

Évolution spontanée d'un système chimique et transformations dans les piles

Cadre de référence de la leçon

- CH3.1.1** Calculer la valeur du quotient de réaction Q_r d'un système chimique dans un état donné.
- CH3.1.2** Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique.
- CH3.2.1** Schématiser une pile (schéma conventionnel et schéma du montage).
- CH3.2.2** Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge dans une pile en utilisant le critère d'évolution spontanée.
- CH3.2.3** Interpréter le fonctionnement d'une pile en disposant d'une information parmi les suivantes : le sens du courant électrique, la f.é.m., les réactions aux électrodes, la polarité des électrodes ou le mouvement des porteurs de charge.
- CH3.2.4** Écrire les équations des réactions aux électrodes (avec double flèche) et l'équation bilan lors du fonctionnement de la pile (avec une seule flèche).
- CH3.2.5** Établir la relation entre les quantités de matière des espèces formées ou consommées, l'intensité du courant et la durée de fonctionnement de la pile ; utiliser cette relation pour déterminer d'autres grandeurs (quantité d'électricité, avancement de la réaction, variation de masse...).

Travaux pratiques

- TP-CH6** Constituants et fonctionnement d'une pile.

Compétence ciblée

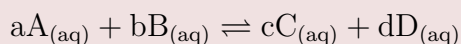
- CC7** Sens d'évolution d'un système chimique. Utiliser le critère d'évolution pour déterminer le sens de l'évolution spontanée d'un système et exploiter ce sens pour récupérer de l'énergie électrique dans le cas des réactions d'oxydoréduction. Analyser une transformation chimique forcée et appliquer l'électrolyse pour charger des accumulateurs, purifier les métaux et les protéger de la rouille.

1

Critère d'évolution spontanée

Cadre de référence : CH3.1.1, CH3.1.2

Pour la réaction



on calcule le quotient initial :

$$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

et on le compare à la constante d'équilibre K :

- si $Q_r < K$, la réaction évolue dans le **sens direct** ;
- si $Q_r > K$, la réaction évolue dans le **sens inverse** ;
- si $Q_r = K$, le système est à l'**équilibre**.

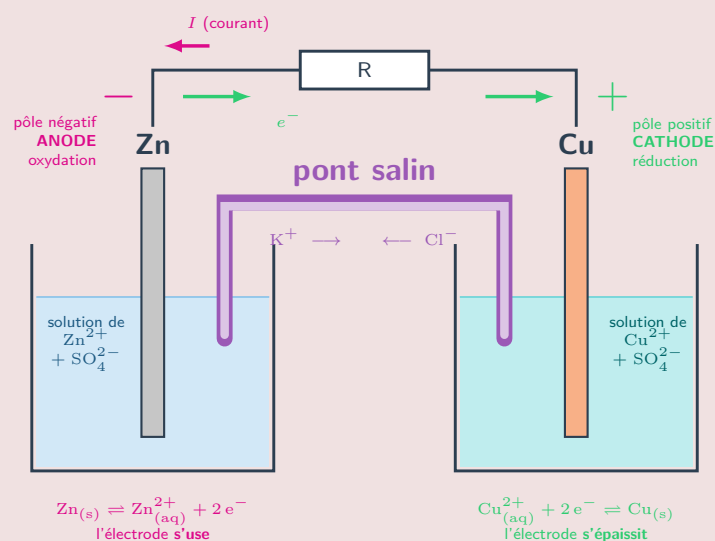
Une pile est un dipôle qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique. Elle est composée de deux compartiments reliés par un pont salin :

- une électrode métallique M_1 plongée dans une solution contenant les ions M_1^{n+} ;
- une électrode métallique M_2 plongée dans une solution contenant les ions M_2^{m+} .

Le pont salin assure la neutralité électrique et garantit le passage du courant.

La pile Daniell : le montage

Chaque compartiment (électrode + solution de ses propres ions) forme une **demi-pile**. Dans la pile Daniell, la demi-pile de gauche est Zn/Zn^{2+} et celle de droite Cu^{2+}/Cu .



