



COURS PI

☆ *L'école sur-mesure* ☆

de la Maternelle au Bac, Établissement d'enseignement
privé à distance, déclaré auprès du Rectorat de Paris

Terminale - Module 2 - Evolution d'un système chimique

Physique-Chimie

v.5.1



- ✓ **Guide de méthodologie**
pour appréhender notre pédagogie
- ✓ **Leçons détaillées**
pour apprendre les notions en jeu
- ✓ **Exemples et illustrations**
pour comprendre par soi-même
- ✓ **Prolongement numérique**
pour être acteur et aller + loin
- ✓ **Exercices d'application**
pour s'entraîner encore et encore
- ✓ **Corrigés des exercices**
pour vérifier ses acquis

www.cours-pi.com

Paris & Montpellier



EN ROUTE VERS LE BACCALAURÉAT

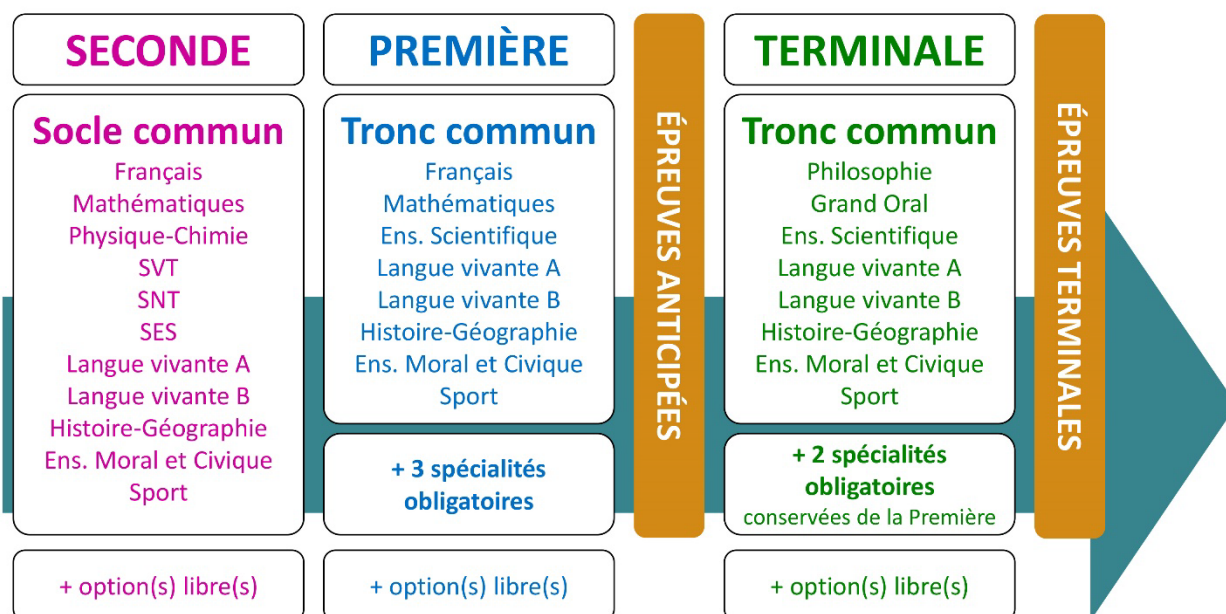
Comme vous le savez, la **réforme du Baccalauréat** est entrée en vigueur progressivement jusqu'à l'année 2021, date de délivrance des premiers diplômes de la nouvelle formule.

Dans le cadre de ce nouveau Baccalauréat, **notre Etablissement**, toujours attentif aux conséquences des réformes pour les élèves, s'est emparé de la question avec force **énergie** et **conviction** pendant plusieurs mois, animé par le souci constant de la réussite de nos lycéens dans leurs apprentissages d'une part, et par la **pérennité** de leur parcours d'autre part. Notre Etablissement a questionné la réforme, mobilisé l'ensemble de son atelier pédagogique, et déployé tout **son savoir-faire** afin de vous proposer un enseignement tourné continuellement vers l'**excellence**, ainsi qu'une scolarité tournée vers la **réussite**.

- Les **Cours Pi** s'engagent pour faire du parcours de chacun de ses élèves un **tremplin vers l'avenir**.
- Les **Cours Pi** s'engagent pour ne pas faire de ce nouveau Bac un diplôme au rabais.
- Les **Cours Pi** vous offrent **écoute** et **conseil** pour coconstruire une **scolarité sur-mesure**.

LE BAC DANS LES GRANDES LIGNES

Ce nouveau Lycée, c'est un enseignement à la carte organisé à partir d'un large tronc commun en classe de Seconde et évoluant vers un parcours des plus spécialisés année après année.



CE QUI A CHANGÉ

- Il n'y a plus de séries à proprement parler.
- Les élèves choisissent des spécialités : trois disciplines en classe de Première ; puis n'en conservent que deux en Terminale.
- Une nouvelle épreuve en fin de Terminale : le Grand Oral.
- Pour les lycéens en présentiel l'examen est un mix de contrôle continu et d'examen final laissant envisager un diplôme à plusieurs vitesses.
- Pour nos élèves, qui passeront les épreuves sur table, le Baccalauréat conserve sa valeur.

CE QUI N'A PAS CHANGÉ

- Le Bac reste un examen accessible aux candidats libres avec examen final.
- Le système actuel de mentions est maintenu.
- Les épreuves anticipées de français, écrit et oral, tout comme celle de spécialité abandonnée se dérouleront comme aujourd'hui en fin de Première.



A l'occasion de la réforme du Lycée, nos manuels ont été retravaillés dans notre atelier pédagogique pour un accompagnement optimal à la compréhension. Sur la base des programmes officiels, nous avons choisi de créer de nombreuses rubriques :

- **Suggestions de lecture** pour s'ouvrir à la découverte de livres de choix sur la matière ou le sujet
- **Réfléchissons ensemble** pour guider l'élève dans la réflexion
- **L'essentiel et le temps du bilan** pour souligner les points de cours à mémoriser au cours de l'année
- **À vous de jouer** pour mettre en pratique le raisonnement vu dans le cours et s'accaparer les ressorts de l'analyse, de la logique, de l'argumentation, et de la justification
- **Pour aller plus loin** pour visionner des sites ou des documentaires ludiques de qualité
- Et enfin ... la rubrique **Les Clés du Bac by Cours Pi** qui vise à vous donner, et ce dès la seconde, toutes les cartes pour réussir votre examen : notions essentielles, méthodologie pas à pas, exercices types et fiches étape de résolution !

PHYSIQUE-CHIMIE TERMINALE

Module 2 – Évolution d'un système chimique

L'AUTEURE



Karine DEMAN

« A partir de l'observation et de l'expérience, l'élève développe au fil du temps ses capacités de raisonnement. »

Agrégée de sciences physiques option chimie, enseignante en physique, chimie et bio-physique, sportive et compétitrice depuis son plus jeune âge, vous pourrez peut être la croiser sur un terrain de tennis ou sur les chemins de randonnées de montagne car elle est également amoureuse de la nature et des paysages qu'elle nous offre.

PRÉSENTATION

Ce **cours** est divisé en chapitres, chacun comprenant :

- Le **cours**, conforme aux programmes de l'Education Nationale
- Des **exercices d'application et d'entraînement**
- Les **corrigés** de ces exercices
- Des **devoirs** soumis à correction (et **se trouvant hors manuel**). Votre professeur vous renverra le corrigé-type de chaque devoir après correction de ce dernier.

Pour une manipulation plus facile, les corrigés-types des exercices d'application et d'entraînement sont regroupés en fin de manuel.

CONSEILS A L'ÉLÈVE

Vous disposez d'un support de Cours complet : **prenez le temps** de bien le lire, de le comprendre mais surtout de l'**assimiler**. Vous disposez pour cela d'exemples donnés dans le cours et d'exercices types corrigés. Vous pouvez rester un peu plus longtemps sur une unité mais travaillez régulièrement.

LES FOURNITURES

Vous devez posséder :

- une **calculatrice graphique pour l'enseignement scientifique au Lycée comportant un mode examen (requis pour l'épreuve du baccalauréat)**.
- un **tableur** comme Excel de Microsoft (payant) ou Calc d'Open Office (gratuit et à télécharger sur <http://fr.openoffice.org/>). En effet, certains exercices seront faits de préférence en utilisant un de ces logiciels, mais vous pourrez également utiliser la calculatrice).

LES DEVOIRS

Les devoirs constituent le moyen d'évaluer l'acquisition de **vos savoirs** (« Ai-je assimilé les notions correspondantes ? ») et de **vos savoir-faire** (« Est-ce que je sais expliquer, justifier, conclure ? »).

Placés à des endroits clés des apprentissages, ils permettent la vérification de la bonne assimilation des enseignements.

Aux *Cours Pi*, vous serez accompagnés par un **professeur selon chaque matière** tout au long de votre année d'étude. Référez-vous à votre « Carnet de Route » pour l'identifier et découvrir son parcours.

Avant de vous lancer dans un devoir, assurez-vous d'avoir **bien compris les consignes**.

Si vous repérez des difficultés lors de sa réalisation, n'hésitez pas à le mettre de côté et à revenir sur les leçons posant problème. **Le devoir n'est pas un examen**, il a pour objectif de s'assurer que, même quelques jours ou semaines après son étude, une notion est toujours comprise.

Aux Cours Pi, chaque élève travaille à son rythme, parce que chaque élève est différent et que ce mode d'enseignement permet le « sur-mesure ».

Nous vous engageons à respecter le moment indiqué pour faire les devoirs. Vous les identifierez par le bandeau suivant :



Vous pouvez maintenant
faire et envoyer le **devoir n°1**



Il est **important de tenir compte des remarques, appréciations et conseils du professeur-correcteur**. Pour cela, il est **très important d'envoyer les devoirs au fur et à mesure** et non groupés. **C'est ainsi que vous progresserez !**

Donc, dès qu'un devoir est rédigé, envoyez-le aux *Cours Pi* par le biais que vous avez choisi :

- 1) Par **soumission en ligne** via votre espace personnel sur **PoulPi**, pour un envoi **gratuit, sécurisé** et plus **rapide**.
- 2) Par **voie postale** à *Cours Pi*, 9 rue Rebuffy, 34 000 Montpellier
*Vous prendrez alors soin de joindre une **grande enveloppe libellée à vos nom et adresse**, et **affranchie au tarif en vigueur** pour qu'il vous soit retourné par votre professeur*

N.B. : quel que soit le mode d'envoi choisi, vous veillerez à **toujours joindre l'énoncé du devoir** ; plusieurs énoncés étant disponibles pour le même devoir.

N.B. : si vous avez opté pour un envoi par voie postale et que vous avez à disposition un scanner, nous vous engageons à conserver une copie numérique du devoir envoyé. Les pertes de courrier par la Poste française sont très rares, mais sont toujours source de grand mécontentement pour l'élève voulant constater les fruits de son travail.

VOTRE RESPONSABLE PÉDAGOGIQUE

Professeur des écoles, professeur de français, professeur de maths, professeur de langues : notre Direction Pédagogique est constituée de spécialistes capables de dissiper toute incompréhension.

Au-delà de cet accompagnement ponctuel, notre Etablissement a positionné ses Responsables pédagogiques comme des « super profs » capables de co-construire avec vous une scolarité sur-mesure. En somme, le Responsable pédagogique est votre premier point de contact identifié, à même de vous guider et de répondre à vos différents questionnements.

Votre Responsable pédagogique est la personne en charge du suivi de la scolarité des élèves. Il est tout naturellement votre premier référent : une question, un doute, une incompréhension ? Votre Responsable pédagogique est là pour vous écouter et vous orienter. Autant que nécessaire et sans aucun surcoût.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Du **lundi** au **vendredi** : horaires disponibles sur votre carnet de route et sur PoulPi.

QUEL
EST
SON
RÔLE ?

Orienter les parents et les élèves.

Proposer la mise en place d'un accompagnement individualisé de l'élève.

Faire évoluer les outils pédagogiques.

Encadrer et **coordonner** les différents professeurs.

VOS PROFESSEURS CORRECTEURS

Notre Etablissement a choisi de s'entourer de professeurs diplômés et expérimentés, parce qu'eux seuls ont une parfaite connaissance de ce qu'est un élève et parce qu'eux seuls maîtrisent les attendus de leur discipline. En lien direct avec votre Responsable pédagogique, ils prendront en compte les spécificités de l'élève dans leur correction. Volontairement bienveillants, leur correction sera néanmoins juste, pour mieux progresser.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Une question sur sa correction ?

- faites un mail ou téléphonez à votre correcteur et demandez-lui d'être recontacté en lui laissant **un message avec votre nom, celui de votre enfant et votre numéro.**
- autrement pour une réponse en temps réel, appelez votre Responsable pédagogique.

LE BUREAU DE LA SCOLARITÉ

Placé sous la direction d'Elena COZZANI, le Bureau de la Scolarité vous orientera et vous guidera dans vos démarches administratives. En connaissance parfaite du fonctionnement de l'Etablissement, ces référents administratifs sauront solutionner vos problématiques et, au besoin, vous rediriger vers le bon interlocuteur.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Du **lundi** au **vendredi** : horaires disponibles sur votre carnet de route et sur PoulPi.

04.67.34.03.00

scolarite@cours-pi.com



LE SOMMAIRE

Physique-Chimie - Module 2 - Évolution d'un système chimique

CHAPITRE 1. Le sens d'évolution spontanée d'un système chimique..... 9

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.
- Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.
- Déterminer le taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.

Première approche : extraire des informations de documents	10
1. Rappel sur les transformations totales et non totales	11
2. Etat d'équilibre d'un système	12
3. Quotient de réaction	15
4. Constante d'équilibre K(T) ou K	18
5. Sens spontané et critère d'évolution d'un système chimique	22
6. Application aux réactions acide-base	24
Le temps du bilan	27
Exercices	28
Les Clés du Bac	36

CHAPITRE 2. Les piles et leur fonctionnement..... 39

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux.
- Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.
- Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.
- Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.
- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.
- Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale.
- Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.

Première approche : analyser des documents	40
1. Oxydants et réducteurs	41
2. Transfert spontané d'électrons entre deux espèces chimiques	44
3. Constitution d'une pile	46
4. Fonctionnement d'une pile	48
5. Tension aux bornes d'une pile	53
6. Pile en fonctionnement : quantité d'électricité fournie	55

Le temps du bilan	61
Exercices	62
Les Clés du Bac	71

CHAPITRE 3. Forcer l'évolution d'un système : l'électrolyse 77

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, les transferts d'électrons aux électrodes par des réactions électrochimiques.
- Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur. Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière de produits formés.
- Déterminer les variations de quantité de matière à partir de la durée de l'électrolyse et de la valeur de l'intensité du courant.
- Citer des exemples de dispositifs mettant en jeu des conversions et stockages d'énergie chimique (piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens) et les enjeux sociétaux associés.

Première approche : comprendre le fonctionnement d'un objet du quotidien	78
1. Transformation forcée	80
2. Evolution des quantités de matière	84
3. Exemples de réactions forcées et applications	88
Le temps du bilan	95
Exercices	96

CHAPITRE 4. Évolution temporelle d'un système chimique 105

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.
- Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.
- A partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.
- Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.
- Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.
- Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.
- Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
- Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.

Première approche : tirer des informations à partir de faits du quotidien	106
1. Transformations lentes et transformations rapides	107
2. Suivi temporel d'une transformation chimique	108
3. Vitesse volumique instantanée de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit	112
4. Temps de demi-réaction	124
5. Loi de vitesse d'ordre 1	124
6. Facteurs cinétiques	125
7. Les catalyseurs	130
Le temps du bilan	134
Exercices	135
Les Clés du Bac	150

CORRIGÉS exercices 153



SUGGESTIONS CULTURELLES

ESSAIS

- **Une histoire de la physique et de la chimie** *Jean Rosmorduc*
- **Des chimistes de A à Z** *Eric Brown*
- **Une histoire de tout, ou presque...** *Bill Bryson*
- **Les forces de la nature** *Paul Davies*
- **La structure des révolutions scientifiques** *Thomas Khun*

PHILOSOPHIE DES SCIENCES

- **La nature des choses** *Lucreèce*
- **Penseurs grecs avant Socrate** *Jean Voilquin*
- **Discours de la méthode** *René Descartes*
- **Préface pour un traité du vide** *Blaise Pascal*
- **La science et l'hypothèse** *Henri Poincaré*
- **La valeur de la science** *Henri Poincaré*
- **Comment je vois le monde** *Albert Einstein*
- **Le nouvel esprit scientifique** *Gaston Bachelard*
- **La nature dans la physique contemporaine** *Werner Heisenberg*
- **Le Nouvel esprit scientifique** *Gaston Bachelard*

BANDES-DESSINÉES

- **La physique en BD** *Larry Gonick*
- **La chimie en BD** *Larry Gonick*

DOCUMENTAIRES AUDIOVISUELS

- **Les secrets de la matière (3 épisodes)** *Jim Al-Khalili*
- **L'histoire de l'électricité (3 épisodes)** *Jim Al-Khalili*

PODCASTS

- **Les podcasts du CEA** www.cea.fr
- **La méthode scientifique** *France Culture*

CHAÎNES YOUTUBE

- **E-penser**
- **Dr Nozman**
- **Le blob, l'extra-média**
- **ScienceEtonnante**
- **ScienceClic**

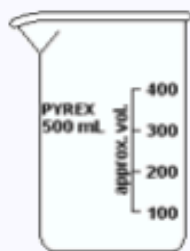


PRÉLIMINAIRES : LA VERRERIE DE LABORATOIRE

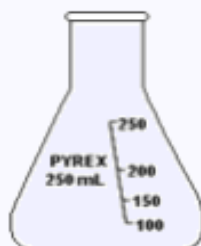
La **verrerie de laboratoire** désigne divers récipients, instruments et équipements en verre (verrerie) utilisés en laboratoire par les chimistes et les biologistes pour des expériences scientifiques ou des procédures à petite échelle. Par extension elle peut également désigner ces mêmes éléments lorsqu'ils sont fabriqués en matières plastiques, mais traditionnellement c'est le verre qui est utilisé, il convient à la plupart des situations. Transparent, non déformable et résistant à des températures élevées, il s'use peu et supporte la stérilisation en autoclave et le nettoyage en autolaveur. Il est chimiquement très résistant à l'eau, aux halogènes, aux solvants et composés organiques et aux acides.



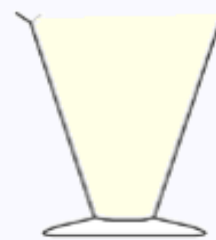
Tube à essais



Bêcher



Erlenmeyer



Verre à pied



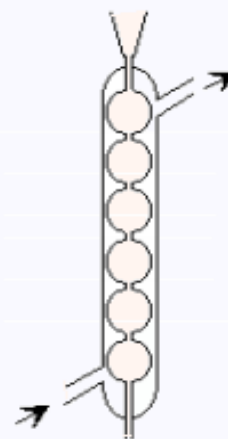
Pipette graduée



Eprouvette graduée



Burette graduée



Réfrigérant à boules



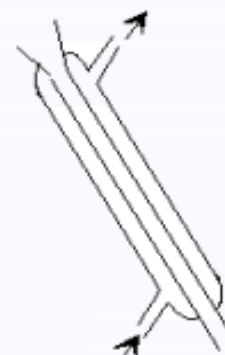
Pipette jaugée



Fiolle jaugée



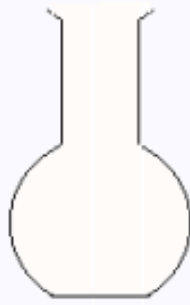
Ampoule à décanter



Réfrigérant droit



Agitateur en verre



Ballon à fond rond



Entonnoir



Colonne de Vigreux

(ou colonne à distiller)



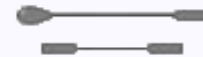
Verre de montre
(ou coupelle)



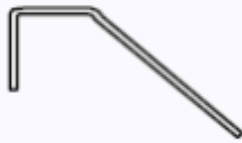
Fiole à vide



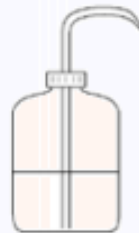
Cristallisateur



Spatule



Tube à dégagement



Pissette



Pince



Pince en bois



Ampoule de coulée



Propipette



Tête de colonne



Creuset



Bec Bunsen



Potence



Compte-gouttes

PRÉLIMINAIRES : LA MESURE EN CHIMIE

Une unité de mesure est un étalon nécessaire pour la mesure d'une grandeur physique.

Les systèmes d'unités, définis en cherchant le plus large accord dans le domaine considéré, sont rendus nécessaires par la méthode scientifique dont un des fondements est la reproductibilité des expériences (donc des mesures), ainsi que par le développement des échanges d'informations commerciales ou industrielles.

NOMBRE D'AVOGADRO ET MOLE

Le **nombre d'Avogadro** a pour valeur $N_A = 6,02214076 \times 10^{23}$

➤ On retiendra généralement $N_A = 6,02 \times 10^{23}$

La mole (mol) est l'unité de quantité de matière.

- Comme pour ces unités, on peut utiliser les sous-unités comme la millimole ($1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$)
- Il faut faire attention aux entités concernées : on parle de "*n* moles de..."

Exemples :

Une mole d'atome d'oxygène contient $6,02 \times 10^{23}$ atomes d'oxygène.

Une mole de dioxygène contient $6,02 \times 10^{23}$ de molécules de O_2 ,
donc $2 \times 6,02 \times 10^{23}$ atomes de O.

3 mmol de carbone contient $3 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,806 \times 10^{19}$ atomes de carbone.

MASSE MOLAIRES

La masse molaire atomique d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.

➤ **La masse molaire s'exprime généralement en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.**

Exemple : $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**La masse molaire moléculaire d'une espèce moléculaire est la masse d'une mole de ses molécules.
Elle est la somme des masses molaires atomiques correspondant aux atomes constituant une molécule**

Exemple : $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour les ions, on procède comme pour les atomes et les molécules (on néglige les masses des électrons en excès ou en défaut).

VOLUME MOLAIRES

Le volume molaire d'un gaz est le volume occupé par 1 mole de ce gaz.

➤ **Le volume molaire s'exprime généralement en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Il dépend de la température, mais est identique en première approximation pour les gaz courants.**

TITRE MOLAIRES ET MASSIQUES

Le titre (ou concentration) massique t est la masse de soluté par litre de solution.

➤ **Le titre massique s'exprime généralement en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.**

Le titre (ou concentration) molaire c est la quantité de matière de soluté par litre de solution.

➤ **La concentration molaire s'exprime généralement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.**

MASSE VOLUMIQUE ET DENSITÉ

Pour un même volume occupé, les espèces chimiques ne possèdent pas la même masse.

Si le volume V (en m^3) d'un corps homogène a une masse de m (en kg), on définit la **masse volumique** ρ (en $kg \cdot m^{-3}$) comme étant le rapport :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

➤ La **masse volumique de l'eau** à température ambiante ($20^\circ C$) est :

$$\rho(\text{eau}) = 1000 \text{ kg} \cdot m^{-3} = 1 \text{ kg} \cdot L^{-1} = 1 \text{ g} \cdot cm^{-3}$$

La **densité** d d'un liquide ou d'un solide de masse volumique ρ se définit généralement par rapport à l'eau.

$$d = \frac{\rho}{\rho(\text{eau})}$$

➤ La densité est **une grandeur sans unité**.

➤ La densité d'un gaz se définit généralement par rapport à l'air.

