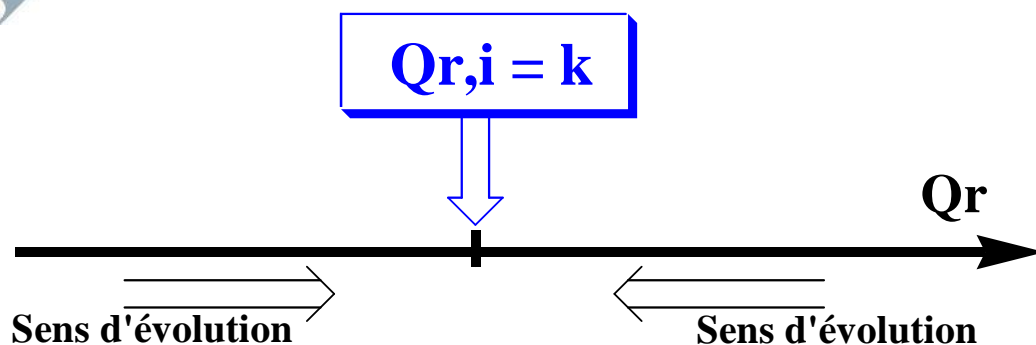
Le quotient de réaction		
Etat initiale	Au cours de l'évolution	Etat final
$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c \times [D]_i^d}{[A]_i^a \times [B]_i^b}$	$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$	$Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$

N.B : A une température donnée, le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ est une constante quel que soit l'état initial considéré : $K=Q_{r,eq}$.

2) Critère d'évolution spontanée d'un système chimique :

Si un système chimique a un quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ différent de la constante d'équilibre K ; alors le système évolue spontanément vers un état d'équilibre. On distingue trois cas de figure :

- Si $Q_{r,i} < K$: alors le système évolue spontanément dans le sens direct.
- Si $Q_{r,i} > K$: alors le système évolue spontanément dans le sens inverse.
- Si $Q_{r,i} = K$: le système se trouve initialement à l'équilibre et n'évolue pas.



Exercice d'application N°1 :

Dans un bêcher, on introduit :

- $V_1 = 20 \text{ ml}$ d'ions cuivre $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- $V_2 = 10 \text{ ml}$ d'ions zinc $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une plaque de zinc et une autre de d'aluminium.

Après plusieurs minutes on observe :

- le mélange réactionnel initialement bleu est devenu incolore
- un dépôt métallique rougeâtre est apparu sur le zinc
- le mélange réactionnel a subi une légère augmentation de température.

On suppose que la transformation chimique qui se produit est modélisée par la réaction

dont l'équation : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$. La constante d'équilibre de cette réaction

$$k = 2.10^{37}.$$

- 1) Calculer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ du système .
- 2) Dans quel sens ① ou ② le système va-t-il évolué ?

II. Les piles.

1) Transfert spontanée des électrons :

Expérience :

Dans un bêcher, on introduit un volume V_1 d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = V_1$ d'une solution de sulfate de zinc CuSO_4 de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Puis on plonge une plaque de cuivre et une autre de zinc.

Explication :

Puisque le cuivre est déposé et le zinc est consommé :



La constante d'équilibre égale à $1,9.10^{37}$ et $Q_{r,i} = 1 < k$ donc la transformation évolue vers le sens ① celui de consommation du zinc et la formation du

Conclusion :

Lorsqu'on mélange, le réducteur d'un couple oxydant/réducteur et l'oxydant d'un autre couple il y a un transfert spontané et direct des électrons

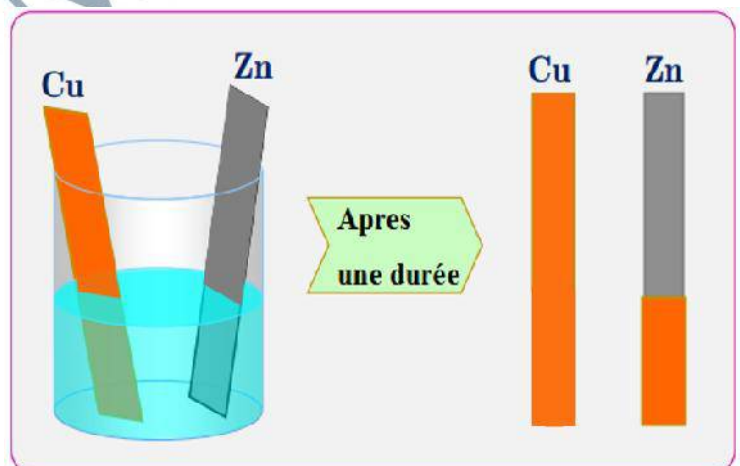
2) Une pile électrochimique :

2-1/ Constituer une pile :

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique.

Une pile est constituée par deux demi-piles reliées par un pont salin.