Pile Daniell : les électrons circulent dans le fil de l'anode vers la cathode, le courant en sens inverse

Comment trouver la polarité d'une pile ?

Trois méthodes conduisent au même résultat ; on choisit celle que permettent les données.

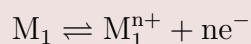
1. **Par le critère d'évolution.** On écrit l'équation associée à la pile, on calcule $Q_{r,i}$ et on le compare à K . Le sens d'évolution spontanée donne l'électrode oxydée : c'est le **pôle négatif**. Pour la pile Daniell, Zn est oxydé, donc Zn est le pôle $-$.
2. **Par la mesure.** On branche un voltmètre entre les deux électrodes. Si l'affichage est **positif**, la borne COM du voltmètre est reliée au pôle $-$ de la pile ; la valeur lue est la force électromotrice E .
3. **Par le sens du courant.** À l'extérieur de la pile, le courant sort par le pôle $+$; les électrons, eux, circulent en sens inverse, ils *partent* du pôle $-$.

À retenir

- **Anode = oxydation** (les deux mots commencent par une voyelle) = pôle $-$ dans une pile ; l'électrode **s'use**.
- **Cathode = réduction** = pôle $+$ dans une pile ; l'électrode **s'épaissit** par dépôt de métal.
- Le **pont salin** ferme le circuit : ses cations migrent vers la cathode, ses anions vers l'anode, ce qui maintient la neutralité de chaque solution.

Fonctionnement de la pile

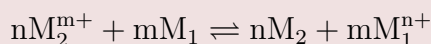
L'anode est l'électrode négative, siège de l'oxydation :



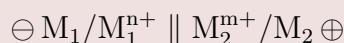
La cathode est l'électrode positive, siège de la réduction :



L'équation globale s'écrit :



Le schéma conventionnel de la pile est :



Le schéma conventionnel. On écrit les espèces de gauche à droite en partant du pôle $-$; la barre simple $|$ marque une interface métal/solution, la double barre $\parallel$ marque le pont salin. Pour la pile Daniell :



Les réactions aux électrodes s'écrivent avec une **double flèche**, l'équation de fonctionnement avec une **flèche simple** :

Électrode	Nature	Demi-équation
Zn (pôle $-$)	anode, oxydation	$\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2 e^-$
Cu (pôle $+$)	cathode, réduction	$\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$
Équation de fonctionnement		$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$

Quelques piles usuelles

Pile	Schéma conventionnel	f.é.m. $\approx$
Daniell Zn–Cu	$\ominus \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} \oplus$	1,10 V
Pile Zn–Ag	$\ominus \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag} \oplus$	1,56 V
Pile Fe–Cu	$\ominus \text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} \oplus$	0,78 V
Pile saline (Leclanché)	$\ominus \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{MnO}_2 / \text{MnO}(\text{OH}) \mid \text{C} \oplus$	1,5 V
Accumulateur au plomb	$\ominus \text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \parallel \text{PbO}_2 \mid \text{Pb} \oplus$	2,1 V

L'accumulateur se distingue des autres : sa transformation est **réversible**, on peut le recharger en imposant le sens inverse par électrolyse.

Caractéristiques

La pile est caractérisée par sa force électromotrice E .

La quantité d'électricité débitée pendant une durée Δt sous une intensité constante I est :

$$Q = I \Delta t = n(e^-) F$$

avec $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ la constante de Faraday.

La quantité maximale est :

$$Q_{\max} = I \Delta t_{\max} = n(e^-)_{\max} F$$

La pile, un système hors équilibre

Pendant son fonctionnement, la pile est un système chimique **hors équilibre**. Son quotient de réaction Q_r évolue vers la constante d'équilibre K : partant de $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct et Q_r croît jusqu'à K .

Lorsque $Q_r = K$, l'état d'équilibre est atteint : la pile ne débite plus, elle est **usée** et sa force électromotrice s'annule.

La quantité d'électricité maximale correspond alors à l'avancement final x_f de la réaction :

$$Q_{\max} = z x_f F$$

où z est le nombre d'électrons échangés dans l'équation de la réaction de fonctionnement.