RELATIONS UTILES POUR LES SOLUTIONS

On appelle n la quantité de matière du soluté, M sa masse molaire, t le titre massique, c la concentration molaire, V le volume.

$$m = n \times M \quad \text{ou} \quad n = \frac{m}{M}$$
$$t = \frac{m}{V} \quad c = \frac{n}{V} \quad t = c \times M$$



RAPPELS SUR LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

1- Oxydant et réducteur

- L'**oxydation** d'un composé correspond à la **perte** d'un ou plusieurs électron(s) du nuage qui l'entoure.
- La **réduction** d'un composé correspond à un **gain** d'un ou plusieurs électron(s).
- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs électron(s).
Un oxydant peut être **réduit**.
- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs électron(s).
Un réducteur peut être **oxydé**.
- Oxydant et réducteur forment alors un **couple oxydant/réducteur** si le passage de l'un à l'autre s'effectue par un gain ou une perte d'électron(s), noté(s) e^- .
- Oxydant (Ox) et réducteur (Red) d'un même couple sont reliés par une demi-équation d'oxydo-réduction :
$$\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$$
- ✓ L'oxydation correspond à la transformation du réducteur en oxydant.
- ✓ La réduction correspond à la transformation de l'oxydant en réducteur.

2- Ecriture d'une réaction d'oxydo-réduction

- Une réaction d'oxydo-réduction met en jeu **deux couples oxydant/réducteur**. Les particules qui s'échangent entre les deux couples sont des électrons.
 - ✓ Un oxydant d'un couple réagit avec un réducteur d'un autre couple et inversement.
 - ✓ Le nombre d'électrons échangés entre les deux couples est identique. Les électrons n'apparaissent donc pas dans le bilan d'une réaction d'oxydo-réduction.
- L'équation de la réaction s'obtient à partir de la combinaison des deux demi-équations associées à chacun des couples.
- Ecriture d'une demi-équation : les éléments et la quantité de charges de part et d'autre du signe « = » doivent se conserver.
 1. Placer le réducteur et l'oxydant de part et d'autre du signe « = ».
 2. **Equilibrer les éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène en ajustant les nombres stœchiométriques.**
 3. **Equilibrer l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau H_2O .**
 4. **Equilibrer l'élément hydrogène en ajoutant des ions hydrogène H^+ .**
 5. **Ajouter les électrons du côté de l'oxydant afin que le nombre de charges se conserve de part et d'autre du signe « = ».**

Exemple 1 : couple $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)} \Rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$

Dans cet exemple, les étapes 2, 3 et 4 sont inutiles.

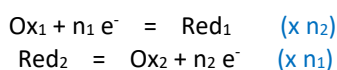
Exemple 2 : couple $I_{2(aq)}/I^-_{(s)} \Rightarrow I_{2(aq)} + 2 e^- = 2 I^-_{(s)}$

Dans cet exemple, les étapes 3 et 4 sont inutiles.

Exemple 3 : couple $MnO_4^-_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)} \Rightarrow MnO_4^-_{(aq)} + 8 H^+_{(aq)} + 5 e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(l)}$

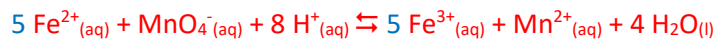
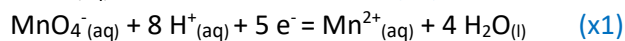
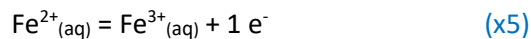
Dans cet exemple, l'étape 2 est inutile.

- Ecriture de la réaction globale : les éléments de part et d'autre du signe « = » doivent se conserver.
 1. Ecrire les deux demi-équations : l'une doit être dans un sens et l'autre en sens inverse.
 2. **Multiplier une ou les deux demi-équation(s) si nécessaire afin que le nombre d'électrons soit identique.**
 3. **Additionner les demi-équations.**



Exemple : réaction des ions permanganate MnO_4^- (aq) avec les ions fer II (Fe^{2+})

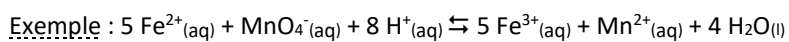
Couples mis en jeu : MnO_4^- (aq)/ Mn^{2+} (aq) et Fe^{3+} (aq)/ Fe^{2+} (aq)



3- Proportions stœchiométriques

- Contrairement au cas des transformations acide-base, les nombres stœchiométriques devant les réactifs ne sont pas forcément égaux à 1. Pour introduire les réactifs dans les proportions stœchiométriques, il faut tenir compte de ces nombres.
- Soit une transformation dont l'équation de réaction est : $a \text{Ox}_1 + b \text{Red}_2 \rightarrow c \text{Ox}_2 + d \text{Red}_1$.

Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques si : $\frac{n(\text{Ox}_1)}{a} = \frac{n(\text{Red}_2)}{b}$



On considère que le milieu est acide et que l'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ est en excès.

Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques si : $n(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) / 5 = n(\text{MnO}_4^-(\text{aq})) / 1$

Soit si : $n(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 5 \times n(\text{MnO}_4^-(\text{aq}))$

LE TABLEAU PÉRIODIQUE

On dénombre aujourd'hui 118 éléments connus, répertoriés dans le tableau de Mendeleïev. Cette diversité d'éléments chimiques montre la richesse de la matière. Les êtres vivants, la Terre et l'Univers sont composés d'une multitude d'atomes différents et dans des proportions différentes.

Tableau périodique des éléments chimiques

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
Période	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IX	X	IB	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	O		
1	Hydrogène 1 1,00794																	Helium 2 4,002602		
2	Lithium 3 6,935	Béryllium 4 9,0121831																Néon 10 20,1797		
3	Sodium 11 22,98976928	Magnésium 12 24,305																Argon 18 39,948		
4	Potassium 19 39,0983	Calcium 20 40,078	Scandium 21 44,955908	Titane 22 47,867	Vanadium 23 50,9415	Chrome 24 51,9961	Manganèse 25 54,938044	Fer 26 55,845	Cobalt 27 58,933194	Nickel 28 58,6934	Cuivre 29 63,546	Zinc 30 65,38		Germanium 32 72,630	Arsenic 33 74,921595	Sélénium 34 78,971	Brome 35 79,904	Krypton 36 83,798		
5	Rubidium 37 85,4678	Strontium 38 87,62	Yttrium 39 88,90584	Zirconium 40 91,224	Niobium 41 92,90637	Molybdène 42 95,95	Technétium 43 [98]	Ruthénium 44 101,07	Rhodium 45 102,90550	Palladium 46 106,42	Argent 47 107,8682	Cadmium 48 112,414	Indium 49 114,818	Étain 50 118,710	Antimoine 51 121,760	Tellure 52 127,60	Iode 53 126,90447	Xénon 54 131,293		
6	Césium 55 132,905452	Baryum 56 137,327	Lanthanides 57-71	Hafnium 72 178,49	Tantale 73 180,94788	Tungstène 74 183,84	Rhénium 75 186,207	Osmium 76 190,23	Iridium 77 192,217	Platine 78 195,084	Or 79 196,966569	Mercure 80 200,592	Thallium 81 204,3835	Plomb 82 207,2	Bismuth 83 208,98040	Polonium 84 [209]	Astato 85 [210]	Radon 86 [222]		
7	Francium 87 [223]	Radium 88 [226]	Actinides 89-103	Rutherfordium 104 [267]	Dubnium 105 [268]	Seaborgium 106 [269]	Bohrium 107 [270]	Hassium 108 [277]	Meitnerium 109 [278]	Darmstadtium 110 [281]	Roentgenium 111 [282]	Copernicium 112 [285]	Nihonium 113 [286]	Flerovium 114 [289]	Moscovium 115 [289]	Livermorium 116 [293]	Tennesse 117 [294]	Ognesson 118 [294]	Lutécium 71 174,9668	
																			Ytterbium 70 173,045	
																				Thulium 69 168,93422
																				Erbium 68 167,259
																				Holmium 67 164,93033
																				Dysprosium 66 162,500
																				Terbium 65 158,92535
																				Gadolinium 64 157,25
																				Europium 63 151,964
																				Americium 95 [243]
																				Curium 96 [247]
																				Berkélium 97 [247]
																				Californium 98 [251]
																				Fermium 100 [257]
																				Nobélium 102 [259]
																				Mendélévium 101 [258]
																				Lawrencium 103 [266]

← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)
 ← numéro atomique
 ← symbole chimique
 ← masse atomique relative (ou celle de l'isotope le plus stable)
 © [CIAAW "Atomic Weights 2013" + rev. 2015.]

Métaux

- Alcalins
- Alcalino-terreux
- Lanthanides
- Actinides
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Métalloïdes
- Autres non-métaux
- Halogènes
- Gaz nobles
- Non classés

Non métaux

- désintégration d'autres éléments
- synthétique

INTRODUCTION



L'industrie chimique réalise de nombreuses transformations chimiques quotidiennement. La rentabilité de la production dépend non seulement des coûts de fabrication (matières premières, main d'œuvre, machines...), mais également des caractéristiques de la réaction mise en jeu. En effet, un des enjeux majeurs est de produire vite et sans perte. Il est donc important pour un industriel d'étudier le rendement d'une réaction, ainsi que de se pencher sur le facteur temps, soit sur ce que l'on nomme la cinétique de la réaction.

En effet, certaines réactions sont lentes... trop lentes pour les mettre en place au niveau industriel en l'état. L'oxydation du fer par le dioxygène et conduisant à la formation de la rouille est, par exemple, une transformation très lente. Au niveau industriel, de nombreuses synthèses de composés organiques, très lentes en conditions normales, sont malgré tout utilisées.

Pour augmenter la rentabilité de la production, les chimistes ont dû travailler sur la vitesse des réactions afin qu'elles soient utilisables dans un contexte où tout doit aller toujours plus vite et être plus performant.

Prenons un exemple...

La synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène a été découverte en 1909 par le chimiste allemand Fritz Haber. Découverte majeure car actuellement, l'ammoniac est très employé dans l'industrie des engrais. Entre temps, il a fallu optimiser les conditions de réalisation de la réaction car, à sa découverte, celle-ci était lente et sa réalisation était difficile.

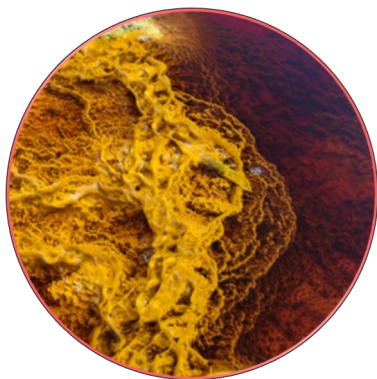
De plus, certaines transformations chimiques ne sont pas totales ce qui limite le rendement final. Là aussi, les industriels vont rechercher les conditions les plus optimales pour obtenir le meilleur rendement.

Par exemple, les esters sont des composés organiques très prisés. Ils sont utilisés dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, des plastiques, des solvants... et bien d'autres encore ! Certains esters sont présents dans la nature et à l'origine d'arômes naturels, mais pour des besoins économiques et quantitatifs, ceux-ci sont également synthétisés.

En plus de sa lenteur, cette réaction n'est pas totale. Elle est en équilibre avec la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester, qui le détruit. Voilà un problème majeur pour un industriel ; problème qu'il est nécessaire d'étudier, de contrer et de solutionner. Comment connaître le sens spontané d'une réaction ? Est-il possible de modifier le sens d'une réaction ou de modifier la composition de son état final ?

Dans ce module, nous étudierons les transformations équilibrées ainsi que leur sens d'évolution spontanée. Nous comparerons le fonctionnement d'une pile avec celui de l'électrolyse afin d'introduire la notion d'évolution forcée. Puis, nous nous attacherons au facteur temps en étudiant l'évolution temporelle des transformations.

LE SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE



De nombreuses transformations ne sont pas totales. Ce sont des réactions qui peuvent se produire dans les deux sens et qui atteignent un état d'équilibre. Mais peut-on agir sur cet état d'équilibre pour en choisir son sens d'évolution ?

Dans le secteur de l'industrie, cette question est fondamentale car déplacer un équilibre vers ce que l'on veut produire augmenterait la rentabilité. En santé et en pharmacologie, il est également indispensable de maîtriser le sens d'évolution d'une réaction liée à l'action d'un médicament dans l'organisme. Prenons l'exemple de l'intoxication au monoxyde de carbone. L'inhalation de ce gaz toxique est une cause répandue d'accidents mortels. En effet, celui-ci traverse la paroi des globules rouges et se fixe sur l'hémoglobine du sang à la place du dioxygène. Les réactions de fixation des deux gaz sur l'hémoglobine sont alors en compétition et la quantité d'hémoglobine oxygénée diminue. Le transport du dioxygène via l'hémoglobine, des poumons vers les organes, est alors limité.

Le traitement d'une personne intoxiquée au monoxyde de carbone repose sur le fait que les réactions mises en jeu sont des réactions équilibrées. En effet, l'inhalation de dioxygène pur permet de faire évoluer spontanément la réaction vers la dissociation du monoxyde de carbone de l'hémoglobine. On voit ici l'importance de connaître au préalable le sens d'évolution d'un système chimique afin de pouvoir agir en conséquence sur celui-ci.

Au cours de ce chapitre, après avoir décrit les caractéristiques d'un état d'équilibre, nous introduirons les deux grandeurs, quotient de réaction et constante d'équilibre, afin de les utiliser pour prévoir l'évolution d'un système chimique hors équilibre.

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.
- Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.
- Déterminer le taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.

Q PRÉ-REQUIS

- Concentration et quantité de matière
- Tableau d'avancement, avancement final, avancement maximal, taux d'avancement
- Caractère total ou non total d'une transformation
- Equilibres acide-base, constante d'acidité



Première approche

Extraire des informations de documents



Concrétion calcaire d'une grotte



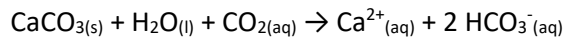
Fontaine pétrifiante de Réotier

Les concrétions calcaires sont particulièrement observées dans les grottes. Sur le site de la fontaine pétrifiante, située à Réotier dans les Hautes-Alpes, elles sont particulièrement impressionnantes. Ces concrétions correspondent à des dépôts chimiques liés à la précipitation de sels dissous dans l'eau, le plus souvent sous forme de calcite. Elles ont des formes variables selon leur position, le débit de l'eau en présence, le type de roche...

Le processus de formation des concrétions est le suivant :

- Le ruissellement de l'eau dissout le calcaire des roches (CaCO_3) pour former les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} . Du fait de la présence de dioxyde de carbone (CO_2) dissous dans l'eau (provenant du sol), celle-ci est légèrement acide. Les ions carbonate CO_3^{2-} se transforme alors en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- .

La réaction globale est la suivante :



- Lorsque l'eau arrive dans la grotte, elle est donc chargée en ions calcium Ca^{2+} et hydrogénocarbonate HCO_3^- .

A l'intérieur des grottes, il règne une atmosphère dans laquelle la quantité de dioxyde de carbone est moindre par rapport à celle du sol. On observe alors un dégazage du CO_2 et la précipitation du carbonate de calcium. La concrétion est alors formée.

1. Dans la transformation acide-base ci-dessus des ions carbonate en ions hydrogénocarbonate, quels sont les deux couples impliqués ?

2. Ecrivez l'équation de la transformation chimique qui a lieu dans la grotte et qui est à l'origine des concrétions ?

3. Quel paramètre physique a permis de faire évoluer le système en sens inverse de la dissolution du carbonate de calcium ?

4. La réaction globale de dissolution du carbonate de calcium est-elle totale ? Justifiez.

5. Selon le chimiste français Henry Le Chatelier : « toute modification d'un facteur d'un équilibre chimique réversible provoque, si elle se produit seule, un déplacement dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré ».

CORRECTION

1. Les deux couples acide-base impliqués sont : $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

2. La réaction à l'origine des concrétions est la réaction inverse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium par l'eau en milieu acide : $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{aq})}$
Le $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ s'échappe ensuite de la solution sous forme de gaz.

3. Le paramètre qui a provoqué une évolution du système vers la formation de $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ est la **diminution de la quantité de dioxyde de carbone** présent dans l'atmosphère de la grotte.

4. La réaction peut se faire dans les deux sens. Elle n'est donc **pas totale mais équilibrée**.

5. Les concrétions se forment car la quantité de CO_2 diminue.

La réaction est équilibrée et donc réversible : $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{aq})}$

Une diminution de CO_2 a conduit à la formation de concrétions et donc de $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$. L'équilibre s'est donc déplacé vers la droite, soit vers la **formation de dioxyde de carbone de façon à s'opposer à sa diminution**. Ceci est en accord avec le principe de Le Chatelier.



LE SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Rappel sur les transformations totales et non totales

- L'état final d'un système est atteint lorsque les quantités de matière des différentes espèces chimiques restent constantes. A cet état final est associé un avancement final noté x_f .
- Dans le cas d'une transformation totale, l'avancement final est **égal à l'avancement maximal, noté x_{max}** .
 - ✓ L'avancement maximal est atteint lorsqu'un des réactifs est totalement épuisé.
 - ✓ Suite à une transformation totale, **un des réactifs a totalement disparu** donc la réaction s'arrête.
 - ✓ Le taux d'avancement de la transformation est donc **égal à 100 %** car $x_f = x_{\text{max}}$: $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$

- Dans le cas d'une transformation non totale, l'avancement final est **inférieur à l'avancement maximal** qui serait atteint si la transformation était totale.
 - ✓ L'avancement maximal n'est jamais atteint car les réactifs sont encore tous présents à l'état final. Leurs quantités ont juste varié. La transformation est limitée.
 - ✓ A l'état final, les réactifs et les produits coexistent et sont en équilibre.
 - ✓ Le taux d'avancement de la transformation est donc **inférieur à 100 %** car $x_f < x_{\max}$.



L'ESSENTIEL

- Dans le cas d'une réaction totale, un des réactifs est totalement consommé. L'avancement maximal x_{\max} est atteint et le taux d'avancement est de 100 %.
- Dans le cas d'une transformation non totale ou limitée, tous les réactifs sont encore présents à l'état final. L'avancement final est inférieur à l'avancement maximal et le taux d'avancement est inférieur à 100 %.

02

LE SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE Etat d'équilibre d'un système

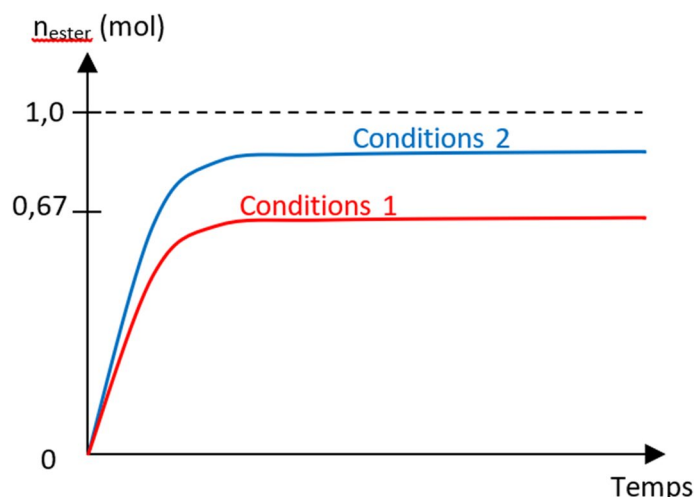


RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Les esters sont des composés odorants utilisés en parfumerie et synthétisés à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool. Les produits de la réaction entre ces deux composés sont l'ester et l'eau.

On s'intéresse aux caractéristiques de la réaction de formation d'un ester ou réaction d'estérification. Pour cela, on réalise la réaction sous différentes conditions et on suit l'évolution du système dans le temps. On obtient le graphique ci-dessous.

- **Conditions de réaction 1** : mélange d'1,0 mole d'acide carboxylique et d'1,0 mole d'alcool à 70°C.
- **Conditions de réactions 2** : mélange d'acide carboxylique en excès et d'1,0 mole d'alcool à 70°C.



Indication : Dans cette réaction les nombres stœchiométriques devant les réactifs et les produits sont tous égaux à 1.

1. **Donnez la valeur de l'avancement maximal.**

2. Donnez la valeur de l'avancement maximal.

3. Donnez la valeur de l'avancement maximal.

4. Donnez la valeur de l'avancement maximal.

5. Donnez la valeur de l'avancement maximal.

6. Donnez la valeur de l'avancement maximal.

1. L'avancement maximal est celui qui serait atteint si la réaction était totale. Il est associé à la disparition du réactif limitant. Comme les nombres stœchiométriques devant les réactifs sont égaux à 1, l'avancement maximal est égal à la quantité de matière du réactif introduit en plus faible quantité. Ainsi : $x_{\max} = 1,0 \text{ mole}$.

2. Selon le graphique, dans les conditions de réaction 1 : $x_f \approx 0,67$.

Le taux d'avancement est : $\tau \approx 0,67/1,0 \approx 0,67 \approx 67 \%$

3. La réaction est **non totale** ou **limitée** car le taux d'avancement est inférieur à 100 %. On mettra donc une double flèche dans l'équation de la réaction.

4. **Acide carboxylique + Alcool \rightleftharpoons Ester + Eau**

5. A l'état final, comme la réaction est non totale, elle conduit à **un équilibre contenant l'ensemble des produits et réactifs ; soit de l'acide carboxylique, de l'alcool, de l'ester et de l'eau.**

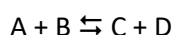
6. En comparant les courbes obtenues avec les conditions de réaction 1 et 2, on voit que l'ajout d'un des réactifs n'a **pas d'influence sur le type de transformation**. En effet, la courbe 2 n'atteint pas la valeur de l'avancement maximale de 1 mole donc la transformation n'est **pas totale mais limitée**. Cependant, l'avancement final a augmenté. Donc, **l'ajout d'un des réactifs a une influence sur la composition de l'état final d'un système**.

- Suite à la transformation non totale, ou limitée, d'un système chimique, celui-ci atteint un état final dans lequel produits et réactifs sont tous présents.
 - ✓ La transformation est réversible. Elle **peut se faire dans un sens ou dans l'autre** selon les conditions imposées.
 - ✓ La transformation sera alors symbolisée par le signe « \rightleftharpoons » dans l'équation de la réaction.
Dans l'exemple de l'estérification, la réaction inverse existe et correspond à l'hydrolyse de l'ester.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On considère une réaction non totale entre deux réactifs A et B et formant deux produits C et D :



Le système évolue jusqu'à atteindre à un état d'équilibre.

Au niveau microscopique, les particules sont en mouvement incessant et aléatoire du fait de l'agitation thermique. Le système n'est donc pas figé. Les espèces chimiques peuvent s'entrechoquer et s'il y a choc dit « efficace » entre les molécules capables de réagir entre elles, il y a transformation.

1. Que se passe-t-il si un choc efficace se produit entre A et B ?

.....

2. Que se passe-t-il si un choc efficace se produit entre C et D ?

.....

3. Sachant que les particules se déplacent au hasard, statistiquement, le nombre moyen de chocs entre A et B est-il différent du nombre moyen de chocs entre C et D ?

.....

.....

4. A l'équilibre, la ou les réaction(s) sont-elles terminée(s) au niveau microscopique ?

.....

.....

.....

1. Un choc efficace entre A et B produit C et D : $A + B \rightarrow C + D$

2. Un choc efficace entre C et D produit A et B : $C + D \rightarrow A + B$

3. Comme le mouvement des particules est aléatoire et incessant, la probabilité de rencontres entre A et B est la même que celle entre C et D. Il y a donc un nombre moyen de chocs identique.