- Une demi-pile est l'ensemble constitué d'un métal plongeant dans une solution contenant son cation conjugué. Les deux métaux sont appelés **électrodes** et constituent



les pôles de la pile. Elles font donc référence chacune à un couple oxydo-réducteur $Mn_{(aq)}^+/M(s)$

- Un pont salin : il permet d'assurer la fermeture du circuit électrique, le déplacement de porteurs de charges et **la neutralité** de chaque électrolyte. Il n'intervient en rien dans l'équation de la réaction qui fournit l'énergie.

2-2/ Exemple "pile Daniell ":

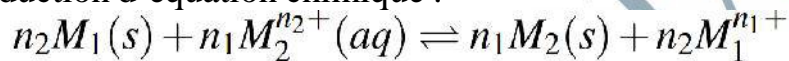
La pile Daniell est constituée de deux compartiments :

- ☞ Le premier contient une solution de sulfate de zinc ($Zn^{2+} + SO_4^{2-}$) dans laquelle est immergée une plaque de zinc métallique (**Anode**).
- ☞ L'autre contient une solution de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) dans laquelle baigne une plaque métallique de cuivre (**Cathode**).

L'aiguille de l'ampèremètre (ou du voltmètre) dévie : le courant électrique passe alors de la plaque de cuivre Cu (**Cathode**) vers la plaque de zinc Zn (**Anode**).

2-3/ Représentation conventionnelle de la pile :

Au cours de fonctionnement d'une pile, il se produit une réaction chimique d'oxydoréduction d'équation chimique :



On schématise une pile conventionnellement par :



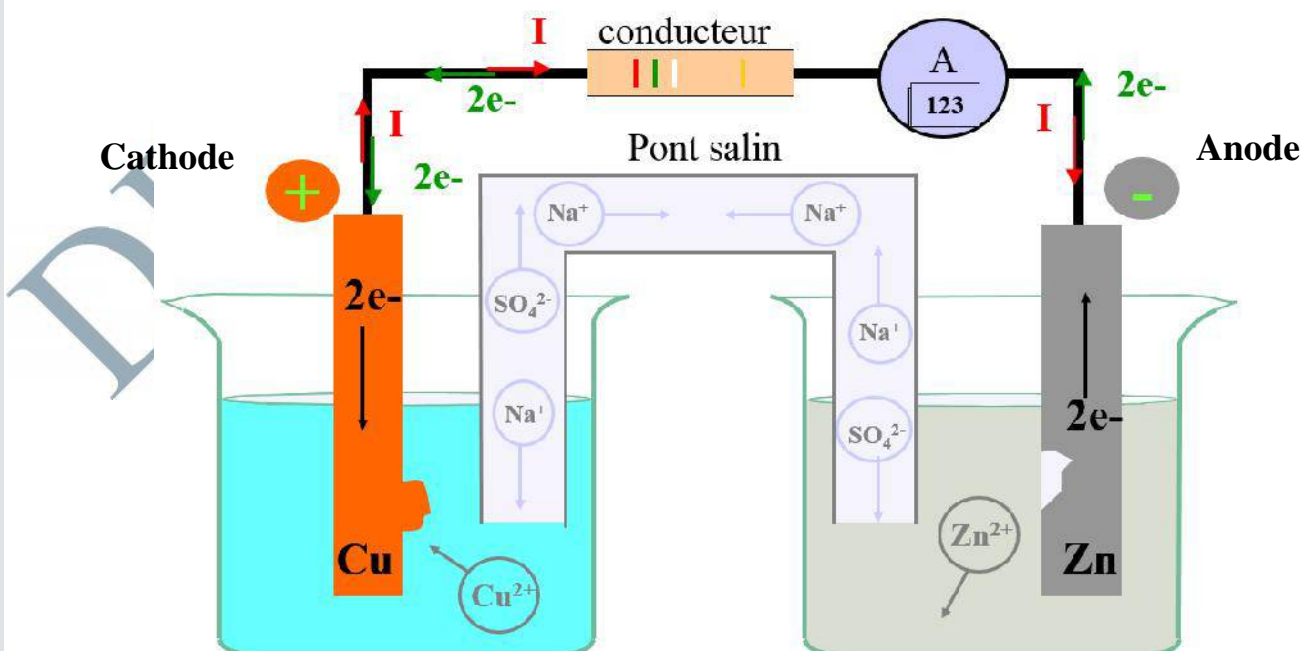
Le double trait symbolisant le pont salin. On remarque que ce sont les électrodes qui apparaissent aux extrémités de la schématisation.

Pour la pile Daniell :



2-4/ Représentation de la pile et information sur le circuit

animation 2



Exercice d'application N°2 :

On considère la pile représentée ci-contre.