4. A l'équilibre, les réactions ($A + B \rightarrow C + D$) et ($C + D \rightarrow A + B$) **s'effectuent en continu** par chocs entre réactifs. Il y a autant de réactions qui se font dans un sens que dans l'autre donc les quantités restent constantes au niveau macroscopique.

- L'état d'équilibre d'un système est **dynamique** d'un point de vue microscopique.
- Au niveau microscopique, **deux réactions chimiques, qui se produisent simultanément, en sens inverse et à la même vitesse, coexistent.**
L'une des réactions forme des produits qui alors réagissent entre eux et sont à l'origine de la réaction inverse.
Globalement, les concentrations des différentes espèces chimiques restent constantes.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Un état d'équilibre est-il figé ?

Un état d'équilibre semble figé du point de vue macroscopique mais en réalité, il est dynamique. Il est le siège de deux réactions qui se produisent en sens inverse, simultanément et à la même vitesse.



L'ESSENTIEL

- Suite à une transformation non totale, un système chimique atteint un état d'équilibre chimique.
 - ✓ Tous les réactifs et produits coexistent en concentrations constantes.
- L'équilibre chimique est dynamique. Au niveau microscopique, deux réactions inverses se produisent simultanément et à la même vitesse.

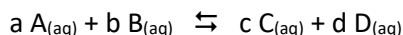


LE SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Quotient de réaction

On considère un système chimique subissant une transformation (qui se produit dans les deux sens) en solution aqueuse.

L'équation de la transformation est la suivante :



a, b, c et d sont des nombres stœchiométriques.

- Pour décrire l'évolution du système à un instant donné, on introduit la grandeur appelée **quotient de réaction Q_r** . Cette grandeur est associée à l'équation de la transformation et définie à **chaque instant**.

$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b}$$

$[X_{(aq)}]$ est le nombre représentant la valeur de la concentration de l'espèce X en mol.L⁻¹.

Q_r est un nombre sans dimension. Il n'a donc pas d'unité.

- Si l'une des espèces est le **solvant** ou un **solide**, le nombre représentant sa concentration sera pris **égal à 1**. Ces espèces n'interviennent donc pas dans le quotient de réaction.

Remarque :

Dans le cas de la réaction d'estérification, l'eau est un produit de la réaction qui intervient dans le quotient de réaction car la réaction ne se fait pas dans l'eau (l'eau n'est pas le solvant).

Exemples :

✓ Réaction acide-base entre l'acide méthanoïque et l'eau : $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

$$\Rightarrow Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \times [\text{HCOO}^-_{(aq)}]}{[\text{HCOOH}_{(aq)}] \times 1} \quad (\text{le nombre représentant le solvant (eau) est pris égal à 1})$$

✓ Réaction d'oxydo-réduction entre les ions argent et le cuivre : $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

$$\Rightarrow Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}] \times 1}{[\text{Ag}^+_{(aq)}]^2 \times 1} \quad (\text{les nombres représentant les solides cuivre } \text{Cu}_{(s)} \text{ et argent } \text{Ag}_{(s)} \text{ sont pris égaux à 1})$$

Pour calculer le quotient de réaction, il faut connaître les concentrations des espèces chimiques impliquées dans la transformation. Pour cela, il faut exprimer les concentrations en fonction de l'avancement x de la réaction.

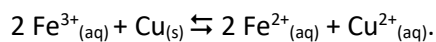
✓ Le quotient de réaction **dépend du sens d'écriture de la réaction.**

✓ Le quotient de réaction **dépend de l'avancement de la réaction.**



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On s'intéresse à la réaction entre les ions fer III et le cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ dont l'équation de réaction est la suivante :



Pour cela, on ajoute $9,0 \cdot 10^{-4}$ mol de poudre de cuivre à 50 mL de solution aqueuse contenant $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions fer III (on négligera le volume de poudre de cuivre).

1. Donnez l'expression du quotient de réaction.

.....

.....

.....

.....

2. Complétez le tableau d'avancement et donnez les expressions des concentrations des différentes espèces ioniques impliquées dans la réaction en fonction de l'avancement x .

	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0				
Etat intermédiaire	x				

.....

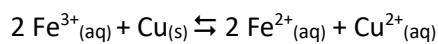
.....

.....

.....

3. Exprimez le quotient de réaction en fonction de l'avancement x.

4. Calculez le quotient de réaction pour un avancement x égal à $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.



$$1. Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] \times [\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]^2}{[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]^2 \times 1}$$

2.

		$2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$			
		Quantités de matière (mol)			
	Avancement (mol)				
Etat initial	0	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0	0
Etat intermédiaire	x	$3,0 \cdot 10^{-4} - 2x$	$9,0 \cdot 10^{-4} - x$	$0 + 2x$	$0 + x$

D'après le tableau d'avancement :

$$\rightarrow [\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}] = \frac{n(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})})}{V} = \frac{3,0 \cdot 10^{-4} - 2x}{V}$$

$$\rightarrow [\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}] = \frac{n(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})}{V} = \frac{2x}{V}$$

$$\rightarrow [\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = \frac{n(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})})}{V} = \frac{x}{V}$$

$$3. Q_r = \frac{\frac{x}{V} \times \left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{3,0 \cdot 10^{-4} - 2x}{V}\right)^2 \times 1} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{4x^2}{V^2}}{\frac{(3,0 \cdot 10^{-4} - 2x)^2}{V^2}} = \frac{4 \cdot \frac{x^3}{V}}{(3,0 \cdot 10^{-4} - 2x)^2} = \frac{1}{V} \times \frac{4 \cdot x^3}{(3,0 \cdot 10^{-4} - 2x)^2}$$

$$4. \text{ Avec } x = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol : } Q_r = \frac{150 \cdot 10^{-3} \times 4 \times (1,0 \cdot 10^{-4})^3}{(3,0 \cdot 10^{-4} - 2 \times 1,0 \cdot 10^{-4})^2} = 8,0 \cdot 10^{-3}$$



L'ESSENTIEL

Soit la transformation non totale suivante : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

- L'évolution du système est décrite à **chaque instant** par le quotient de réaction Q_r :

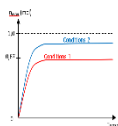
$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b} \quad ; \text{ sans unité}$$

- ✓ $[X_{(aq)}]$ = nombre représentant la valeur de la concentration de l'espèce X en mol.L⁻¹.
- ✓ Si l'une des espèces est le **solvant** ou un **solide**, on prend $[X_{(aq)}] = 1$.

04

LE SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE Constante d'équilibre K(T) ou K

- Le quotient de réaction d'une transformation à l'équilibre est appelé **constante d'équilibre K**.
 - ✓ A l'équilibre : $Q_{r, \text{éq}} = K$
 - ✓ Hors équilibre : $Q_{r, \text{éq}} \neq K$



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On désire déterminer expérimentalement le quotient de réaction de différents systèmes chimiques à l'équilibre ($Q_{r, \text{éq}}$). L'objectif est de comparer des réactions similaires effectuées dans des conditions variables pour étudier l'influence de différents paramètres.

On étudie la réaction d'un acide (AH) avec l'eau : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$

→ 4 solutions aqueuses sont à disposition : une solution d'acide éthanoïque (CH₃COOH) et une solution d'acide lactique (C₃H₆O₃) en deux concentrations disponibles pour chaque type de solution : $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour accéder à l'état d'équilibre du système, on effectue une mesure de conductivité à l'état final sur un volume $V = 50 \text{ mL}$ de solution.

1. Donnez l'expression du quotient de réaction Q.

2. Complétez le tableau d'avancement suivant.

		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
		Quantités de matière (mol)			
	Avancement (mol)				
Etat initial	0		Solvant		
Etat intermédiaire	x		Solvant		
Etat final = équilibre	$x_{\text{éq}}$		Solvant		

3. Donnez la valeur de l'avancement maximal.

4. Donnez la valeur de l'avancement maximal.

5. Donnez l'expression du quotient de réaction $Q_{r, \text{éq}}$ à l'équilibre en fonction de $x_{\text{éq}}$, V et C_i ($C_i = C_1$ ou C_2).

6. Exprimez la conductivité de la solution à l'équilibre $\sigma_{\text{éq}}$ en fonction de $x_{\text{éq}}$, V et des conductivités molaires ioniques. On rappelle que selon la loi de Kohlrausch, la conductivité d'une solution est telle que : $\sigma_{\text{solution}} = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \times [X_{i(aq)}]$ (Avec, les concentrations converties en mol.m^{-3} ou mmol.L^{-1})

7. En déduire l'expression de $x_{\text{éq}}$ en fonction de $\sigma_{\text{éq}}$.

8. Les mesures de conductivités obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous. A l'aide des questions précédentes, calculer les grandeurs $X_{\text{éq}}$, X_{max} , τ (taux d'avancement final) et $Q_{r,\text{éq}}$. Complétez les colonnes associées.

Solution	$\sigma_{\text{éq}} (\text{S.m}^{-1})$	$X_{\text{éq}} (\text{mol})$	$X_{\text{max}} (\text{mol})$	τ	$Q_{r,\text{éq}}$
Acide éthanoïque à C_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$				
Acide éthanoïque à C_2	$4,9 \cdot 10^{-3}$				
Acide lactique à C_1	$2,9 \cdot 10^{-2}$				
Acide lactique à C_2	$8,4 \cdot 10^{-3}$				

9. Le quotient de réaction dépend-il de la valeur de la concentration initiale en acide ? Le quotient de réaction à l'équilibre dépend-il de la nature de l'acide ?

.....

.....

10. Pour une même concentration initiale en acide AH (mais des acides de nature différente), y a-t-il un lien entre la valeur du quotient de réaction à l'équilibre et le taux d'avancement final ?

.....

.....

11. Pour un même acide, comment évolue le taux d'avancement final avec la concentration initiale en acide AH ?

.....

.....

$$1. Q_r = \frac{[A^-]_{\text{(aq)}} \times [H_3O^+]_{\text{(aq)}}}{[AH]_{\text{(aq)}} \times 1}$$

2.

	Avancement (mol)	AH(aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons A ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)			
		Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	$n_0 = C_i \cdot V$	Solvant	0	0
Etat intermédiaire	x	$n_0 - x$	Solvant	x	x
Etat final = équilibre	$X_{\text{éq}}$	$n_0 - X_{\text{éq}}$	Solvant	$X_{\text{éq}}$	$X_{\text{éq}}$

3. La valeur de l'avancement maximal est celle qui serait obtenue si la réaction était totale. Elle est atteinte lorsque la quantité de réactif en défaut devient nulle. Il s'agit de l'acide AH car l'eau est en excès.

Donc : $n_0 - x_{\text{max}} = 0 \Leftrightarrow x_{\text{max}} = n_0 = C_i \cdot V$ ($C_1 \cdot V$ ou $C_2 \cdot V$ selon la concentration utilisée)

4. A l'équilibre, d'après le tableau d'avancement :

$$\rightarrow [AH]_{\text{(aq)}} = \frac{n(AH_{\text{(aq)}})}{V} = \frac{n_0 - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{C_i \cdot V - x_{\text{éq}}}{V}$$

$$\rightarrow [A^-]_{\text{(aq)}} = \frac{n(A^-_{\text{(aq)}})}{V} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$\rightarrow [H_3O^+]_{\text{(aq)}} = \frac{n(H_3O^+_{\text{(aq)}})}{V} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$5. Q_{r,\text{éq}} = \frac{[A^-]_{\text{(aq)}}_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{(aq)}}_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{(aq)}}_{\text{éq}} \times 1} = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{V} \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{V}}{\frac{C_i \cdot V - x_{\text{éq}}}{V}} = \frac{1}{V} \times \frac{x_{\text{éq}}^2}{C_i \cdot V - x_{\text{éq}}}$$

$$6. \sigma_{\text{éq}} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$7. x_{\text{éq}} = \frac{\sigma_{\text{éq}} \cdot V}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}} \quad \text{avec } V \text{ en m}^3$$

$$8. V = 50,0 \text{ mL} = \mathbf{50,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}$$

→ Exemple de calcul de $x_{\text{éq}}$ pour l'acide éthanoïque de concentration C_1 : $x_{\text{éq}} = (1,6 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-6}) / (35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3})$

$x_{\text{éq}} = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ (on utilisera la valeur non arrondie pour les calculs de τ et $Q_{r,\text{éq}}$)

$$\rightarrow \text{Exemple du calcul de } Q_{r,\text{éq}} \text{ associé : } Q_{r,\text{éq}} = \frac{1}{50 \cdot 10^{-3}} \times \frac{(2,05 \cdot 10^{-5})^2}{5,0 \cdot 10^{-4} - 2,05 \cdot 10^{-5}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Solution	$\sigma_{\text{éq}} \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$	$x_{\text{éq}} \text{ (mol)}$	$x_{\text{max}} \text{ (mol)}$	$\tau = x_{\text{éq}}/x_{\text{max}} \times 100 \text{ (\%)}$	$Q_{r,\text{éq}}$
Acide éthanoïque à C_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$C_1 \times V = 5,0 \cdot 10^{-4}$	4,1 %	$\approx 1,7 \cdot 10^{-5}$
Acide éthanoïque à C_2	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$C_2 \times V = 5,0 \cdot 10^{-5}$	12,6 %	$\approx 1,8 \cdot 10^{-5}$
Acide lactique à C_1	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$C_1 \times V = 5,0 \cdot 10^{-4}$	25,0 %	$\approx 8,3 \cdot 10^{-4}$
Acide lactique à C_2	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$	$C_2 \times V = 5,0 \cdot 10^{-5}$	59,2 %	$\approx 8,6 \cdot 10^{-4}$

9. On remarque que la valeur du quotient de réaction à l'équilibre est **indépendante de la valeur de la concentration initiale en acide** (aux incertitudes expérimentales près). Par contre, elle **dépend de la nature de l'acide**.

10. Pour une même concentration initiale en réactif, **plus le quotient de réaction à l'équilibre est grand, plus le taux d'avancement est grand**.

11. Pour un même acide, le taux d'avancement final **augmente** lorsque la concentration initiale en acide AH diminue.

Pour une transformation donnée, le quotient de réaction à l'équilibre, ou constante d'équilibre, a une valeur constante qui **ne dépend pas de la composition initiale du système chimique**.

- ✓ Elle **ne dépend que de la température**. Elle se note K ou K(T).
- ✓ Dans le cas de la réaction d'un acide faible avec l'eau, la constante d'équilibre correspond à la **constante d'acidité K_A** .

La constante d'équilibre d'une transformation **dépend de la nature des réactifs**.

Pour une transformation donnée, le **taux d'avancement final dépend de la composition initiale du système chimique**.

- ✓ Dans le cas de la réaction d'un acide faible avec l'eau, le taux d'avancement final est d'autant plus grand que la solution d'acide est diluée.

Le taux d'avancement final **dépend de la constante d'équilibre**. Il est d'autant plus grand que la constante d'équilibre est grande.

- ✓ Une transformation **peut être considérée** comme **totale** si la constante d'équilibre K est **supérieure à 10^4** .



L'ESSENTIEL

La constante d'équilibre K d'une transformation correspond au quotient de réaction à l'équilibre.

K est définie uniquement à l'équilibre.

K ne dépend pas de la composition initiale du système chimique.

K ne dépend que de la température.

- K dépend de la nature de la transformation chimique et des espèces chimiques mises en jeu.

Dans le cas de la transformation acide-base entre un acide et l'eau, la constante d'équilibre correspond à la constante d'acidité.

Le taux d'avancement final d'une transformation :

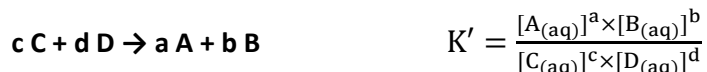
- ✓ dépend de la composition initiale du système chimique.
- ✓ dépend de la nature de la transformation chimique et des espèces chimiques mises en jeu.

On considère la transformation suivante : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$, de constante d'équilibre K . Celle-ci admet **deux sens de transformation** :

- ✓ Le **sens direct** qui correspond au sens d'évolution pour lequel les quantités de matière de A et B diminuent et les quantités de matière de C et D augmentent.



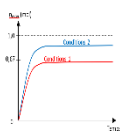
- ✓ Le **sens inverse** ou **sens indirect** qui correspond au sens d'évolution pour lequel les quantités de matière de C et D diminuent et les quantités de matière de A et B augmentent.



La constante d'équilibre d'une réaction et celle associée à la réaction en sens inverse sont telles que :

$$K_{\text{sens direct}} = \frac{1}{K_{\text{sens inverse}}}$$

L'état initial d'un système chimique correspond à celui situé juste après le mélange des réactifs et avant le début de la transformation. Le quotient de réaction initial est noté $Q_{r,0}$ ou $Q_{r,i}$.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On s'intéresse à la transformation suivante à 25°C : $Fe^{3+}_{(aq)} + Ag_{(s)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + Ag^+_{(aq)}$. La constante d'équilibre à 25°C vaut : $K = 3,2$.

On réalise différents mélanges et on observe la façon dont évolue le système. Le tableau ci-dessous regroupe la composition initiale des mélanges réalisés ainsi que les observations expérimentales (seules les quantités des espèces impliquées dans la réaction y sont précisées).

Les ions $Ag^+_{(aq)}$ sont incolores, les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ sont de couleur verte et les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ sont de couleur orangée.

Composition initiale en mol.L ⁻¹				Observations	Q _{r,0}	Sens d'évolution
Ag _(s)	Fe ³⁺ _(aq)	Fe ²⁺ _(aq)	Ag ⁺ _(aq)			
0,10	0,10	0,050	0,0050	La solution devient de plus en plus verte		
0,15	0,05	0,10	0,10	La solution devient de plus en plus verte		
0,10	0,0050	0,16	0,10	Aucun changement		
0,15	0,0010	0,10	0,10	La solution devient de plus en plus orangée		

1. Donnez l'expression du quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,0}$. Le calculer pour chaque mélange et remplir la colonne du tableau correspondante.

2. Analysez les observations et en déduire, pour chaque mélange, le sens d'évolution de la réaction. Remplissez la dernière colonne du tableau.

3. Comparez les valeurs de $Q_{r,0}$ et K et faire le lien avec le sens d'évolution de la réaction.

.....

.....

.....

.....

- Un système chimique qui subit une transformation chimique spontanée **évolue vers l'état d'équilibre**. Ainsi, le quotient de réaction varie au fur et à mesure de la transformation en même temps que l'avancement, jusqu'à atteindre la valeur de la constante d'équilibre K .
Une transformation est spontanée si elle se fait sans apport extérieur d'énergie. Dans le cas contraire, on parle de transformation forcée.
- Si le quotient de réaction $Q_{r,0}$ est inférieur à la constante d'équilibre K , le système évolue spontanément dans le **sens direct** (\rightarrow) (gauche vers droite).
- Si le quotient de réaction $Q_{r,0}$ est supérieur à la constante d'équilibre K , le système évolue spontanément dans le **sens inverse ou indirect** (\leftarrow) (droite vers gauche).
- Si le quotient de réaction $Q_{r,0}$ est égal à la constante d'équilibre K , le système **n'évolue pas** macroscopiquement. Il est déjà à l'équilibre.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

A 25°C, on introduit dans un bécher 100 mL d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$) et 100 mL d'une solution de chlorure de nickel ($\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$), de telle sorte que les quantités de matière d'ions $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ soient respectivement de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol et $9,0 \cdot 10^{-1}$ mol. On y plonge une lame de plomb et une lame de nickel.

L'équation de la transformation est la suivante : $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ni}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})}$

La constante de réaction à 25°C est : $K = 2,4 \cdot 10^3$.

1. Donnez l'expression du quotient de réaction et déterminer sa valeur à l'état initial.

.....

.....

.....

.....

2. Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ?

.....

.....

$$1. Q_r = \frac{[\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}] \times 1}{[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}] \times 1} = \frac{[\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}]} \Rightarrow Q_r = \frac{\frac{n(\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})})}{V}}{\frac{n(\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})})}{V}} = \frac{n(\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})})}{n(\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})})}$$

$$\text{Soit : } Q_{r,0} = \frac{9,0 \cdot 10^{-1}}{2,0 \cdot 10^{-4}} = 4,5 \cdot 10^3$$

2. $Q_{r,0} > K$ donc le système évolue spontanément dans le sens indirect, soit le sens de la formation du nickel solide $Ni_{(s)}$.



L'ESSENTIEL

- Un système chimique qui subit une transformation évolue spontanément vers l'état d'équilibre.
- Pour déterminer le sens d'évolution spontanée du système, il faut comparer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,0}$ et la constante d'équilibre K .
 - ✓ Si $Q_{r,0} < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct (\rightarrow).
 - ✓ Si $Q_{r,0} > K$, le système évolue spontanément dans le sens inverse ou indirect (\leftarrow).
 - ✓ Si $Q_{r,0} = K$, le système est à l'équilibre donc il n'évolue pas.

Remarque :

Certains systèmes chimiques semblent ne pas évoluer alors qu'ils sont hors équilibre. En réalité, ils évoluent mais ça ne se voit pas !

→ Le diamant se transforme spontanément en carbone graphite, celui de nos mines de crayons. Seulement, la transformation est infiniment lente. Elle prendra des milliards et des milliards d'années. Il n'y a donc aucun risque, à l'échelle humaine du temps, de voir un bijou comportant cette pierre se transformer.

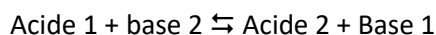
→ Les transformations chimiques pour lesquelles le taux d'avancement final est très faible vont évoluer mais de façon imperceptible.



LE SENS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Application aux réactions acide-base

- Comme indiqué précédemment, la constante d'équilibre associée à la transformation d'un acide avec l'eau correspond à la constante d'acidité.
- Plus généralement, lorsqu'un acide réagit avec une base et conduit à un équilibre, la constante d'équilibre de la transformation peut s'exprimer en fonction des constantes d'acidité des couples acide-base impliqués.



$$\checkmark K = \frac{[\text{Base 1}] \times [\text{Acide 2}]}{[\text{Acide 1}] \times [\text{Base 2}]}$$

$$\checkmark K_{A1} : \quad \text{Acide 1} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Base 1} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{A1} = \frac{[\text{Base 1}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide 1}]}$$

$$\checkmark K_{A2} : \quad \text{Acide 2} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Base 2} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{A2} = \frac{[\text{Base 2}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide 2}]}$$

$$\Rightarrow K = \frac{[\text{Base 1}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide 1}]} \times \frac{[\text{Acide 2}]}{[\text{Base 2}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow K = K_{A1} \times \frac{1}{K_{A2}}$$



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On considère la transformation acide-base entre l'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ et l'ammoniac.

Couples acide-bases impliqués : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ ($pK_{A1} = 4,8$) ; $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$ ($pK_{A2} = 9,2$)

1. Ecrivez les deux demi-équations relatives à chaque couple et exprimez leur constante d'acidité en fonction des concentrations à l'équilibre.

.....

.....

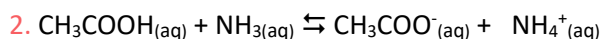
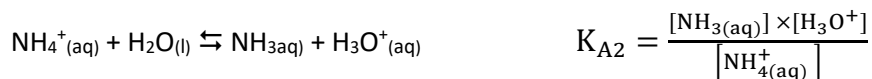
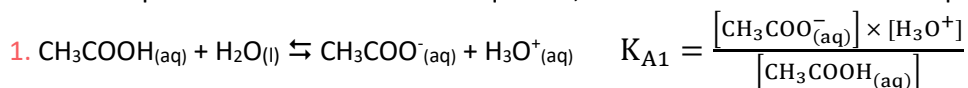
2. Ecrivez l'équation de la transformation acide-base.

3. Exprimez la constante d'équilibre de la transformation.

4. Donnez l'expression de la constante d'équilibre en fonction des constantes d'acidité.

5. Donnez l'expression de la constante d'équilibre en fonction des pKa des couples. Calculez sa valeur.

Dans les expressions des constantes d'équilibre, les concentrations sont celles prises à l'équilibre.



3. $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}] \times [\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}]}{[\text{NH}_3_{(\text{aq})}] \times [\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]}$

4. On multiplie numérateur et dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ pour faire apparaître les expressions des constantes d'acidité : $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}]}{[\text{NH}_3_{(\text{aq})}] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$

5. $K = \frac{10^{-\text{p}K_{A1}}}{10^{-\text{p}K_{A2}}} \Leftrightarrow K = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{(-4,8+9,2)} = \underline{10^{4,4}} = \underline{2,5 \cdot 10^4}$



L'ESSENTIEL

- Un La constante d'équilibre d'une transformation non totale entre un acide et une base s'exprime **en fonction des constantes d'acidité** des couples mis en jeu.
- Pour une transformation impliquant deux couples de constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} et dont l'équation de réaction est la suivante : Acide 1 + Base 2 \rightleftharpoons Acide 2 + Base 1

La constante d'équilibre peut s'écrire : $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$

 Khan Academy



POUR ALLER PLUS LOIN

« Loi de Le Chatelier »

Sur la chaîne YouTube de KhanAcademyFrancophone

Le principe de l'équilibre chimique de Le Chatelier est une loi qualitative datant de 1885, qui permet de prévoir qualitativement le sens d'évolution d'un système chimique.

Son énoncé est le suivant : « Toute modification d'un facteur d'un équilibre chimique réversible provoque, si elle se produit seule, un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré ».

On comprend bien désormais que l'ajout d'un réactif va modifier le quotient de réaction et que le système va évoluer pour atteindre à nouveau la constante d'équilibre.

Le principe de Le Chatelier s'applique aux solutions mais aussi aux systèmes chimiques impliquant des gaz ou des solides. Les solides n'interviennent pas dans le quotient de réaction donc une modification de la quantité d'un composé solide ne provoquera pas de déplacement d'équilibre.

Par contre, l'ajout d'un gaz, la modification de pression ou de la température ne sont pas sans conséquence. Cette partie ne sera pas traitée dans le cadre de ce cours. Mais, si vous êtes curieux, lancez-vous dans une petite recherche à ce sujet. Les modifications observées sur l'équilibre sont logiques !

A retrouver sur YouTube

<https://youtu.be/gnpB0QgCHHQ>

LE TEMPS DU BILAN

- Suite à une transformation non totale, un système chimique évolue **spontanément vers un état d'équilibre chimique**, caractérisé par sa **constante d'équilibre K**.
 - ✓ L'équilibre chimique est **dynamique** car au niveau microscopique, deux réactions inverses se produisent simultanément et à la même vitesse.
- Pour une transformation chimique du type : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$, l'évolution du système est **décrite à chaque instant** par le **quotient de réaction Q_r** :

$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b}$$

Si l'une des espèces est le solvant ou un solide, on prend $[X_{(aq)}] = 1$.

- La **constante d'équilibre K** d'une transformation correspond au **quotient de réaction à l'équilibre**.
 - ✓ K ne dépend pas de la composition initiale du système chimique.
 - ✓ K ne dépend que de la température.
- Le **taux d'avancement final** d'une transformation **dépend de la composition initiale** du système chimique.

Il est possible de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique en comparant le quotient de réaction initial et $Q_{r,0}$ et la constante d'équilibre K.

Si $Q_{r,0} < K$, le système évolue spontanément dans le **sens direct** (\rightarrow).

Si $Q_{r,0} > K$, le système évolue spontanément dans le **sens inverse ou indirect** (\leftarrow).

Si $Q_{r,0} = K$, le système est **à l'équilibre**.

Pour une transformation acide-base du type : Acide 1 + base 2 \rightleftharpoons Acide 2 + Base 1. La constante d'équilibre peut s'exprimer en fonction des constantes d'acidité des couples : $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$

Abordons maintenant une série d'exercices, afin de vérifier vos connaissances. Les exercices ont été classés dans un ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se trouvent en fin de manuel.

Sauf indication contraire, la température est de 25°C.

EXERCICE

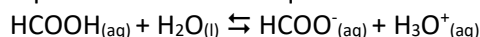
01

Dans les questions suivantes numérotées de 1 à 3, trouvez la seule proposition fautive.

1. A propos de l'état d'équilibre d'un système chimique atteint suite une transformation chimique non totale :

- Il est caractérisé par un quotient de réaction à l'équilibre ou constante d'équilibre.
- Le système n'évolue plus.
- Le quotient de réaction atteint une valeur nulle.
- Il s'agit d'un équilibre dynamique.

2. On s'intéresse à la constante d'équilibre associée à l'équilibre suivant :



- La constante d'équilibre correspond à la constante d'acidité du couple $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$.
- La constante d'équilibre évolue au cours du temps.
- La constante d'équilibre est indépendante de la concentration initiale en $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$.
- Le taux d'avancement final dépend de la concentration initiale en $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$.

3. La constante d'équilibre associée à un système chimique :

- Est une grandeur sans unité.
- Est indépendante de la composition initiale du système.
- Est indépendante de la température.
- Ne tient pas compte de la présence des éventuelles espèces solides impliquées dans l'équilibre.

Dans la question 4, trouver la réponse vraie.

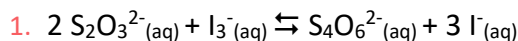
4. Soit un système chimique de quotient de réaction initial $Q_{r,0}$ et de constante d'équilibre K , évoluant dans le sens direct. On peut dire que :

- $Q_{r,0} < K$.
- $Q_{r,0} = K$.
- $Q_{r,0} > K$.
- $Q_{r,0} < 0$.

EXERCICE

02

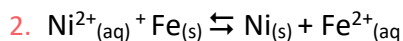
Donnez les expressions des quotients de réaction associés aux transformations suivantes :



.....

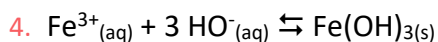
.....

.....



.....

.....



EXERCICE

03

On s'intéresse à la transformation chimique qui se produit entre l'acide hypochloreux $\text{HClO}(\text{aq})$ et les ions cyanure $\text{CN}^-(\text{aq})$ à 25°C. On note K, la constante d'équilibre.

On donne les pK_A des couples à 25°C : $(\text{HClO}(\text{aq})/\text{ClO}^-(\text{aq})) \text{pK}_{A1} = 7,3$; $(\text{HCN}(\text{aq})/\text{CN}^-(\text{aq})) \text{pK}_{A2} = 9,2$

1. Ecrivez l'équation de la transformation.

.....

.....

2. Donnez l'expression de la constante d'équilibre K en fonction des concentrations puis, en fonction des pK_A des couples.

.....

.....

.....

3. Calculez la valeur de la constante d'équilibre K à 25°C.

.....

.....

4. Ecrivez l'équation de la transformation inverse (réaction des ions $\text{ClO}^-(\text{aq})$ avec $\text{HCN}(\text{aq})$). On note K', sa constante de réaction.

.....

.....

5. Donnez l'expression de K'.

.....

.....

6. Exprimez K' en fonction de K.

.....

.....

EXERCICE

04

Soit l'équilibre suivant en solution aqueuse à 25°C : $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{HClO}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$.

Le mélange initial contient les quatre constituants en concentrations égales à 0,1 mol.L⁻¹. La constante d'équilibre de la transformation est : $K = 7,0 \cdot 10^{-5}$.

On considère que les réactions des espèces avec l'eau sont peu avancées.

1- Donnez l'expression du quotient de réaction.

2- Calculez le quotient de réaction initial $Q_{r,0}$.

3- Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ?

4- Les concentrations en $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ dans le mélange initial sont divisées par 1000.

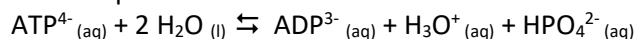
a- Comment évolue la constante d'équilibre du système ?

b- Dans quel sens le système chimique évolue-t-il ?

EXERCICE

05

On considère la réaction biologique suivante à 25°C. Il s'agit de la réaction d'hydrolyse de l'ATP⁴⁻ en ADP³⁻ à 25°C dont l'équation est donnée ci-après :



Le mélange initial est une solution aqueuse de pH égal à 7,0, contenant les constituants aux concentrations suivantes : $[\text{ATP}^{4-}_{(\text{aq})}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{ADP}^{3-}_{(\text{aq})}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})}] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

La constante d'équilibre à 25°C est $K = 2,2 \cdot 10^{-2}$.

1- Donnez l'expression du quotient de réaction.

2- Calculez la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ dans la solution.

3- Calculez le quotient de réaction initial $Q_{r,0}$.

.....

4- Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ?

.....

5- Lorsque l'équilibre est atteint, si on augmente l'acidité du mélange, comment évolue spontanément le système ?

.....

.....

.....

.....

EXERCICE

06

On réalise le mélange d'un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté C_1 égale à $7,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et d'un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de nickel ($\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2 \text{ Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté C_2 égale à $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On place ce mélange dans un bécher dans lequel on plonge une lame de plomb et une lame de nickel.

La transformation considérée est la suivante : $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ni}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})}$

La constante d'équilibre, K , est égale à 200.

1- Donnez l'expression du quotient de réaction.

.....

2- Calculez le quotient de réaction initial $Q_{r,0}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3- Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ?

.....

.....

4- Exprimez la constante d'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

5- Déterminez la valeur de l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$.

.....

.....

.....

.....

.....

6- Calculez les concentrations des ions à l'équilibre.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

7- Quelle masse de plomb s'est formée ? (Masse molaire du plomb Pb : $M = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

.....

.....

.....

On mélange quatre solutions notées S1, S2, S3 et S4. S1 est une solution aqueuse d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$), S2 est une solution aqueuse d'éthanoate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$), S3 est une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) et S4 est une solution aqueuse d'ammoniac ($\text{NH}_3_{(\text{aq})}$). Les volumes et concentrations des solutions présentes dans ce mélange sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Solution	S1	S2	S3	S4
Concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,0\cdot 10^{-2}$	$5,0\cdot 10^{-2}$	$2,0\cdot 10^{-2}$	$5,0\cdot 10^{-2}$
Volume (mL)	40	15	30	15

On s'intéresse à la transformation suivante : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$

On donne les pK_A des couples : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ $\text{pK}_{A1} = 4,8$; $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ $\text{pK}_{A2} = 9,2$

On considère que les réactions des espèces avec l'eau sont peu avancées.

1- Donnez l'expression du quotient de réaction.

.....

.....

2- Calculez la constante d'équilibre associée à la transformation.

.....

.....

.....

3- Calculez la valeur du quotient de réaction initial $Q_{r,0}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

4- Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ?

.....

5- Complétez le tableau d'avancement ci-dessous et exprimer la constante d'équilibre K en fonction de l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$.

		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^{+}_{(\text{aq})}$			
	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0				
Etat intermédiaire	x				
Etat final = équilibre	$x_{\text{éq}}$				

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

EXERCICE

08

D'après baccalauréat Asie, 2006

Soit la réaction chimique suivante :



Données : pK_A des couples acide-base

Acide méthanoïque $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$ / ion méthanoate $\text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})}$: $pK_{A1} = 3,8$

Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}$ / ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$: $pK_{A2} = 4,2$

1- Exprimez la constante d'équilibre de cette réaction puis calculer sa valeur.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

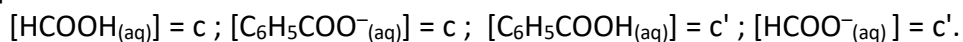
.....

.....

.....

.....

2- On dispose de solutions aqueuses d'acide méthanoïque et de benzoate de sodium de même concentration molaire en soluté apporté c et de solutions aqueuses d'acide benzoïque et de méthanoate de sodium de même concentration molaire en soluté apporté c' . On admettra que, dans leurs solutions aqueuses respectives :



On mélange des volumes $V = 10,0$ mL égaux des quatre solutions ci-dessus.

a- Les concentrations molaires en soluté apporté c et c' ont les valeurs suivantes : $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $c' = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On considère que les réactions des espèces avec l'eau sont peu avancées.

Calculez le quotient de réaction dans l'état initial dans ce cas précis. Dans quel sens va évoluer le système chimique ?

b- En maintenant $V = 10,0$ mL et $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, quelle valeur faudrait-il donner à c' pour que le système soit en équilibre ?



COMMENT CONNAÎTRE LE SENS D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE ?

Pour connaître le sens d'une transformation chimique, il faut comparer le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre K .

- Si $Q_r = K$: le système est à l'équilibre et **n'évolue pas**.
- Si $Q_r < K$: le système va évoluer dans le **sens direct**, de gauche à droite.
- Si $Q_r > K$: le système va évoluer dans le sens indirect, soit le **sens inverse** du sens direct, de droite à gauche.

Pour une transformation du type : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$ ($a, b, c, d = \text{nombre}$ stoechiométriques) :

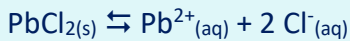
$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b}$$

Dans le cas d'une espèce solide ou d'une espèce correspondant au solvant, la concentration de cette espèce sera remplacée par le chiffre 1.

La 1^{ère} étape consiste donc à calculer les concentrations des espèces dans le mélange réactionnel avant transformation.



On considère la transformation suivante relative à la dissolution du chlorure de plomb $PbCl_{2(s)}$:



La constante d'équilibre K est égale à $1,2 \cdot 10^{-5}$.

Le mélange initial est formé par l'ajout de 20 mL de nitrate de plomb ($Pb^{2+}_{(aq)}, NO_3^{-}_{(aq)}$) à $0,020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ à 40 mL de solution de chlorure de sodium ($Na^{+}_{(aq)}, Cl^{-}_{(aq)}$) à $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Il contient également 2 mg de $PbCl_{2(s)}$.

Donnée : masse molaire de $PbCl_2 = 278,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

↳ Y a-t-il formation ou dissolution du précipité de chlorure de plomb ?

CORRIGE:

↳ Expression du quotient de réaction : $Q_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}]^1 \times [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]^2}{1}$

$\text{PbCl}_{2(\text{s})}$ est un solide donc sa concentration est remplacée par le chiffre 1 dans l'expression du quotient de réaction.

↳ Calcul des concentrations initiales :

$$[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}] = \frac{n(\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})})}{V_{\text{total}}} = \frac{C_{(\text{PbNO}_3)} \times V_{\text{PbNO}_3}}{V_{\text{total}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{total}} = 20 + 40 = 60 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow [\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}] = \frac{0,020 \times 20}{60} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \approx 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = \frac{n(\text{Cl}^-_{(\text{aq})})}{V_{\text{total}}} = \frac{C_{(\text{NaCl})} \times V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{total}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{total}} = 20 + 40 = 60 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = \frac{0,20 \times 40}{60} = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \approx 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

↳ Calcul du quotient de réaction initial : $Q_{r,0} = \frac{6,67 \cdot 10^{-3} \times (1,33 \cdot 10^{-1})^2}{1} = 1,2 \cdot 10^{-4}$

⇒ $Q_{r,0} > K$ donc l'équilibre se déplace dans le sens inverse. Il y a **formation du précipité $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$** .



Historiquement, c'est suite aux travaux de Volta que la première pile électrique a vu son apparition en 1799. Constituée d'un empilement de disques métalliques séparés et en contact d'acide, cette première pile a ensuite évolué au fil du temps pour en améliorer son fonctionnement, ses performances et sa praticité.

Aujourd'hui, la pile fait partie de notre quotidien. En effet, elle est présente dans tout objet électrique non branché à une prise électrique. Entre les télécommandes, les jouets d'enfants, la balance de cuisine... les piles sont très largement utilisées. Elles peuvent même avoir un rôle en médecine en tant que pile cardiaque afin de stimuler les cœurs au fonctionnement trop lent ou irrégulier. Actuellement, la France consomme 1,3 milliards de piles par an. Sachant que seule une petite moitié d'entre elles sont recyclées, cela pose un problème environnemental car la pile est constituée de matériaux polluants voire dangereux.

Il existe une grande variété de piles. Les piles se différencient notamment par leur forme, leur taille, leur tension et donc leur composition. Mais pourquoi ces différences ?

La question qu'il est nécessaire de se poser porte donc sur le fonctionnement d'une pile. Le but de ce chapitre est d'étudier la constitution d'une pile et d'en faire le lien avec son fonctionnement en termes de transformation chimique. L'étude de différentes piles permettra de découvrir leurs propriétés et d'étudier leurs performances énergétiques.

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux.
- Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.
- Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.
- Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.
- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.
- Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale.
- Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.

Q PRÉ-REQUIS

- Concentration et quantité de matière
- Oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur
- Demi-équations électroniques, réactions d'oxydo-réduction

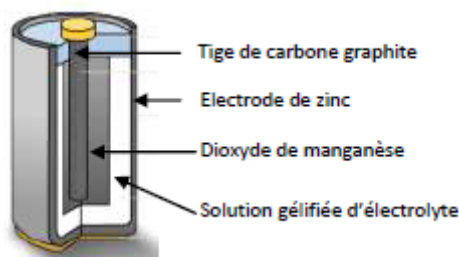


Première approche

Analyser des documents

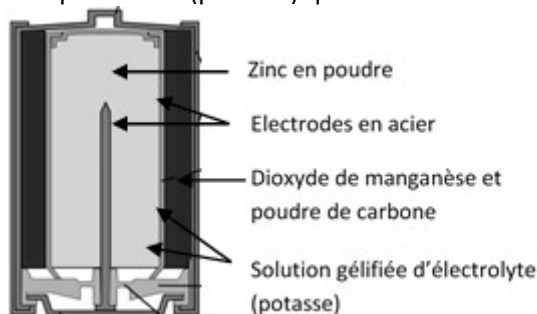
Document 1 : La pile saline

La pile saline est très courante. Elle est également appelée « pile Leclanché », du nom de son inventeur. Mise au point en 1867, elle a été ensuite modifiée pour la rendre transportable en 1876. La pile saline délivre une tension de 1,5 V. Elle est cylindrique et composée d'une électrode centrale en graphite et d'une électrode de zinc périphérique, ainsi que de dioxyde de manganèse. Ces deux électrodes plongent dans une solution gélifiée de chlorure d'ammonium ou de chlorure de zinc. La pile « saline » doit son nom à la présence de cette solution.



Document 2 : La pile alcaline

La pile alcaline a remplacé la pile saline dans l'usage domestique du fait de ses performances supérieures. Elles sont fabriquées en forme de cylindre, d'assemblage de cylindres ou de bouton. Historiquement, la pile alcaline a été créée par Samuel Ruben et Philip Mallory durant la seconde guerre mondiale. Composée de mercure, cette pile était utilisée dans les torches et les détecteurs de mines. Mais c'est en 1959 que la première pile alcaline grand public a été conçue par l'américain Lewis Urry. Dans cette pile, les électrodes sont les mêmes que celles de la pile saline, mais elles plongent dans une solution plus conductrice : une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (potasse) qui rend alors le milieu alcalin.



Dans le cas d'une pile bouton alcaline, le dioxyde de manganèse est remplacé par de l'oxyde d'argent imbibé de potasse.

Une pile alcaline délivre une tension de 1,5 V mais leur association par 3 ou par 6 permettent d'atteindre 4,5 V ou 9 V.

Document 3 : La pile au lithium

La pile au lithium apparaît en 1970. Elle délivre une tension de 3,5 V. Ce type de pile est très utilisé dans les appareils électroniques notamment en raison de la quantité d'énergie qu'elle peut libérer, mais aussi en raison de sa résistance aux températures extrêmes. Par rapport à la pile alcaline, le zinc est remplacé par du lithium, métal très réducteur, et le gel servant d'électrolyte, est remplacé par des solutions organiques.

1. D'où provient le nom de pile « saline » ?

.....

.....

2. Quelle est la différence, en termes de composition, entre une pile saline et une pile alcaline ?

3. Citez deux avantages de la pile alcaline par rapport à la pile saline

4. Quelle est la différence, en termes de composition, entre une pile alcaline et une pile au lithium ?

5. Citez deux avantages de la pile au lithium par rapport à la pile alcaline.

6. De façon générale, de quels éléments est constituée une pile ?

1. Le nom de pile « saline » provient de la présence d'une solution « saline » dans sa composition. C'est une solution électrolytique, donc constituée d'ions provenant d'un « sel » ou cristal ionique.
2. La différence entre la pile saline et la pile alcaline est le type de solution électrolytique. Dans la pile saline, il s'agit d'une solution de chlorure d'ammonium ou de zinc alors que dans la pile alcaline, il s'agit d'une solution alcaline de potasse ou hydroxyde de potassium.
3. La pile alcaline est plus performante car la solution électrolytique est plus conductrice. De plus, elles peuvent être montées en association pour obtenir une pile de voltage supérieur.
4. La différence entre la pile alcaline et la pile au lithium est le type de métal utilisé. Par rapport à la pile alcaline, le zinc est remplacé par du lithium dans la pile au lithium.
5. Par rapport à une pile alcaline, une pile au lithium peut être utilisée dans des conditions de température extrêmes. De plus, elle est capable de fournir une plus grande quantité d'énergie.
6. Si on généralise, une pile est constituée d'électrodes métalliques de natures différentes et d'une solution électrolytique.



LES PILES ET LEUR FONCTIONNEMENT

Oxydants et réducteurs

Quelques rappels sur les oxydants et les réducteurs...

- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs électron(s). Il peut être **réduit**.

- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs électron(s). Il peut être **oxydé**.
- Oxydant et réducteur forment alors un **couple oxydant/réducteur** si le passage de l'un à l'autre s'effectue par un gain ou une perte d'électron(s), noté(s) e^- .
 - ✓ Oxydant (Ox) et réducteur (Red) d'un même couple sont reliés par une demi-équation d'oxydo-réduction :



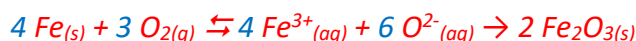
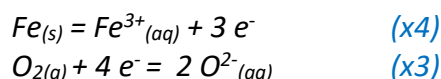
- Une réaction d'oxydo-réduction met en jeu **deux couples oxydant/réducteur**. Les particules qui s'échangent entre les deux couples sont des **électrons**. Le nombre d'électrons échangés entre les deux couples doit être identique.
- L'équation de la réaction s'obtient à partir de la combinaison des deux demi-équations associées à chacun des couples.

Quelques oxydants et réducteurs usuels

- De nombreux oxydants et réducteurs sont présents dans notre quotidien. Pour l'homme, selon l'espèce chimique considérée, leurs propriétés oxydo-réductrices sont un avantage ou un inconvénient.
- Le **dioxygène** est un **oxydant** présent dans l'air appartenant aux couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et O_2/O^{2-} .

- ✓ A l'air libre, de **nombreux métaux** réagissent **en tant que réducteur** avec le dioxygène. Ils se retrouvent alors **dégradés sous forme d'oxyde métallique**.