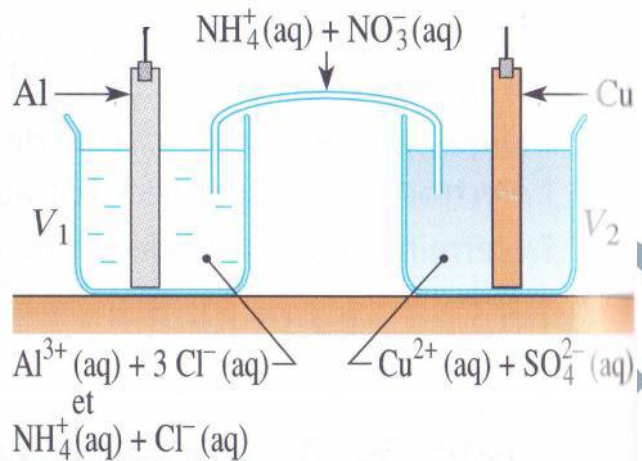
Les volumes de solutions dans les deux demi-piles valent $V_1 = V_2 = 50 \text{ mL}$.

Lorsqu'on branche un voltmètre avec sa borne COM reliée à l'électrode d'aluminium, on mesure une différence de potentiel $U = + 1,6 \text{ V}$.

1. Quelle est la polarité de cette pile ?
2. On relie la pile à un petit moteur électrique. Quel est le sens du courant dans le circuit ?

Préciser la nature et le sens de déplacement des porteurs de charges dans ce circuit.

3. Donner les équations des réactions se produisant aux électrodes, puis celle de la réaction de fonctionnement de la pile.

**3) Quantité d'électricité fournie**

Au cours d'une durée de fonctionnement d'une pile t , Le circuit extérieur de la pile est traversé par un courant électrique continue I .

On appelle Q , la quantité d'électricité « en coulomb » qui traverse le circuit pendant cette durée, est donnée par la relation suivante :

$$Q = N \times e$$

Avec N est le nombre des électrons qui traverse le circuit pendant cette durée et e la charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$\text{Quantité de matière d'une mole d'électron : } n(e) = \frac{N}{Na} = \frac{Q}{Na \times e} = \frac{Q}{F} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

$$n(e) = \frac{Q}{F} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

Avec :

- F : La constante de Faraday : $1F = 1Na \times e \cong 96500 \text{ C.mol}^{-1} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- $n(e)$: la quantité de matière d'électrons échangés en moles (mol)
- Q : la quantité d'électricité en Coulomb (C) $Q = I \times \Delta t = N \times e = n(e) \times F$
- I : l'intensité du courant en ampère (A)
- t : la durée de transfert des électrons en seconde (s)
- N : Le nombre d'électrons traversant une portion de circuit pendant t .

Remarque :

Lorsque la pile :

- débite : le système chimique est hors équilibre $Q_r \neq K$,
- est usée : correspond à l'état d'équilibre $Q_r = K$, il ne se produit plus de réaction aux électrodes et l'intensité du courant est alors nulle.

Exercice d'application N°5 : la pile aluminium–zinc

On considère une pile aluminium – zinc représentée ci-contre.

On considère une pile obtenue en reliant par un pont salin $K^+ + NO_3^-$ de nitrate de potassium une demi-pile constituée par une lame d'aluminium plongeant dans une solution de chlorure d'aluminium $Al^{3+} + Cl^-$ de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ et de concentration initiale $C_1 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une demi-pile constituée par une plaque de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc $Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ de volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ et de concentration initiale $C_2 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Cette pile est branchée aux bornes d'un conducteur ohmique et un ampèremètre

Données :

$M(\text{Al}) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; F: $1F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$

La constante d'équilibre de la réaction : $3Zn_{(aq)}^{2+} + 2Al_{(s)} \rightleftharpoons 2Al_{(aq)}^{3+} + 3Zn_{(s)}$ $K = 10^{90}$ à 25°C

A $t=0$ on ferme l'interrupteur et l'ampèremètre indique une intensité de courant $I = 10 \text{ mA}$ qu'on considère constante.

- 1) Calculer le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ en déduire le sens d'évolution du système.
- 2) Indiquer, en justifiant ta réponse, l'électrode qui représente le pôle négatif de la pile et celle qui représente le pôle positif.
- 3) Représentation conventionnelle de cette pile.
- 4) Donner le rôle du pont salin.
- 5) On ferme le circuit et on laisse la pile fonctionner jusqu'elle est usée
 - 5-1/ Donner l'expression de Δt_{max} la durée maximale du fonctionnement en fonction de I ; F ; V_2 et C_2 . Calculer Δt_{max} .
 - 5-2/ En déduire Q_{max} la quantité d'électricité maximale.
 - 5-3/ Calculer Δm_{Zn} la variation de la masse du zinc pendant Δt_{max} .
 - 5-4/ Calculer Δm_{Al} la variation de la masse d'aluminium pendant Δt_{max} .