Exemple : la formation de la rouille correspond à l'oxydation du fer. Il se forme l'oxyde de fer Fe_2O_3 par une transformation lente.



En réalité, les ions ne sont pas libérés en voie sèche. Il se forme donc Fe_2O_3 .

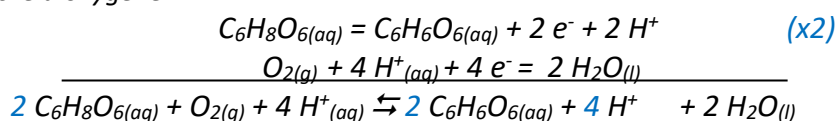
- ✓ Un aliment laissé à l'air libre peut être oxydé par le dioxygène de l'air. En effet, les aliments sont composés d'espèces chimiques organiques telles que les lipides, glucides, protéines... susceptibles de subir une oxydation. Leur oxydation peut modifier le goût, l'aspect et/ou les qualités nutritionnelles de l'aliment.

Exemples :

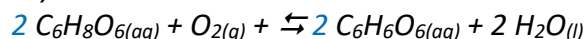
- Le brunissement de la chair d'une pomme au contact de l'air est lié à l'oxydation de protéines présentes dans la chair par le dioxygène.
- L'oxydation des acides gras insaturés du beurre par le dioxygène de l'air le dégrade en composés à l'origine de son rancissement, soit de son odeur désagréable et aspect douteux.

- Pour contrer ce phénomène naturel indésirable d'oxydation, l'homme utilise des **antioxydants**. Ceux-ci sont **des réducteurs utilisés** comme **additifs dans l'industrie agro-alimentaire** afin de freiner les phénomènes d'oxydation de certains aliments et pouvoir ainsi les conserver plus longtemps. Certains antioxydants sont naturellement présents dans certains aliments. En consommer est bénéfique car ils permettent également de protéger notre organisme et de diminuer le risque de pathologies.

Exemple : la vitamine C ou acide ascorbique est un anti-oxydant, donc un réducteur, qui réagit très facilement avec le dioxygène.



Les $\text{H}^+(aq)$ de part et d'autres du symbole « \rightleftharpoons » s'éliminent. On obtient donc :

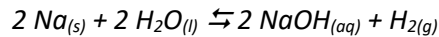


- Certains métaux sont **très réducteurs**.

- ✓ Ils ont la particularité de réagir violemment avec l'eau par une réaction d'oxydoréduction. Il y a alors formation de dihydrogène gazeux et de soude avec libération de chaleur.
- ✓ Il s'agit de **métaux du bloc s** de la classification périodique, tels que, le lithium, le sodium, le potassium et le calcium. Ces éléments appartiennent à la première ou à la deuxième colonne de la classification périodique et possèdent donc 1 ou 2 électrons sur leur couche externe. Il libère donc très facilement ces/cet électron(s) afin d'acquiescer la structure électronique stable du gaz rare le plus proche.



Exemple : réaction explosive du sodium avec l'eau (voir photo ci-contre)



- Le **dihydrogène** est le **réducteur du couple $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$** . Cette propriété est la base du fonctionnement de la pile à hydrogène dont l'intérêt et le fonctionnement seront étudiés en fin de chapitre.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

- L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{Cl}^-_{(aq)}$) et d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{ClO}^-_{(aq)}$). Les propriétés désinfectantes de l'eau de Javel sont liées à ses propriétés oxydantes. L'espèce active de l'eau de javel est l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$.

- L'eau de Javel est fabriquée par réaction entre le dichlore et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{OH}^-_{(aq)}$). Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{ClO}^-_{(aq)}/\text{Cl}_{2(g)}$ et $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$. La transformation chimique est une réaction dite « de dismutation » car le dichlore réagit avec lui-même pour former les ions $\text{Cl}^-_{(aq)}$ et $\text{ClO}^-_{(aq)}$.

L'équation de la transformation est la suivante : $\text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cl}^-_{(aq)} + \text{ClO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

- L'eau de javel est à utiliser avec précaution. En effet, il faut éviter de la mélanger avec un autre produit ménager car si celui-ci est acide, il se produit un dégagement de gaz suffocant et toxique. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont les mêmes que ceux impliqués dans la réaction de formation de l'eau de javel.

1. Ecrivez les deux demi-équations relatives à la transformation de l'eau de javel en milieu acide.

.....

.....

2. Ecrivez l'équation de réaction relative à la transformation de l'eau de javel en milieu acide.

.....

.....

3. Quel gaz toxique et suffocant est dégagé par cette réaction.

.....

.....

4. La transformation de l'eau de javel en milieu acide correspond-elle à la transformation inverse de la fabrication de l'eau de javel ?

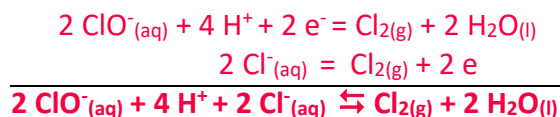
.....

.....

.....

5. Le dichlore est-il un oxydant ou un réducteur ?

① ②



③ Le gaz dégagé lors de cette transformation chimique est le **dichlore** $\text{Cl}_{2(\text{g})}$.

④ Cette transformation de l'eau de Javel en milieu acide **ne correspond pas exactement à la transformation inverse** de la fabrication de l'eau de Javel. En effet, dans cette dernière, il se forme des ions $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ (il s'agit de la réaction inverse mais effectuée en milieu basique)

⑤ Le dichlore est le **réducteur** du couple $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}$ et l'**oxydant** du couple $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.



L'ESSENTIEL

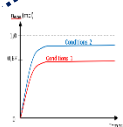
De nombreux oxydants et réducteurs font partie de notre quotidien.

- ✓ Parmi les oxydants usuels, on peut citer le dioxygène de l'air, l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ présent dans l'eau de javel ...
- ✓ Parmi les réducteurs, on peut citer les anti-oxydants comme l'acide ascorbique, les métaux (ceux du bloc s sont très réducteurs), le dihydrogène ...

02

LES PILES ET LEUR FONCTIONNEMENT

Transfert spontané d'électrons entre deux espèces chimiques



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On plonge une lame de cuivre (Cu) de couleur rouge-orange, et une lame de zinc (Zn) de couleur grise, dans une solution contenant des ions cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et zinc $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ de mêmes concentrations molaires. La coloration bleue de la solution est due à la présence des ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$.

Etat initial :



Mélange d'une solution de sulfate de cuivre et d'une solution de sulfate de zinc dans laquelle sont ensuite plongées une plaque de zinc et une plaque de cuivre



Etat final :

Plaque de cuivre

Solution éclaircie

Dépôt sur la plaque de zinc

1. Qu'observe-t-on au niveau de la solution. Proposer une explication.

2. Selon vous, quelle est la nature du dépôt présent sur la plaque de zinc ?

.....

3. Une transformation chimique oxydo-réductrice s'est produite entre les ions cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et la plaque de zinc.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

4. En déduire l'équation globale de la transformation qui s'est produite.

.....

.....

5. Quelle particule a été transférée d'une espèce chimique à l'autre ?

.....

.....

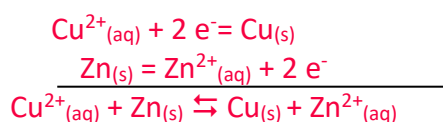
① La solution s'est éclairci. Ceci indique qu'une partie des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ a disparu.

② Le dépôt sur la plaque de zinc est rougeâtre. Compte tenu des éléments en présence et de la couleur des métaux, le dépôt qui s'est formé correspond à du cuivre.

③④ Les seuls couples oxydant/réducteur présents dans l'expérience sont : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$. La transformation qui s'est produite implique forcément ces deux couples.

- Il s'est formé du cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ et des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ont disparu.

- Donc, les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ oxydant ont réagi avec le zinc $\text{Zn}(\text{s})$ réducteur pour former du cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ et des ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$



⑤ Dans cette réaction, deux électrons ont été échangés : 1 atome de métal Zn cède deux électrons à 1 ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

- Lors de la mise en contact d'un oxydant d'un couple avec un réducteur d'un autre couple, on observe un transfert spontané d'électrons du réducteur vers l'oxydant si le critère d'évolution est respecté ($Q_{r,0} < K$).
✓ Le transfert d'électrons se fait **par contact direct** car les électrons n'existent pas en solution.

- Pour fabriquer une pile électrique, ces électrons **doivent être récupérés dans un circuit extérieur**. Le déplacement des électrons dans ce circuit correspond à un courant électrique.
 - ✓ Dans une pile électrique, le transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple se fait alors par **contact indirect**.
 - ✓ Dans une pile, la transformation chimique qui se produit libère de l'énergie. Cette **énergie chimique est récupérée sous forme électrique**. On l'appelle donc pile électrochimique.



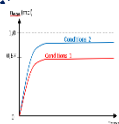
L'ESSENTIEL

- Lors de la réaction d'oxydo-réduction, il y a un **transfert d'électrons** par contact direct du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple.
- Dans une **pile électrique**, le transfert d'électrons se fait par **contact indirect** car il s'effectue par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.

03

LES PILES ET LEUR FONCTIONNEMENT

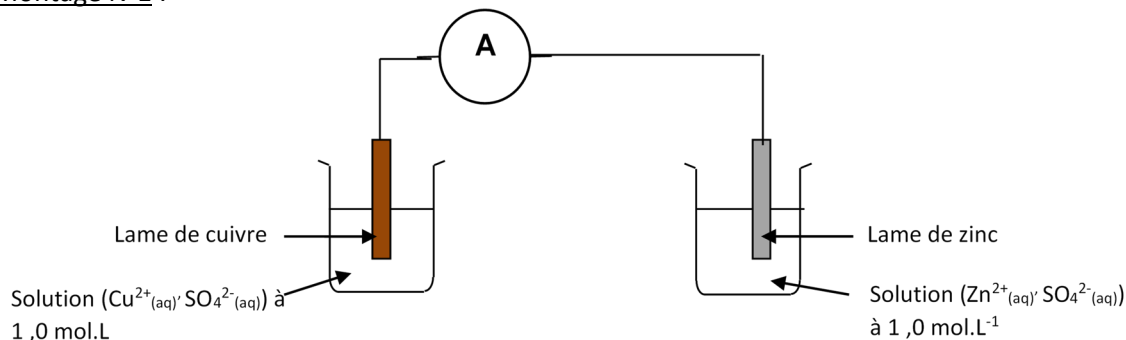
Constitution d'une pile



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On désire réaliser une pile avec du cuivre et du zinc. Le montage est schématisé ci-dessous.

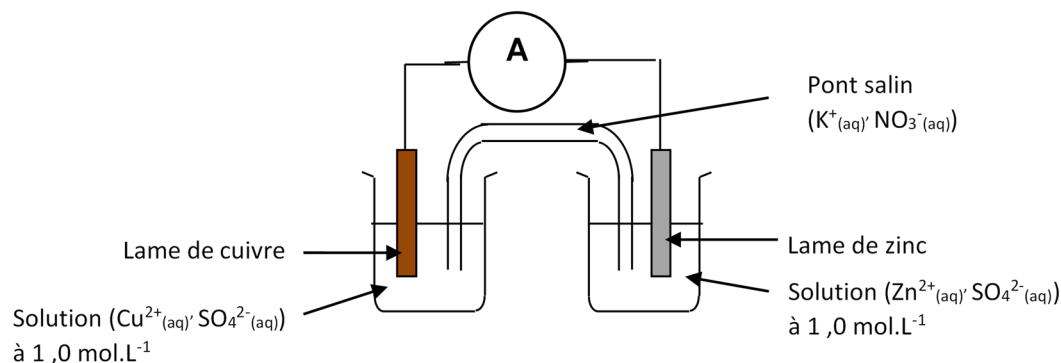
Montage N°1 :



⇒ L'ampèremètre indique une intensité **nulle**.

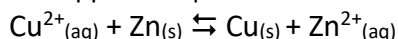
Montage N°2 :

On ajoute au montage précédent un pont salin reliant les deux béchers. Celui-ci est constitué d'un gel composé d'ions qui peuvent se déplacer, comme par exemple une solution de nitrate de potassium gélifiée ($K^+_{(aq)}$, $NO_3^-_{(aq)}$). Le montage est schématisé ci-dessous.



⇒ L'ampèremètre indique une valeur d'intensité **non nulle**.

On rappelle l'équation de la transformation entre le zinc et les ions cuivre :



1. Les électrons circulent-ils dans les fils électriques dans le montage N°2 ? En déduire de quoi doit être constitué une pile.

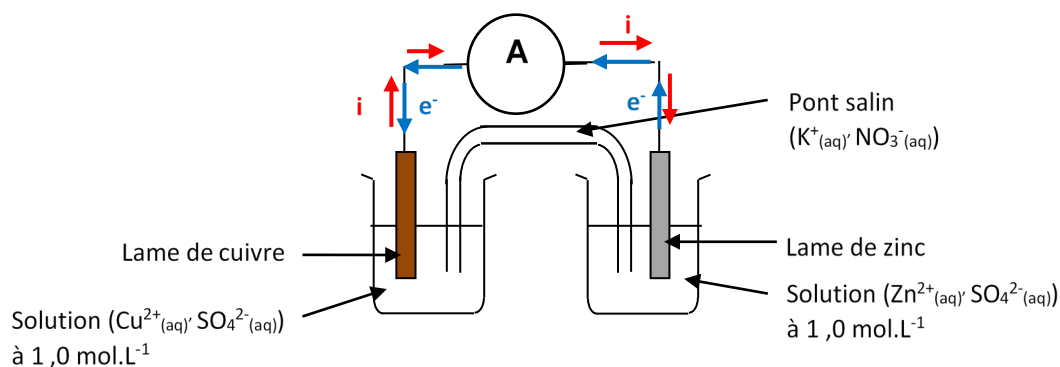
2. Si oui, sachant que le zinc transfère des électrons au cuivre, dessinez sur le schéma le sens de circulation des électrons dans les fils électriques.

3. Sachant que le courant circule en sens inverse de celui des électrons, dessinez sur le schéma le sens de circulation du courant dans les fils électriques.

① En présence d'un pont salin, les électrons circulent dans les fils électriques car l'intensité du courant indiquée est non nulle.

Une pile doit donc être constituée de **deux demi-piles, composées chacune d'un couple oxydant/réducteur, reliées par un pont salin**. En l'absence de pont salin, le courant ne circule pas.

②③ Le zinc se transforme en ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ et transfère des électrons aux ions $Cu^{2+}_{(aq)}$. Les électrons partent donc de la lame de zinc et vont vers le béccher contenant les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ via les fils électriques.



- Une pile est constituée de deux compartiments, appelés demi-piles, reliés par un **pont salin**.
- Le pont salin est un tube en U constitué d'**une solution ionique** gélifiée.
 - ✓ Il est également possible de le remplacer par une paroi poreuse capable de laisser passer les ions autres que ceux qui ont un rôle dans la réaction, soit les ions spectateurs ($SO_4^{2-}(aq)$ dans notre exemple).
- Le pont salin permet d'établir la **liaison électrique** entre les deux demi-piles, tout en évitant le mélange des deux solutions. Il permet de fermer le circuit.
 - ✓ Les ions présents dans le pont salin n'interviennent pas dans la transformation chimique qui se produit dans la pile mais **permettent le passage du courant**.
 - ✓ Les ions présents dans le pont salin permettent d'**assurer l'électroneutralité des solutions**. Lorsqu'une solution s'appauvrit ou s'enrichit en ions, des ions du pont salin **migrent** vers la solution afin qu'elle conserve sa neutralité.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

1. Dans une pile, quels sont les deux rôles du pont salin ? Cet élément est-il indispensable ?

2. Si une des solutions voit disparaître un de ses ions positifs, quel(s) ion(s) (positif(s) ou négatif(s)) va (vont) migrer du pont salin et dans quel sens ?

- ① Un pont salin **assure la liaison électrique** entre les deux demi-piles et **l'électroneutralité des solutions**. Sans lui, aucun courant ne peut circuler. Il constitue un **élément indispensable**.
- ② Si une des solutions voit disparaître un de ses ions positifs, un ion (ou plusieurs selon la charge de l'ion qui disparaît) **positif** du pont salin va migrer du **pont salin vers la solution** pour compenser la perte de charge positive.



L'ESSENTIEL

- Une pile est constituée de deux demi-piles.
- Chaque demi-pile se compose d'une électrode plongeant dans une solution aqueuse. L'ensemble constitue un couple oxydant/réducteur.
- Les demi-piles sont reliées par un pont salin qui assure la liaison électrique ainsi que l'électroneutralité des solutions par migration de ses ions.

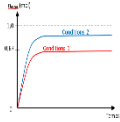


LES PILES ET LEUR FONCTIONNEMENT

Fonctionnement d'une pile

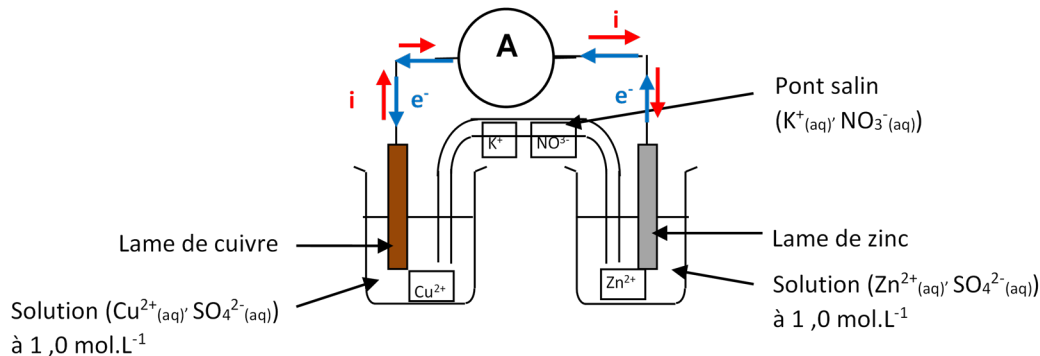
- Lorsque les demi-piles sont reliées par un conducteur, une transformation chimique spontanée se produit par transfert indirect d'électrons.

- Dans les électrodes et autres éléments du montage électrique (fils, composant, ampèremètre...), c'est le déplacement des électrons qui est responsable du passage du courant.
 - ✓ Les électrons se déplacent en sens inverse de celui du courant, soit de l'électrode (ou pôle) négative « - » vers l'électrode (ou pôle) positive « + ».
 - ✓ Le courant circule de l'électrode positive vers l'électrode négative.
- Dans les solutions, c'est le déplacement des ions qui est responsable du passage du courant.

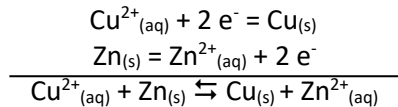


RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On reprend le montage de deux demi-piles constituées de zinc et de cuivre. On représente sur le schéma du montage les ions du pont salin ainsi que ceux qui participent à la transformation.



On rappelle les demi-équations et l'équation de la transformation qui se produit. Expérimentalement, la transformation s'effectue dans le sens direct.



1. Donnez l'expression du quotient de réaction Q_r . Est-il supérieur ou inférieur à la constante d'équilibre K ?

2. Compte tenu du sens de déplacement des électrons, ajouter sur le schéma un « + » à côté de l'électrode positive et un « - » à côté de l'électrode négative.

3. Associez à chaque électrode (cuivre et zinc), la demi-équation qui se produit (attention au sens). Indiquer s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

4. Pour les ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ représentés sur le schéma, indiquer par une flèche leur sens de déplacement (vers l'électrode, vers la solution ou vers le pont salin). Pour cela, utilisez la demi-équation associée à chaque électrode.

5. Pour les ions $\text{K}^{+}_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ représentés sur le schéma, indiquer par une flèche leur sens de déplacement dans le pont salin. Justifiez la réponse sachant que ces ions permettent de conserver la neutralité des solutions dans les béchers.

$$\textcircled{1} Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}] \times 1}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] \times 1} = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]}$$

Expérimentalement, la transformation s'effectue dans le sens direct, donc $Q_{r,0} < K$.

② Voir schéma ci-après.

Les électrons se déplacent de l'électrode « - » vers l'électrode « + ». On en déduit que la plaque de zinc correspond à l'électrode « - » et la plaque de cuivre correspond à l'électrode « + ».

③ A l'électrode « - » de zinc : $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \Rightarrow$ Oxydation

A l'électrode « + » de cuivre : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})} \Rightarrow$ Réduction

④ Voir schéma ci-après.

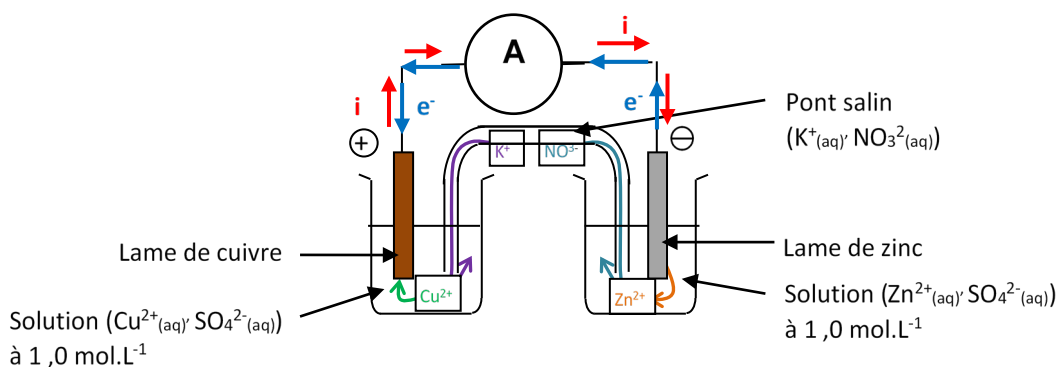
- A l'électrode de zinc, des ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ sont formés. Un atome de zinc se transforme en ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$. La flèche relative à cet ion va donc du métal vers la solution.

- A l'électrode de cuivre, les ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ sont consommés. Un ion $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ se transforme en un atome de cuivre. La flèche relative à cet ion va donc de la solution vers le métal.

⑤ Voir schéma ci-après.

- Du côté de l'électrode de zinc : des ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ sont formés. Cette apparition de charges positives dans la solution doit être compensée par l'arrivée d'ions négatifs provenant du pont salin afin que la solution reste neutre. Il s'agit ici des ions $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$.

- Du côté de l'électrode de cuivre : des ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ sont consommés. Cette disparition de charges positives dans la solution doit être compensée par l'arrivée d'ions positifs provenant du pont salin afin que la solution reste neutre. Il s'agit ici des ions $\text{K}^+_{(\text{aq})}$.



- Le fonctionnement d'une pile est basé sur une transformation d'oxydo-réduction **spontanée**. Le critère d'évolution spontanée (comparaison du quotient de réaction et de la constante d'équilibre) détermine le sens d'évolution de la transformation qui se produit.

En fonction de cela :

- ✓ L'une des électrodes sera le siège d'une oxydation et l'autre sera le siège d'une réduction, ou inversement.
- ✓ La circulation du courant dans le circuit extérieur se fera dans un sens ou dans l'autre.

- Une pile est **en fonctionnement** lorsque le quotient de réaction et la constante d'équilibre **ne sont pas égaux**. Le système chimique est alors **hors équilibre** et la pile **débite du courant**.

- ✓ Au fur et à mesure de son fonctionnement, le quotient de réaction se rapproche de la constante d'équilibre.
- ✓ Lorsque le quotient de réaction **atteint la constante d'équilibre**, le système est à l'**équilibre** chimique donc la transformation s'arrête. La pile **ne débite plus de courant** : elle est **usée**.

Les deux électrodes d'une pile constituent les **pôles + et - de la pile** et sont le siège d'une réaction électrochimique.

- ✓ Le **pôle +** correspond à la **cathode**. Il est le siège d'une **réduction**.
- ✓ Le **pôle -** correspond à l'**anode**. Il est le siège d'une **oxydation**.

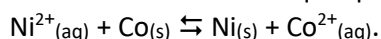
- L'écriture symbolique d'une pile est la suivante :
(-) Electrode / Réducteur 1 / Oxydant 1 // Oxydant 2 / Réducteur 2 / Electrode (+)
 - ✓ Si une électrode est le réducteur, l'ensemble Électrode / Réducteur sera regroupé en un même symbole : celui de l'électrode.
 - ✓ La double barre (//) représente le pont salin.*Exemple : Pile cuivre-zinc* $(-) \text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)} (+)$
- Concernant le déplacement des charges :
 - ✓ Les **électrons** se déplacent de l'**anode (-) vers la cathode (+)**.
 - ✓ Les **ions négatifs** (ou anions) du pont salin se déplacent **vers l'anode (-)** et les **ions positifs** (ou cations) du pont salin se déplacent **vers la cathode (+)**.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On constitue une pile en associant les deux couples $\text{Co}^{2+}_{(aq)} / \text{Co}_{(s)}$ et $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}_{(s)}$.

La transformation chimique qui se produit dans la pile est :



Les conditions initiales sont telles que cette transformation est spontanée dans le sens direct.

1. Ecrivez les deux demi-équations associées à cette transformation.

2. Attribuez à chaque demi-équation le pôle (+) ou (-) correspondant, ainsi que son nom (anode ou cathode).

3. Donnez l'écriture symbolique de la pile.

① ②

Pôle (+) = cathode : il se produit une réduction $\Rightarrow \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}_{(s)}$

Pôle (-) = anode : il se produit une oxydation $\Rightarrow \text{Co}_{(s)} = \text{Co}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^-$

③ $(-) \text{Co}_{(s)} / \text{Co}^{2+}_{(aq)} // \text{Ni}^{2+}_{(aq)} / \text{Ni}_{(s)} (+)$



L'ESSENTIEL

- Dans une pile, une **transformation d'oxydo-réduction spontanée** se produit. Des **réactions électrochimiques** se produisent aux électrodes.
 - A la cathode, soit au **pôle (+)** de la pile, il se produit une **réduction**.
 - A l'anode, soit au **pôle (-)**, il se produit une **oxydation**.
- Dans le circuit extérieur, les **électrons** se déplacent de l'**anode (-) vers la cathode (+)**.
- Dans le pont salin, des **ions négatifs (anions)** du pont salin se déplacent **vers l'anode** et des **ions positifs (cations)** du pont salin se déplacent **vers la cathode**, afin que l'électroneutralité des solutions soit respectée.
- La représentation symbolique d'une pile est :
 $(-) \text{ Electrode} / \text{ Réducteur 1} / \text{ Oxydant 1} // \text{ Oxydant 2} / \text{ Réducteur 2} / \text{ Electrode (+)}$

- Une pile en fonctionnement est un système chimique hors équilibre qui débite du courant. Quotient de réaction Q_r et constante d'équilibre K ont alors des valeurs différentes.
 - ✓ Au fur et à mesure de son fonctionnement, Q_r et K se rapprochent.
 - ✓ Lorsque $Q_r = K$, le système est à l'équilibre. La pile est usée.

POUR ALLER PLUS LOIN

Dans la barre d'adresse de votre navigateur, entrer l'adresse : http://www.ostralo.net/3_animations/swf/pile.swf

Accepter le téléchargement et ouvrir le fichier. Une animation s'affiche à l'écran avec le principe de la pile étudiée : la pile Daniell (pile zinc – cuivre).

- Cocher la case « légende » pour obtenir des indications sur les éléments constitutifs de la pile.

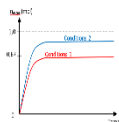
- Cocher la case « caractéristiques » pour avoir les demi-équations, les pôles de la pile et le sens du courant.

- Cocher la case « animation » pour visualiser le déplacement des porteurs de charge.

05

LES PILES ET LEUR FONCTIONNEMENT

Tension aux bornes d'une pile



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On branche directement un voltmètre aux bornes de différentes piles. On étudie alors la pile en circuit ouvert car elle ne débite pas. On mesure alors une valeur de tension appelée tension à vide (ou force électromotrice (fem) de la pile) pour chaque pile testée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

	Demi-Pile 1 (pôle -)	Demi-Pile 2 (pôle +)	Tension à vide
1	Sulfate de fer (II) $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de fer	Sulfate de cuivre $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de cuivre	0,78 V
2	Sulfate de fer (II) $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de fer	Sulfate de plomb $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de plomb	0,31 V
3	Sulfate de zinc $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de zinc	Sulfate de cuivre $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de cuivre	1,10 V
4	Sulfate de zinc $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de zinc	Sulfate de cuivre $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; Plaquette de cuivre Avec un plus grand volume de solution	1,10 V
5	Sulfate de zinc $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de zinc	Sulfate de cuivre $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; Plaquette de cuivre Augmentation de la surface de plaque immergée	1,10 V
6	Sulfate de zinc $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de zinc	Sulfate de cuivre $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de cuivre	1,04 V
7	Sulfate de zinc $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de zinc	Sulfate de cuivre $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ Plaquette de cuivre	1,16 V

1. Sachant qu'un voltmètre possède une résistance dont l'ordre de grandeur est de $10 \cdot 10^6 \Omega$, expliquez pourquoi la pile ne débite pas avec ce branchement en calculant l'intensité du courant qui traverse le circuit constitué de la pile et du voltmètre.

2. Le volume de solution dans les demi-piles a-t-il une influence sur la tension à vide de la pile ?

3. La surface d'électrode immergée a-t-elle une influence sur la tension à vide de la pile ?

4. La concentration des ions dans une demi-pile a-t-elle une influence sur la tension à vide de la pile ? Si oui, dans quel sens évolue-t-elle si la concentration en espèce oxydante diminue. Même question si la concentration en espèce réductrice diminue.

5. La nature des couples mis en jeu a-t-elle une influence sur la tension à vide de la pile ?

① Selon la loi d'Ohm : $U = R \times I \Leftrightarrow I = U/R$. Si R est très grand, l'intensité du courant sera très petite.

Par exemple, pour une tension de 1 V : $I = 1/(10 \cdot 10^6) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ A} = 0,1 \mu\text{A}$.

On peut donc négliger le courant qui circule dans un voltmètre placé aux bornes d'une pile. La pile ne débite donc pas lorsqu'un voltmètre est placé à ses bornes.

② Lorsque le volume de solution augmente (mesure 4), la tension à vide de la pile est inchangée. Le volume de solution dans les demi-piles n'a donc pas d'influence sur la tension à vide.

③ Lorsque la surface de l'électrode immergée augmente (mesure 5), la tension à vide de la pile est inchangée. La surface de l'électrode immergée n'a donc pas d'influence sur la tension à vide.

④ Dans les deux dernières expériences, on voit que la tension à vide varie si la concentration des ions dans une demi-pile est modifiée.

- Si la concentration en espèce oxydante ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ dans la mesure 6) diminue, la tension à vide diminue.

- Si la concentration en espèce réductrice ($\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ dans la mesure 7) diminue, la tension à vide augmente.

⑤ Selon les mesures 1, 2 et 3, on voit que si la nature des couples est modifiée, la tension à vide varie.

La tension à vide d'une pile (ou force électromotrice (fem)) est la valeur de tension mesurée à ses bornes lorsqu'elle ne débite pas. Elle est inscrite sur les piles du commerce.

- ✓ L'intensité du courant qui circule dans le voltmètre peut être considéré comme nulle. Le circuit est dit « ouvert ».
- ✓ La tension à vide se mesure en branchant directement un voltmètre à ses bornes (borne COM du voltmètre sur la borne moins de la pile).
- ✓ La tension à vide est une grandeur positive qui s'exprime en volts (V).

La tension à vide **dépend de la nature des couples oxydant/réducteur** présents dans la pile et **des concentrations des solutions associées**.



L'ESSENTIEL

- Lorsque l'on branche un voltmètre aux bornes d'une pile, on mesure sa tension à vide. Lors de cette mesure, la pile ne débite pas de courant.
- La tension à vide dépend de la nature des couples oxydant/réducteur présents dans la pile et des concentrations des espèces oxydantes ou réductrices en solution.

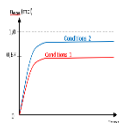
06

LES PILES ET LEUR FONCTIONNEMENT

Pile en fonctionnement : quantité d'électricité fournie

Lors du fonctionnement d'une pile, de **l'énergie chimique est transformée en énergie électrique**.

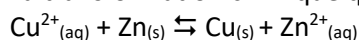
- ✓ Une transformation chimique spontanée se produit et l'avancement de la réaction augmente.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Soit la pile Daniell suivante de symbole : (-) $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ (+)

La transformation chimique qui se produit lors du fonctionnement de la pile est :



Les concentrations initiales des solutions utilisées sont égales à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La pile est branchée à un circuit extérieur composé d'une résistance et d'un ampèremètre branché en série permettant la mesure de l'intensité du courant. Celle-ci est non nulle lorsque la pile est en fonctionnement (la pile débite).

On branche également un voltmètre aux bornes de la pile.

1. Donnez l'expression du quotient de réaction.

2. Au fur et à mesure du fonctionnement de la pile (donc de l'augmentation de l'avancement de la réaction), comment évoluent les concentrations en ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, les masses des électrodes et le quotient de réaction ?

3. Selon vous, comment évolue la tension aux bornes de la pile lorsque l'avancement de la réaction augmente ?

4. Lorsque l'avancement à l'équilibre est atteint, la pile est usée. Quelle est la valeur de la tension à ses bornes et de l'intensité du courant débitée ?

Une pile en fonctionnement débite du courant dans un circuit extérieur tant que l'avancement de la transformation chimique qui s'opère dans la pile n'a pas atteint sa valeur à l'équilibre.

✓ Au fur et à mesure, le quotient de réaction **augmente jusqu'à atteindre la valeur de la constante d'équilibre.**

✓ A l'équilibre, la tension aux bornes de la pile est nulle et elle ne débite plus de courant dans le circuit extérieur.

Au cours de la transformation chimique qui se produit dans une pile, la **quantité de matière d'électrons échangée** $n(e^-)$ pendant une durée Δt est liée aux quantités de matière des espèces chimiques produites ou consommées dans la pile.

A partir des demi-équations et/ou de l'équation globale de la transformation chimique, il est possible de **relier l'avancement de la transformation à la quantité de matière d'électrons échangée.**

Par l'étude du tableau d'avancement, les quantités de matière produites ou consommées des espèces chimiques impliquées dans la transformation sont alors facilement calculables.

Exemple 1 : pile (-) $\text{Cu}_{(s)} / \text{Cu}^{2+}_{(aq)} // \text{Ag}^{+}_{(aq)} / \text{Ag}_{(s)}$ (+)

A chaque transformation d'une mole d'atomes de cuivre avec 2 moles d'ions argent, **2** moles d'électrons sont échangées.

Equation de la transformation		$2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$				
Avancement		Quantités de matière (mol)				Quantité de matière d'électrons échangée (mol)
État initial	0	$n_0(\text{Ag}^{+}_{(aq)})$	$n_0(\text{Cu}_{(s)})$	$n_0(\text{Ag}_{(s)})$	$n_0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})$	0
Etat final	x_f	$n_0(\text{Ag}^{+}_{(aq)}) - 2x$	$n_0(\text{Cu}_{(s)}) - x$	$n_0(\text{Ag}_{(s)}) + 2x$	$n_0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) + x$	$n(e^-) = 2x$

De plus, selon la demi-équation :

- $2\text{Ag}^{+}_{(aq)} + 2e^- = 2\text{Ag}_{(s)}$: $n(\text{Ag}^{+}_{(aq)})_{\text{consommée}} = n(\text{Ag}_{(s)})_{\text{formée}} = n(e^-)_{\text{échangée}} = 2x$

- $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$: $n(\text{Cu}_{(s)})_{\text{consommée}} = n(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})_{\text{formée}} = n(e^-)_{\text{échangée}} / 2 = x$

Exemple 2 : couple $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$; $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^{+}_{(aq)} + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

⇒ Selon la demi-équation : $n(\text{O}_{2(g)})_{\text{consommée}} = n(\text{H}^{+}_{(aq)})_{\text{consommée}} / 4 = n(\text{H}_2\text{O}_{(l)})_{\text{formée}} / 2 =$

$n(e^-)_{\text{échangée}} / 4 = x$

La quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons correspond au **Faraday**.

✓ Symbole : F

✓ Unité : $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Coulomb par mole)

✓ $F = N_A \cdot e$ avec N_A le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire

⇒ $F = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 9,6 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

↳ Quantité d'électricité échangée (fournie) par une pile dans un circuit :

La quantité d'électricité échangée par une pile Q délivrant un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt est :

$$Q = I \times \Delta t$$

Q en coulomb (C)

I en ampère (A)

Δt en seconde (s)

La quantité d'électricité peut également s'exprimer en A.h. Dans ce cas, la durée Δt sera convertie en heure, sachant que 1 heure = 60 min = 3600 s.

La quantité d'électricité échangée par une pile est liée à la quantité de matière d'électrons échangée au cours de la transformation qui se produit dans la pile :

$$Q = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F = n(e^-)_{\text{échangée}} \times N_A \times e$$

$n(e^-)_{\text{échangée}}$ en moles (mol)



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On réalise un circuit électrique dans lequel on branche en série une pile, une ampoule et un ampèremètre. La pile fonctionne pendant 15,0 minutes et l'ampèremètre affiche une intensité du courant constante de 120 mA.

Donnée : 1 Faraday = 96500 C.mol⁻¹

1. Calculez la quantité d'électricité échangée par la pile.

2. Calculez la quantité de matière d'électrons échangés pendant le fonctionnement de la pile.

① $Q = I \times \Delta t$ avec $\Delta t = 15,0 \times 60 = 9,0 \cdot 10^2 \text{ s}$ $\Rightarrow Q = 120 \cdot 10^{-3} \times 9,0 \cdot 10^2 = 108 \text{ C} \approx \underline{1,1 \cdot 10^2 \text{ C}}$

② $Q = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F \Rightarrow n(e^-)_{\text{échangée}} = Q / F$

Soit : $n(e^-)_{\text{échangée}} = 108 / 96500 = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx \underline{1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

↳ Capacité d'une pile :

La capacité d'une pile est la **quantité d'électricité maximale Q_{max} que la pile peut fournir**. Elle se calcule donc entre l'instant initial de fonctionnement (pile neuve) et l'instant où la pile est complètement usée.

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

Δt_{max} = durée de vie de la pile

$n(e^-)_{\text{max}}$: quantité de matière d'électrons échangée pendant Δt_{max}

- Les transformations qui se produisent dans une pile ont généralement des constantes d'équilibre K élevées ($K \gg 10^4$). Elles sont donc fortement déplacées vers la formation des produits et peuvent ainsi être considérées comme totales. Par conséquent, la durée de vie d'une pile est liée à la disparition du réactif limitant.

Si les valeurs des grandeurs électriques ne sont pas données, il faudra donc **connaître le réactif limitant** pour calculer la capacité d'une pile.

Dans le cas d'une pile ayant pour réactif un ion en solution et un métal, en général, le réactif limitant est l'espèce ionique car le métal plonge dans la solution.

\Rightarrow Ca sera notamment le cas lorsque la quantité initiale de métal n'est pas précisée.

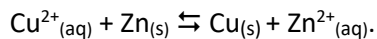


JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Reprenons la pile Daniell, soit la pile : (-) $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ (+).

Cette pile est composée deux demi-piles reliées par un pont salin. Une demi-pile contient 100 mL de solution de sulfate de cuivre à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de cuivre, et la seconde contient 100 mL de solution de sulfate de zinc à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de zinc.

La transformation chimique qui se produit lors du fonctionnement de la pile est :



La constante d'équilibre est égale à 10^{37} .

Cette pile alimente un circuit électrique. Elle délivre une intensité constante de 10 mA jusqu'à usure complète.

Données : Faraday = 96500 C.mol^{-1} ; masse molaire du cuivre : $M = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Dans quel sens la réaction évolue-t-elle spontanément ? Justifiez.

2. Peut-on considérer cette réaction comme totale ? Justifiez.

3. Remplissez le tableau d'avancement ci-dessous.

Equation de la transformation		$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$				
Avancement		Quantités de matière (mol)				Quantité de matière d'électrons échangée (mol)
État initial	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Excès	Excès	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0
Etat final	x_f	$1,0 \cdot 10^{-2} - x_f$	Excès (- x_f)	Excès (+ x_f)	$1,0 \cdot 10^{-2} + x_f$	$n(e^-) = 2x_f$

4. Calculez la valeur de l'avancement final et en déduire la nature du réactif limitant.

5. Calculez la capacité de la pile.

6. Calculez la durée de vie de la pile en heures.

7. Calculez la masse de cuivre qui a été formée lorsque la pile est usée.

① $Q_{r,0} = \frac{[Zn^{2+}_{(aq)}]_0}{[Cu^{2+}_{(aq)}]_0} = \frac{0,10}{0,10} = 1 \Rightarrow Q_{r,0} < K \Rightarrow$ La réaction évolue spontanément dans le **sens direct**.

② $K \gg 10^4$ donc on peut considérer cette réaction équilibrée comme étant totale.

③ Quantités de matière initiales :

$\rightarrow n(Cu^{2+}_{(aq)}) = C(CuSO_{4(aq)}) \times V_{CuSO_4} = 0,10 \times 100 \cdot 10^{-3} = \underline{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$

$\rightarrow n(Zn^{2+}_{(aq)}) = C(ZnSO_{4(aq)}) \times V_{ZnSO_4} = 0,10 \times 100 \cdot 10^{-3} = \underline{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$

$\rightarrow Cu_{(s)}$ et $Zn_{(s)}$ sont en excès.

D'après les demi-équations : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$ et $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$

Il y a deux moles d'électrons échangées lors de la réaction d'une mole d'atomes de zinc avec une mole d'ions cuivre.

Equation de la transformation		$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$				Quantité de matière d'électrons échangée (mol)
Avancement		Quantités de matière (mol)				
État initial	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Excès	Excès	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0
Etat final	x_f	$1,0 \cdot 10^{-2} - x_f$	Excès (- x_f)	Excès (+ x_f)	$1,0 \cdot 10^{-2} + x_f$	$n(e^-) = 2x_f$

④ On peut considérer que le zinc est en excès. Donc, le réactif limitant est l'**ion $Cu^{2+}_{(aq)}$** .

De plus, on considère que la réaction est totale donc en fin de réaction : $n(Cu^{2+}_{(aq)}) = 0 = 1,0 \cdot 10^{-2} - x_f$

Soit : $x_f = \underline{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$

⑤ $Q_{max} = I \cdot \Delta t_{max} = n(e^-)_{max} \cdot F = 2x_f \cdot F \Rightarrow Q_{max} = 2 \times 1,0 \cdot 10^{-2} \times 96500 = 1930 \text{ C} \approx \underline{1,9 \cdot 10^3 \text{ C}}$

⑥ $\Delta t_{max} = Q_{max}/I \Rightarrow \Delta t_{max} = Q_{max}/I = 1930/(10 \cdot 10^{-3}) = 1,93 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 1,9 \cdot 10^5 \text{ s}$

Soit en heures : $\Delta t_{max} = 1,93 \cdot 10^5 / 3600 \approx \underline{54 \text{ h}}$

⑦ Selon le tableau d'avancement, la quantité de matière de cuivre formée est : $n_{Cu, \text{ formée}} = x_f$

Ainsi, la masse de cuivre formée est : $m_{Cu, \text{ formée}} = x_f \cdot M \Rightarrow m_{Cu, \text{ formée}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 63,5 \approx \underline{0,64 \text{ g}}$



L'ESSENTIEL

- Une pile en fonctionnement débite du courant dans un circuit extérieur jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint.
 - ✓ Au fur et à mesure de l'augmentation de l'avancement de la réaction, la **quantité de matière d'électrons échangée** $n(e^-)$ augmente.
 - ✓ Celle-ci est liée aux variations des quantités de matière de réactifs et produits.
- La **quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons** correspond au **Faraday** (F) : $F = N_A \cdot e$
Avec : N_A le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire
- La **quantité d'électricité fournie par une pile Q** délivrant un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt est : $Q = I \times \Delta t$
Elle s'exprime en fonction de la quantité de matière d'électrons échangée au cours de la transformation :
$$Q = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F = n(e^-)_{\text{échangée}} \times N_A \times e$$
 - ✓ $n(e^-)_{\text{échangée}}$ en moles (mol)
 - ✓ Q en coulombs (C)
 - ✓ I en ampère (A)
 - ✓ Δt en seconde (s)
- La capacité d'une pile est la **quantité d'électricité maximale Q_{max} que la pile peut fournir** pendant sa durée de vie Δt_{max} .

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



POUR ALLER PLUS LOIN

« 9 CHOSES À SAVOIR sur la Voiture à Hydrogène ! »

Sur la chaîne YouTube de Y'a du Potentiel !

La pile à combustible est une solution d'avenir car elle est basée sur une transformation chimique qui libère une quantité importante d'énergie et côté produit, elle ne libère que de l'eau. Elle constitue donc un enjeu important d'un point de vue écologique car elles ne sont pas polluantes.

Les couples mis en jeu dans la transformation sont : $H_2O(l)/H_2(g)$ et $O_2(g)/HO-(g)$. Les réactifs sont les gaz dihydrogène et dioxygène de l'air (le dihydrogène peut être remplacé par du méthanol liquide).

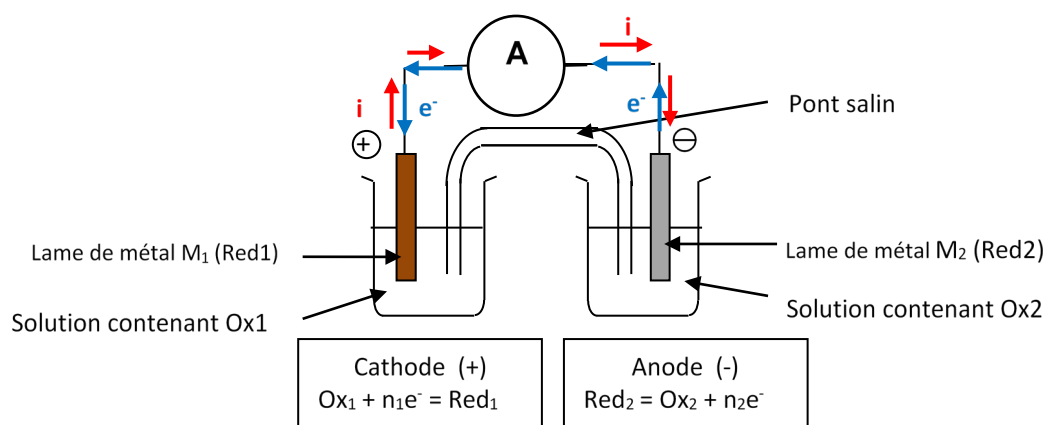
Ce type de pile est actuellement utilisé dans les engins spatiaux mais des recherches sont en cours pour les mettre en place dans les voitures. Les chercheurs se heurtent à certains problèmes techniques liés notamment à l'utilisation du dihydrogène, ainsi qu'à des problèmes de coûts.

Aujourd'hui, les recherches et avancées entre voiture électrique et la voiture à hydrogène sont en compétition.

Pour comprendre le fonctionnement de la pile à hydrogène et découvrir ses avantages et inconvénients, regardez la vidéo intitulée « 9 choses à savoir sur la voiture à hydrogène », présente sur la chaîne YouTube « Y'a du potentiel ».

LE TEMPS DU BILAN

- Lors du fonctionnement d'une pile électrique, une **réaction d'oxydoréduction se produit spontanément** de telle sorte que le transfert d'électrons entre les deux couples oxydant/réducteur se produise **par contact indirect**, soit via un circuit extérieur.
- Une pile est constituée de **deux demi-piles**. Chacune se compose d'une **électrode plongeant dans une solution aqueuse**. L'ensemble constituant un **couple oxydant/réducteur**.
Des réactions électrochimiques se produisent aux électrodes.
 - ✓ A la **cathode**, soit au **pôle (+)** de la pile, il se produit une **réduction**.
 - ✓ A l'**anode**, soit au **pôle (-)**, il se produit une **oxydation**.
- Les demi-piles sont reliées par un **pont salin** qui assure la liaison électrique ainsi que **l'électroneutralité des solutions** par migration de ses ions.



- La **tension à vide** est celle mesurée par un voltmètre branché à ses bornes lorsqu'elle ne débite pas. Elle **dépend de la nature des couples oxydant/réducteur et des concentrations des réactifs en solution**.
- Une pile en fonctionnement est un système chimique hors équilibre qui débite du courant. Au fur et à mesure de son fonctionnement, la quantité de matière d'électrons échangée $n(e^-)$ augmente.
 - ✓ Lorsque $Q_r = K$, le système est à **l'équilibre** et la **pile est usée**.

La **quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons** correspond au **Faraday (F)** : $F = N_A \cdot e$

Avec : N_A le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire

La **quantité d'électricité (Q) échangée ou fournie par une pile** délivrant un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt est : $Q = I \times \Delta t = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F = n(e^-)_{\text{échangée}} \times N_A \times e$

Avec : $n(e^-)_{\text{échangée}}$ en mole (mol) ; Q en coulomb (C) ; I en ampère (A) ; Δt en seconde (s)

La capacité d'une pile est la **quantité d'électricité maximale Q_{max}** que la pile peut fournir pendant sa durée de vie Δt_{max} : $Q_{\text{max}} = I \times \Delta t_{\text{max}} = n(e^-)_{\text{max}} \times F$

Nous allons aborder une série d'exercices afin de vérifier vos connaissances. Les exercices sont classés par ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se situent en fin de manuel. Sauf indication contraire, la température est de 25°C.

EXERCICE

09

Pour chacune des propositions, repérez la seule proposition fautive.

1 – Lors du fonctionnement d'une pile :

- Il se produit une transformation chimique spontanée.
- Un oxydant d'un couple réagit avec le réducteur d'un autre couple oxydant/réducteur.
- Le quotient de réaction de la transformation qui se produit est supérieur à la constante d'équilibre.
- Un courant circule dans un circuit extérieur du pôle (+) vers le pôle (-) de la pile.

2 – A propos de la constitution d'une pile :

- Elle se compose de deux demi-piles reliées par un pont salin.
- A chaque demi-pile correspond un couple oxydant/réducteur.
- Chaque demi-pile se compose d'une solution et d'une électrode métallique.
- Les électrodes utilisées doivent obligatoirement être le réducteur d'un couple oxydant/réducteur.

3- Lors du fonctionnement d'une pile :

- Les électrons se déplacent dans la solution du pôle (-) vers le pôle (+) de la pile.
- La cathode (+) est le siège d'une réduction.
- Les ions du pont salin se déplacent vers les solutions pour assurer leur électroneutralité.
- La pile débite une quantité d'électricité proportionnelle à la quantité de matière d'électrons échangés.

4 – A propos des caractéristiques électriques de la pile :

- Sa tension à vide se mesure en branchant un voltmètre à ses bornes lorsqu'elle ne débite pas.
- Sa tension à vide dépend des concentrations des espèces ioniques en solution impliquées dans la transformation qui se produit dans la pile.
- Sa capacité correspond à la tension à vide maximale mesurée lorsque la pile est neuve.
- La quantité d'électricité échangée est proportionnelle à l'intensité du courant dans le circuit extérieur.

EXERCICE

10

Mis à l'air libre, le beurre devient rance du fait de l'oxydation de certains de ses composants par le dioxygène de l'air. C'est le cas du butanal $C_4H_8O_{(s)}$ qui s'oxyde en acide butanoïque $C_4H_8O_{2(s)}$ au contact de l'air. On considère qu'un beurre est rance si sur 100 g de beurre, il contient 4 g d'acide butanoïque ou plus.

Données : couples oxydant/ réducteur

- Acide butanoïque/butanal : $C_4H_8O_{2(s)}/C_4H_8O_{(s)}$

- Dioxygène/eau : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

1- Ecrivez les deux demi-équations et l'équation de la transformation de l'oxydation du butanal par le dioxygène.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2- Le lithium est un métal du bloc s. Que peut-on dire de ses propriétés oxydoréductrices ? Expliquez. Est-il capable de transformer le butanal en acide butanoïque ? Justifiez.

EXERCICE

11

Une pile du commerce de 4,5 V est utilisée pour alimenter une lampe de poche. Celle-ci délivre alors une intensité de 60 mA. Au bout de 2 h 30 minutes, la lampe s'éteint car la pile est usée.

1- Donnez la relation entre le quotient de réaction de la transformation qui se produit lors du fonctionnement de la pile et la constante d'équilibre, lorsque la pile est usée.

2- Calculez la capacité de la pile en A.h puis en Coulombs.

EXERCICE

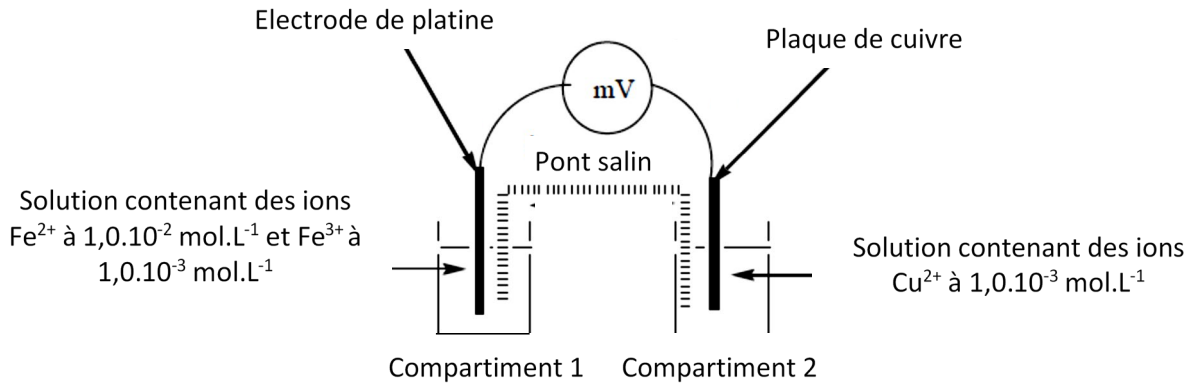
12

Soit la pile dont l'écriture symbolique est la suivante : $(-) \text{Fe}_{(s)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)} // \text{Mn}^{2+}_{(aq)}, \text{H}^{+}_{(aq)} / \text{MnO}_{2(s)} / \text{Pt}_{(s)} (+)$.

1- Ecrivez les demi-équations des réactions qui se produisent aux électrodes.

2- Ecrivez l'équation de la réaction de la transformation à l'origine du fonctionnement de la pile.

A 25°C, on réalise la pile électrochimique suivante au moyen de deux électrodes :



On branche cette pile à un circuit extérieur. Celle-ci débite alors un courant de 10 mA. Aucun dépôt de cuivre n'est observé dans le compartiment 2. La constante d'équilibre de la transformation qui se produit dans la pile est égale à $2,0 \cdot 10^{14}$.

Couples oxydant/réducteur : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$

1- Pour chaque compartiment, écrivez la demi-équation d'oxydoréduction qui s'y produit. Ecrivez alors l'équation de la transformation associée au fonctionnement de la pile.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2- Calculez le quotient de réaction initial de la transformation qui se produit lors du fonctionnement de la pile. Le critère de spontanéité est-il vérifié ?

.....

.....

.....

3- Le pont salin est constitué d'ions $\text{K}^{+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$. Vers quel compartiment se déplace chacun de ces ions ? Justifiez la réponse en expliquant le rôle d'un pont salin.

.....

.....

.....

.....

4- Attribuez les pôles (+) et (-) ainsi que les termes anode et cathode aux électrodes.

5- Dans le circuit extérieur, dans quel sens circule les électrons ? Même question pour le courant.

6- Calculez la quantité d'électricité échangée dans le circuit extérieur par la pile en 10 minutes.

7- Sur le schéma, quelle est la grandeur mesurée par le voltmètre.

8- Donnez l'écriture symbolique de cette pile.

EXERCICE

14

On réalise une pile dite « de concentration » constituée de deux demi-piles (bêchers) contenant le même couple oxydant/réducteur ($\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$) mais en concentrations différentes. Les électrodes qui plongent dans chaque béccher sont des électrodes de platine. Les deux bêchers sont reliés par un pont salin.

Les concentrations des ions dans chaque bêcher sont les suivantes :

- Bêcher 1 : $[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Volume $V_1 = 100 \text{ mL}$

- Bêcher 2 : $[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Volume $V_2 = 100 \text{ mL}$

La transformation chimique qui se produit dans la pile lors de son fonctionnement correspond à la réaction d'un ion $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ provenant d'un bêcher avec un ion $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ provenant de l'autre bêcher. La constante d'équilibre de la transformation est égale à 1.

1- Ecrivez l'équation de la transformation qui se produit dans la pile.

2- On fait l'hypothèse suivante : la transformation qui se produit dans la pile correspond à la réaction d'un ion $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ provenant du bêcher 2 avec un ion $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ provenant du bêcher 1.

Donnez l'expression du quotient de réaction et calculez sa valeur initiale. La comparer à la valeur de la constante d'équilibre et en déduire si l'hypothèse avancée est validée ou non.

3 – Dans cette pile, où se situent les pôles (+) et (-) ?

4– Calculez l'avancement final, soit l'avancement atteint lorsque la pile est usée.

EXERCICE

15

On considère une pile formée à partir des deux couples oxydant/réducteur suivants : $\text{Ti}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ti}_{(\text{s})}$ et $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ni}_{(\text{s})}$.

Un fil de titane ($\text{Ti}_{(\text{s})}$) de masse $m = 0,72 \text{ g}$, plonge dans un volume $V = 75 \text{ mL}$ de solution de sulfate de titane ($\text{Ti}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une plaque de nickel ($\text{Ni}_{(\text{s})}$) de masse $m' = 1,15 \text{ g}$, plonge dans un volume $V' = 100 \text{ mL}$ de solution de chlorure de nickel ($\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration C' égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les demi-piles ainsi formées sont reliées par un pont salin contenant une solution gélifiée.

L'électrode de nickel constitue le pôle positif de la pile et l'électrode de titane, le pôle négatif. Branchée à un circuit extérieur, la pile débite un courant d'intensité égale à 20 mA .

La constante d'équilibre de la transformation qui se produit dans la pile est : $K = 10^{46}$.

Données : masses molaires $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g.mol}^{-1}$; 1 Faraday = 96500 C.mol^{-1}

1- Pour chaque électrode, écrivez la demi-équation de la réaction électrochimique qui s'y produit.

6- Calculez la capacité de la pile.

7- Calculez la durée de vie de la pile en secondes puis en heures.

EXERCICE

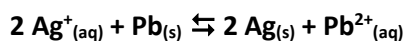
16

D'après baccalauréat 2007, Afrique

On introduit dans un bécher (1) un volume $V_1 = 100,0$ mL d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2 \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $C_1 = 0,100$ mol.L⁻¹ dans laquelle plonge une lame de plomb.

Dans un second bécher (2), on verse un volume $V_2 = 100,0$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $C_2 = 0,100$ mol.L⁻¹ dans laquelle plonge un fil d'argent.

On dispose également d'un pont salin. On admet que la transformation chimique permettant à cette pile de fonctionner est décrite par la réaction :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K = 6,8 \times 10^{28}$

La réaction se déroulant à l'électrode de plomb peut-être modélisée par : $\text{Pb}_{(\text{s})} = \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$. La pile fonctionne pendant une heure en fournissant un courant d'intensité constante $I = 65$ mA.

Données :

Le faraday : valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons : $1 \text{ F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge électrique élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

1- Schématisez la pile que l'on peut construire avec ce matériel.

2- Définissez et calculez le quotient de réaction initial du système mis en jeu lors de la fabrication de la pile.

3- Rappelez le critère d'évolution spontanée d'un système chimique.

4- On branche une résistance aux bornes de la pile. En utilisant le critère d'évolution spontanée, indiquez en justifiant si la pile peut délivrer un courant électrique.

5- Calculez la quantité d'électricité Q échangée pendant une heure d'utilisation.

6- Calculez la quantité de matière d'électrons échangée pendant cette durée.

7- Calculez la quantité de matière $n(\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})})$ d'ions $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ formée pendant cette durée.

Equation de la transformation		$2 \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$				Quantité de matière d'électrons échangée
Avancement		Quantités de matière (mol)				
État initial	0		Excès	Excès		
Etat intermédiaire	x		Excès	Excès		

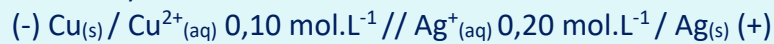
8- Calculez la concentration finale en ions $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ notée $[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}]_f$ dans le bécher (1).

9- Calculez la concentration finale en ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ notée $[\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}]_f$ dans le bécher (2). L'équilibre chimique est-il atteint après une heure de fonctionnement ?



ÉTUDIER LE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE

On s'intéresse à la pile dont le symbole est le suivant :



Chaque demi-pile contient 50 mL de solution aqueuse. La constante de la réaction est : $K = 2,2 \cdot 10^{15}$.

On utilise la pile afin qu'elle fournisse un courant électrique de 5,00 mA à un circuit électrique pendant 6,00 heures. On prendra 1 Faraday = 96500 C.mol^{-1}

On donne les masses molaires : $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

🔗 **Quelle est la transformation qui se produit dans la pile ?**

⇒ Il faut exploiter le symbole de la pile à l'intérieur duquel sont indiquées les concentrations des solutions.

- **Au pôle (+)** correspond le couple $\text{Ag}^{+}_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}$. Il est le siège d'une **réduction**.

La réaction électrochimique qui se produit est donc : $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{e}^{-} = \text{Ag}_{(s)}$

- **Au pôle (-)** correspond le couple $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$. Il est le siège d'une **oxydation**.

La réaction électrochimique qui se produit est donc : $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^{-}$

En prenant bien soin d'équilibrer le nombre d'électrons échangés, la réaction globale s'écrit :



🔗 **Dans quel sens se produit la transformation ?**

⇒ Il faut comparer le quotient de réaction à l'état initial et la constante d'équilibre.

Les concentrations sont ici données dans le symbole de la pile.

$$Q_{r,0} = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}]}{[\text{Ag}^{+}_{(aq)}]^2} \Rightarrow Q_{r,0} = \frac{0,10}{0,20^2} = 2,5 \Rightarrow Q_{r,0} < K \text{ donc la réaction se produit spontanément dans le sens}$$

direct.

Comme $K > 10^4$, on peut la considérer comme totale pour calculer l'avancement final.

🔗 **Comment calculer la masse de métal qui a été produite et celle qui a disparu ?**

⇒ Il faut utiliser un tableau d'avancement possédant une colonne attribuée à la quantité de matière d'électrons échangée.

① On calcule la quantité d'électricité échangée pendant la durée du fonctionnement : $Q = I \cdot \Delta t$

$$\Rightarrow Q = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 6,00 \times 3600 = \underline{108 \text{ C}}$$

② On calcule la quantité de matière d'électrons échangée pendant la durée du fonctionnement :

$$Q = n(\text{e}^{-})_{\text{échangée}} \cdot F \Rightarrow n(\text{e}^{-})_{\text{échangée}} = Q/F \Rightarrow n(\text{e}^{-})_{\text{échangée}} = 108/96500 = \underline{1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

③ On construit un tableau d'avancement.

→ Quantités de matière initiale :

$$- n(\text{Ag}^{+}_{(aq)})_0 = [\text{Ag}^{+}_{(aq)}] \times V = 0,20 \times 50 \cdot 10^{-3} = \underline{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

$$- n(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})_0 = [\text{Cu}^{2+}_{(aq)}] \times V = 0,10 \times 50 \cdot 10^{-3} = \underline{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

2 moles d'électrons
sont échangées par
mole d'atomes de
cuivre

Equation de la transformation		$2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$				
Avancement		Quantités de matière (mol)				Quantité de matière d'électrons échangée (mol)
État initial	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Excès	Excès	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$n(e^-)_{\text{échangée}} = 0$
Etat intermédiaire	x	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x$	Excès (-x)	Excès (+2x)	$5,0 \cdot 10^{-3} + x$	$n(e^-)_{\text{échangée}} = 2x$
Etat final	x_f	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	Excès (- x_f)	Excès (+ $2x_f$)	$5,0 \cdot 10^{-3} + x_f$	$n(e^-)_{\text{échangée}} = 2x_f$

④ On calcule la valeur de x en utilisant la quantité de matière d'électrons échangée.

Selon ②, on se place à l'avancement x tel que $n(e^-)_{\text{échangée}} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2x$

Donc : $x = 1,12 \cdot 10^{-3} / 2 = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

⑤ On utilise la valeur de x pour déterminer la quantité de matière de métal formée ou disparue.

Selon le tableau d'avancement :

→ $n(\text{Ag})_{\text{formée}} = 2x \Rightarrow n(\text{Ag})_{\text{formée}} = 2 \times 5,6 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Soit une masse : $m(\text{Ag})_{\text{formée}} = n(\text{Ag})_{\text{formée}} \times M(\text{Ag}) \Rightarrow m(\text{Ag})_{\text{formée}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \times 107,9 = 0,12 \text{ g}$

→ Selon le tableau d'avancement : $n(\text{Cu})_{\text{disparue}} = x \Rightarrow n(\text{Cu})_{\text{disparue}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Soit une masse : $m(\text{Cu})_{\text{disparue}} = n(\text{Cu})_{\text{disparue}} \times M(\text{Cu}) \Rightarrow m(\text{Cu})_{\text{disparue}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 63,5 = 0,036 \text{ g}$

🔗 Comment connaître la durée de vie de la pile ?

⇒ La durée de vie de la pile correspond au temps au bout duquel l'un des réactif a totalement disparu car on peut considérer que la réaction est totale.

→ Calcul de l'avancement final x_f : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ est le réactif limitant. Il est totalement consommé à l'état final.

Donc : $n(\text{Ag}^+_{(\text{aq})})_f = 0 = 1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_f$; soit $x_f = 1,0 \cdot 10^{-2} / 2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

→ Calcul de la capacité de la pile : $Q_{\text{max}} = n(e^-)_{\text{max}} \cdot F = 2x_f \cdot F$

Soit : $Q_{\text{max}} = 2 \times 5,0 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 9,65 \cdot 10^2 \text{ C} \approx 9,7 \cdot 10^2 \text{ C}$

→ Calcul de la durée de vie : $Q_{\text{max}} = I \cdot \Delta t_{\text{max}} \Rightarrow \Delta t_{\text{max}} = Q_{\text{max}} / I = 9,65 \cdot 10^2 / (5,00 \cdot 10^{-3}) = 1,93 \cdot 10^5 \text{ s}$

En heures : $\Delta t_{\text{max}} = 1,93 \cdot 10^5 / 3600 \approx 54 \text{ h}$



Soit une pile formée à partir des deux demi-piles suivantes :

- Demi-pile 1 : plaque de zinc $\text{Zn}_{(\text{s})}$ qui plonge dans 100 mL d'une solution de chlorure de zinc ($\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le zinc est en large excès.

- Demi-pile 2 : morceau de 2,7 g d'aluminium $\text{Al}_{(\text{s})}$ plongé dans 100 mL de chlorure d'aluminium ($\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, $3\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La constante d'équilibre K de la transformation entre l'aluminium et les ions zinc est égale à 10^{90} à 25°C .

Données : Masse molaire de l'aluminium $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 Faraday = 96500 C.

On branche la pile à un circuit externe pendant 20 minutes. L'intensité du courant délivré est égale à 15 mA.

① Ecrivez les demi-équations des réactions électrochimiques qui se produisent dans chaque demi-pile (sans se soucier du sens pour le moment).

② Ecrivez l'équation globale de la transformation à l'origine du fonctionnement de la pile dans le bon sens. Pour cela, vérifiez au préalable si le critère de spontanéité est respecté en calculant le quotient de réaction initial.

③ Attribuez à chaque demi-pile les pôles (+) ou (-) de la pile.

④ Calculez la quantité d'électricité échangée pendant la durée du fonctionnement de la pile.

⑤ Remplissez le tableau d'avancement ci-dessous.

Equation de la transformation						
Avancement		Quantités de matière (mol)				Quantité de matière d'électrons échangée
État initial	0					
Etat intermédiaire	x					
Etat final	x_f					

CORRIGE :

① Demi-pile 1 → couple $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)} : Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Zn_{(s)}$

Demi-pile 2 → couple $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)} : Al_{(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-$

② Pour avoir le même nombre d'électrons échangé dans les 2 demi-équations, on multiplie par 3 la première et par 2 la seconde. On obtient : $2 Al_{(s)} + 3 Zn^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2 Al^{3+}_{(aq)} + 3 Zn_{(s)}$

Le quotient de réaction de la transformation ci-dessus est : $Q_{r,0} = \frac{[Al^{3+}_{(aq)}]^2}{[Zn^{2+}_{(aq)}]^3} \Rightarrow Q_{r,0} = \frac{(2,0 \cdot 10^{-2})^2}{(5,0 \cdot 10^{-2})^3} = 3,2$

⇒ $Q_{r,0} < K$ donc la réaction se produit spontanément dans le **sens direct**.

La transformation qui se produit dans la pile est donc celle écrite ci-dessus dans le sens direct.

③ Au pôle (+), il se produit une réduction. Il s'agit donc de la demi-pile 1 avec le couple $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$.

Au pôle (-), il se produit une oxydation. Il s'agit donc de la demi-pile 2 avec le couple $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$.

④ $Q = I \cdot \Delta t \Rightarrow Q = 15 \cdot 10^{-3} \times 20 \times 60 = \underline{18 \text{ C}}$

⑤ D'après les demi-équations et l'équation globale, lorsque 2 moles d'atomes d' $Al_{(s)}$ et 3 moles d'ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ réagissent, 6 moles d'électrons sont échangées.

Quantités de matière initiales :

→ $n(Al^{3+}_{(aq)}) = C_{Al^{3+},3Cl^-} \times V_{AlCl_3} = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = \underline{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

→ $n(Zn^{2+}_{(aq)}) = C_{Zn^{2+},2Cl^-} \times V_{ZnCl_2} = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = \underline{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

→ $n(Al_{(s)}) = m_{Al} \times M(Al) = 2,7/27 = \underline{1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}}$

Equation de la transformation		$2 Al_{(s)} + 3 Zn^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2 Al^{3+}_{(aq)} + 3 Zn_{(s)}$				Quantité de matière d'électrons échangée
Avancement		Quantités de matière (mol)				
État initial	0	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Excès	0
Etat intermédiaire	x	$1,0 \cdot 10^{-1} - 2x$	$5,0 \cdot 10^{-3} - 3x$	$2,0 \cdot 10^{-3} + 2x$	Excès	6x
Etat final	x_f	$1,0 \cdot 10^{-1} - 2x_f$	$5,0 \cdot 10^{-3} - 3x_f$	$2,0 \cdot 10^{-3} + 2x_f$	Excès	6x _f

⑥ - Quantité d'électricité échangée : $Q = n(e^-)_{\text{échangée}} \cdot F \Rightarrow n(e^-)_{\text{échangée}} = Q/F$

Soit : $n(e^-)_{\text{échangée}} = 18/96500 = 1,865 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \approx \underline{1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

- Quantité de matière d'électrons échangée : $n(e^-)_{\text{échangée}} = 6x \Rightarrow x = n(e^-)_{\text{échangée}}/6 = 1,865 \cdot 10^{-4}/6 = \underline{3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$

- Quantité de matière d'aluminium qui a disparu : $n(Al)_{\text{disparue}} = 2x \Rightarrow n(Al)_{\text{disparue}} = 2 \times 3,1 \cdot 10^{-5} = \underline{6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$

Soit : $m(Al)_{\text{disparue}} = n(Al)_{\text{disparue}} \times M(Al) \Rightarrow m(Al)_{\text{disparue}} = 6,2 \cdot 10^{-5} \times 27,0 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ g} = \underline{1,7 \text{ mg}}$

⑦ $K > 10^4$ donc la réaction peut être considérée comme totale.

→ Calcul de l'avancement final x_f :

- Hypothèse 1 : $Al_{(s)}$ est le réactif limitant → $n(Al_{(s)})_f = 1,0 \cdot 10^{-1} - 2x_{f1} = 0$

⇒ $x_{f1} = 1,0 \cdot 10^{-1}/2 = \underline{5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$

- Hypothèse 2 : $Zn^{2+}_{(aq)}$ est le réactif limitant → $n(Zn^{2+}_{(aq)})_f = 5,0 \cdot 10^{-3} - 3x_{f2} = 0$

⇒ $x_{f2} = 5,0 \cdot 10^{-3}/3 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx \underline{1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

On choisit la plus petite valeur de x_f donc $x_f = x_{f2} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Le **réactif limitant est $Zn^{2+}_{(aq)}$** .

→ Calcul de la capacité de la pile : $Q_{\text{max}} = n(e^-)_{\text{échangée,max}} \cdot F = 6x_f \cdot F$

Soit : $Q_{\text{max}} = 6 \times 1,67 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 9,7 \cdot 10^2 \text{ C}$

→ Calcul de la durée de vie : $Q_{\text{max}} = I \cdot \Delta t_{\text{max}} \Rightarrow \Delta t_{\text{max}} = Q_{\text{max}}/I = 9,6 \cdot 10^3 / (15 \cdot 10^{-3}) = 6,4 \cdot 10^4 \text{ s}$

En heures : $\Delta t_{\text{max}} = 6,4 \cdot 10^4 / 3600 \approx \underline{18 \text{ h}}$

FORCER L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME : L'ÉLECTROLYSE



La pile convertit de l'énergie chimique en énergie électrique. Cependant, sa durée de vie étant limitée, il est nécessaire de les changer régulièrement. Ceci a des conséquences sur l'environnement puisque certains matériaux constituant les piles sont des polluants. Se posent alors des problèmes de stockage et de recyclage.

D'autres dispositifs mobiles possèdent la même vocation que la pile et sont très largement utilisés dans notre quotidien. Il s'agit évidemment de ce que l'on appelle dans le langage courant des « batteries », que l'on retrouve dans les voitures, les téléphones portables, les ordinateurs portables...

Il semble logique de penser que le fonctionnement d'une batterie est différent de celui d'une pile car une pile déchargée est destinée à être jetée alors qu'une batterie peut être rechargée de nombreuses fois avant de ne plus pouvoir fonctionner définitivement. Si le fonctionnement d'une batterie repose aussi sur une transformation chimique, une fois que l'un des réactifs est totalement consommé, la batterie devrait être à jamais inutilisable. Mais alors, comment fonctionnent nos batteries ?

Dans ce chapitre, nous allons étudier les transformations chimiques dites forcées et leurs caractéristiques. L'objectif final étant de comprendre le fonctionnement de dispositifs de conversion et stockage d'énergie chimique en énergie électrique ainsi que les enjeux sociétaux qui y sont associés.

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, les transferts d'électrons aux électrodes par des réactions électrochimiques.
- Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur. Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière de produits formés.
- Déterminer les variations de quantité de matière à partir de la durée de l'électrolyse et de la valeur de l'intensité du courant.
- Citer des exemples de dispositifs mettant en jeu des conversions et stockages d'énergie chimique (piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens) et les enjeux sociétaux associés.

Q PRÉ-REQUIS

- Concentration et quantité de matière
- Oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur
- Demi-équations électroniques, réactions d'oxydo-réduction
- Critère d'évolution spontanée



Première approche

Comprendre le fonctionnement d'un objet du quotidien

Document.

La batterie lithium-ion : comment ça marche ?

Conçues il y a plus de 30 ans, les batteries dites « lithium-ion » sont devenues omniprésentes dans notre vie quotidienne. Elles peuvent être de très petite taille dans un téléphone portable ou assemblées par dizaines dans une voiture électrique. Elles sont l'objet d'intenses recherches dans le monde compte tenu de l'enjeu que constitue le stockage de l'électricité.

Le fonctionnement d'une batterie

Les batteries et les piles sont des équipements qui transforment l'énergie chimique en énergie électrique. Une batterie (ou accumulateur) peut stocker et accumuler l'énergie électrique pour la restituer. Elle peut donc se charger et se décharger, selon des opérations réversibles [...].

Une batterie est formée de deux électrodes, plongées dans un électrolyte, une substance conductrice liquide ou solide, et reliées à l'extérieur par un fil conducteur. Quand la batterie se décharge, l'électrode négative (anode) émet des électrons qui passent par le fil et sont absorbées par l'électrode positive (cathode). Ce mouvement d'électrons constitue un courant électrique qui peut être ensuite transformé pour faire tourner un moteur ou faire fonctionner un appareil électronique. Pour équilibrer cet échange d'électrons, un échange d'ions positifs s'effectue entre les deux électrodes via l'électrolyte. Quand la batterie est en phase de recharge, avec un apport extérieur d'électricité, les mouvements sont inversés.

Les différents types de batteries

Les batteries utilisent des couples de matériaux capables d'échanger facilement et longtemps des électrons et des ions positifs. La batterie la plus courante dans les véhicules à moteur thermique est dite « au plomb » [...].

Le lithium a suscité l'intérêt car c'est un métal très léger, le troisième dans la classification des éléments après l'hydrogène et l'hélium. L'atome de lithium a une forte capacité à libérer un de ses trois électrons, constituant ainsi un ion chargé positivement, Li^+ . Les constructeurs ont d'abord utilisé le lithium métal pour constituer l'électrode négative, émettrice d'électrons. Mais il est apparu que la répétition de cycles charges-décharges l'altérerait. Pour y remédier, la cathode est souvent formée d'oxyde de cobalt, avec un peu de lithium, tandis que l'anode est faite de graphite. L'électrolyte est constitué de sels de lithium dans un solvant et contient donc des ions lithium en grande quantité. D'où l'appellation batterie lithium-ion [...]. Ces cellules, de quelques volts chacune, sont regroupées en plus ou moins grand nombre selon la puissance recherchée pour alimenter un téléphone portable ou une batterie de voiture.

Avantages et inconvénients

La batterie lithium-ion a une haute densité d'énergie, c'est à dire qu'elle peut stocker 3 à 4 fois plus d'énergie par unité de masse que les autres technologies de batteries. Elle se recharge très vite et supporte de nombreux cycles (au moins 500 charges-décharges à 100 %).

En revanche, elle présente un risque d'embranchement soudain de la batterie, avec dégagement de gaz toxiques, dû à l'« emballement thermique » de l'électrolyte au-delà de 100 °C. Des milliers de téléphones et de tablettes portables ont dans les dernières années dû être rappelés par les constructeurs [...].

Pour réduire ces phénomènes, les constructeurs étudient aussi des évolutions de la technologie visant par exemple à utiliser un électrolyte solide constitué de films ultraminces en polymère [...]. Un autre problème est que les ressources mondiales de lithium sont très inégalement réparties à la surface du globe et peuvent poser des problèmes environnementaux lors de leur extraction.

Extrait de Planète énergies – décryptages - La batterie lithium-ion comment ça marche ? Article du 15 avril 2019

1. Citez des exemples d'utilisation d'une batterie lithium-ion.

2. Quelle est la différence majeure entre une pile et une batterie ?

3. Le principe de fonctionnement de la décharge d'une batterie est-il similaire à celui d'une pile ?

4. Comment s'effectue la recharge d'une batterie et quelle est la différence avec la phase de charge ?

5. Quels sont les avantages de l'utilisation du lithium pour fabriquer des batteries ?

6. Quels sont les avantages de l'utilisation d'une batterie au lithium ?

7. Quels sont les inconvénients de l'utilisation d'une batterie au lithium ?

① Les batteries lithium-ion sont utilisées dans les **téléphones portables et dans les voitures électriques** par exemple.

② Une pile convertit de l'énergie chimique en énergie électrique uniquement. Elle ne peut que se décharger. Une batterie peut réaliser cette **conversion dans les deux sens** : elle peut **se charger et se décharger réversiblement**. Elle peut stocker et accumuler l'énergie électrique pour la restituer.

③ Le principe de fonctionnement de la décharge d'une batterie est **similaire** à celui d'une pile. En effet, quand la batterie se décharge, l'électrode négative émet des électrons vers l'électrode positive, créant ainsi un courant électrique. Pour équilibrer cet échange d'électrons, un échange d'ions s'effectue entre les deux électrodes. Ceci correspond au fonctionnement d'une pile.

④ La recharge d'une batterie s'effectue par **apport extérieur d'électricité**. Par rapport à la charge, les **mouvements des ions et électrons sont inversés**. On réalise la transformation chimique inverse de celle observée lors de la charge.

⑤ Le lithium est un métal **très léger**. De plus, l'atome de lithium est **très réducteur** : il a une forte capacité à libérer un de ses trois électrons.

De plus, les cellules à base de lithium **peuvent être assemblées** selon la puissance recherchée.

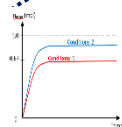
⑥ La batterie lithium-ion **peut stocker 3 à 4 fois plus d'énergie** par unité de masse que les autres technologies de batteries. Elle se **recharge très vite** et **supporte de nombreux cycles**.

⑦ La batterie au lithium présente un **risque d'embrasement** avec **dégagement de gaz toxiques**. De plus, les **ressources mondiales de lithium** sont inégalement réparties à la surface du globe et peuvent poser des **problèmes environnementaux** lors de leur extraction



FORCER L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME : L'ÉLECTROLYSE

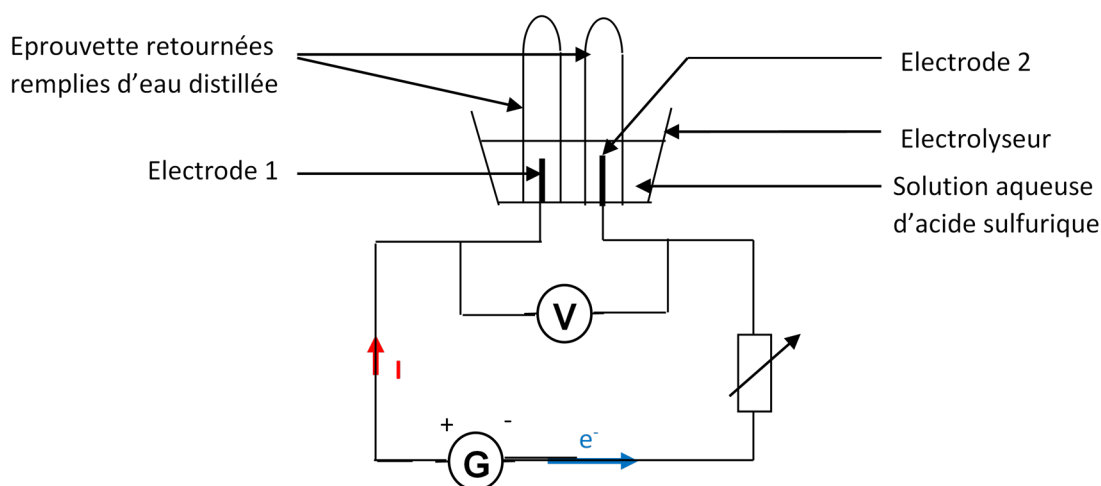
Transformation forcée



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On considère le montage suivant constitué d'un dispositif appelé « électrolyseur ». Celui est composé de deux électrodes plongées dans une solution, branchées aux bornes + et - d'un générateur de tension continue. Un rhéostat (résistance variable) permet le réglage de l'intensité du courant à environ 0,5 A.

La cuve de l'électrolyseur est remplie à moitié avec une solution d'acide sulfurique. Au niveau des électrodes de l'électrolyseur, on place des éprouvettes retournées, préalablement remplies d'eau distillée. Le schéma du montage est représenté ci-dessous.



Les espèces chimiques initialement présentes sont : $H^+_{(aq)}$, $SO_4^{2-}_{(aq)}$, $H_2O_{(l)}$ (*l'ion $SO_4^{2-}_{(aq)}$ ne réagit pas*).
Les couples mis en jeu sont : $H_2O_{(l)}/H_2(g)$ plus communément utilisé sous la forme $H^+_{(aq)}/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O_{(l)}$.

Observations : lors de la mise en route du dispositif, on observe un dégagement gazeux aux deux électrodes. Les gaz sont recueillis dans chaque éprouvette. Au bout de quelques minutes, on observe que le volume de gaz récupéré à l'électrode 2 est deux fois supérieur à celui récupéré à l'électrode 1.

Caractérisation des gaz : on récupère les éprouvettes.

- En approchant une allumette à la sortie de l'éprouvette associée à l'électrode 1, on observe que la flamme est ravivée.
- En approchant une allumette à la sortie de l'éprouvette associée à l'électrode 2, on entend une petite détonation.

1. Compte tenu des observations indiquées, quel gaz a été produit à chaque électrode ?

.....

.....

2. Ecrivez les deux demi-équations associées à chaque électrode.

.....

.....

.....

3. Sachant qu'une oxydation se produit à l'anode et qu'une réduction se produit à la cathode, attribuez les termes anode et cathode aux électrodes 1 et 2. Selon le schéma du montage, associez ensuite les pôles + et -.

.....

.....

.....

.....

4. Ecrivez l'équation de réaction relative à la transformation qui s'est produite dans l'électrolyseur.

.....

.....

.....

5. L'observation relative aux volumes de gaz récupérés est-elle en accord avec l'équation de la transformation ?

.....

.....

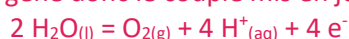
.....

6. Sachant que la transformation qui se produit entre le dioxygène et le dihydrogène est spontanée dans le sens direct (et donc que la transformation inverse est naturellement impossible), qu'a provoqué l'apport d'énergie électrique ?

① A l'électrode 1, le gaz ravive la flamme. Ceci est caractéristique du **dioxygène** $O_{2(g)}$.

A l'électrode 2, le gaz provoque une petite détonation. Ceci est caractéristique du **dihydrogène** $H_{2(g)}$.

② - A l'électrode 1, il se forme du dioxygène donc le couple mis en jeu est $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$



- A l'électrode 2, il se forme du dihydrogène donc le couple mis en jeu est $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$.



③ - A l'électrode 1, il se produit une **oxydation** de l'eau. Il s'agit donc de l'**anode** correspondant au **pôle +** selon le schéma.

- A l'électrode 2, il se produit une **réduction** des ions $H^+_{(aq)}$ de l'eau. Il s'agit donc de la **cathode** correspondant au **pôle -** selon le schéma.

On remarque que les pôles + et - sont inversés par rapport à ceux de la pile.

④ Après avoir multiplié par 2 la demi-équation relative à l'électrode 2 pour respecter le nombre d'électrons échangés, on obtient :



Soit, après simplification des $H^+_{(aq)}$ situés de part et d'autre de la double-flèche :



⑤ On récupère deux fois plus de gaz à l'électrode 2, soit deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène. Ceci est cohérent avec les nombres stœchiométriques de ces espèces dans l'équation bilan.

⑥ La transformation observée en fournissant de l'énergie électrique au système est la transformation inverse de celle qui se produit spontanément. L'apport d'énergie a permis de **contrer le critère de spontanéité et de forcer la transformation inverse**.

- Lors d'une électrolyse, de l'énergie électrique est apportée au système chimique. Il y a **transformation d'énergie électrique en énergie chimique**.
- En apportant de l'énergie au système, on le **force à évoluer dans le sens inverse du sens spontané**.
 - ✓ Il se produit une transformation chimique mettant en jeu un couple **oxydant/réducteur à chaque électrode**. Ces couples peuvent être identiques ou non. Ils peuvent faire intervenir le métal composant l'électrode ou non.
 - ✓ Pour un système initialement à l'équilibre ($Q_{r,0} = K$), au fur et à mesure de la transformation forcée, le quotient de réaction augmente et **s'éloigne donc de la constante d'équilibre** ($Q_r > K$).
 - ✓ Dans un électrolyseur, l'énergie apportée est de nature **électrique**. Certaines transformations forcées se produisent par un autre type d'apport d'énergie. Dans le cas des **réactions photochimiques**, de l'énergie **lumineuse** est apportée (rayonnement).
- Un électrolyseur est constitué de deux électrodes qui plongent dans une solution ionique appelée électrolyte. Une résistance variable permet d'ajuster la valeur d'intensité du courant désirée.
 - ✓ L'**anode** est reliée **au pôle « + »** du générateur. Elle est le siège d'une **oxydation**. Elle peut être constituée d'un métal inerte comme le graphite par exemple, ou d'un métal jouant le rôle de réducteur.
 - ✓ La **cathode** est reliée **au pôle « - »** du générateur. Elle est le siège d'une **réduction**. Elle peut être constituée d'un métal inerte comme le graphite par exemple, d'un métal à protéger ou du même métal que celui situé à l'anode.

Exemples :

- Dans l'affinage des métaux, leur purification s'effectue par électrolyse avec deux électrodes de même nature. L'anode est constituée du métal à purifier qui se dépose à la cathode sans ses impuretés.
- La protection des métaux contre la corrosion peut s'effectuer en déposant un métal protecteur (comme le zinc par exemple) sur le métal à protéger. L'anode est constituée du métal de protection à déposer sur la cathode constituée du métal à protéger.

- Lors d'une électrolyse, le générateur impose le sens de circulation des électrons et du courant.
 - La conduction du courant est assurée par les porteurs de charge :
 - ✓ Dans le circuit extérieur, elle est assurée par les **électrons** qui circulent de la borne (-) à la borne (+) du générateur.
 - ✓ Dans la solution, elle est assurée par **les ions**.
 - Les **anions** (ions négatifs) migrent vers l'électrode reliée à la borne (+) du générateur (électrode positive), donc **vers l'anode**.
 - Les **cations** (ions positifs) migrent vers l'électrode reliée à la borne (-) du générateur (électrode négative), donc **vers la cathode**.
 - Dans le **cas d'un accumulateur**, lorsque l'apport d'énergie s'arrête, en branchant le système à un circuit extérieur, il évoluera dans le sens spontané jusqu'à atteindre l'équilibre, et produira un courant électrique par transfert d'électrons.
 - ✓ **L'évolution forcée** du système chimique correspond alors à la **charge** de l'accumulateur.
 - ✓ **L'évolution spontanée** du système chimique correspond alors à la **décharge** de l'accumulateur.
- ⇒ Le fonctionnement de l'accumulateur sera détaillé en fin de chapitre.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On réalise l'électrolyse d'une solution contenant les espèces chimiques des couples oxydant/réducteurs suivants : $I_{2(aq)}/I^{-}_{(aq)}$ et $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$ ou diiode/ions iodure et ions zinc/zinc. Pour cela, on utilise deux électrodes en graphite (inertes). Le diiode est responsable de la couleur orangée de la solution. En l'absence d'apport d'énergie, le système évolue spontanément de telle sorte que la couleur de la solution s'estompe.

1. Ecrivez les demi-équations et l'équation de la transformation globale qui se produit lors de l'électrolyse.

2. Attribuez à chaque demi-équation l'électrode (anode ou cathode) correspondante. Pour chaque électrode, précisez si elle est reliée au pôle + ou au pôle - du générateur.

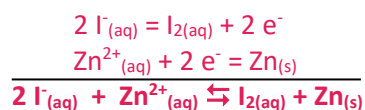
3. Calculez le titre massique de la solution obtenue.

① En l'absence d'apport d'énergie, le système évolue spontanément de telle sorte que la couleur de la solution s'estompe, ce qui veut dire que le diiode disparaît.

- Lors de l'électrolyse, la transformation qui se produit est celle qui correspond au sens inverse du sens spontané. Il se forme donc du diiode et ce sont les ions iodure qui disparaissent.

- Un ion iodure étant un réducteur, il va réagir avec l'oxydant du second couple, soit les ions $Zn^{2+}_{(aq)}$.

Ainsi :



② **A l'anode**, reliée au pôle « + » du générateur, il se produit une **oxydation** $\Leftrightarrow 2 I^{-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2 e^{-}$

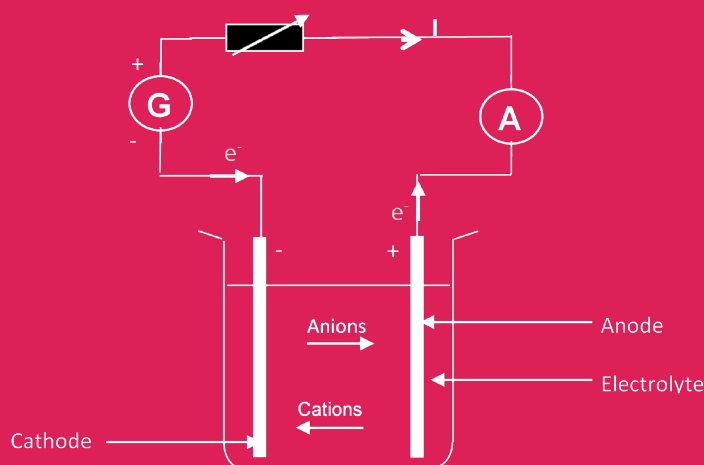
A la cathode, reliée au pôle « - » du générateur, il se produit une **réduction** $\Leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} = Zn_{(s)}$

③ Dans le circuit extérieur, les électrons se déplacent du **pôle « - » vers le pôle « + »** du générateur. Ils **partent de l'anode et vont vers la cathode**.



L'ESSENTIEL

- Lors d'une électrolyse, de l'énergie est apportée au système chimique et **force** ainsi le système à **évoluer dans le sens inverse du sens spontané**.
 - ✓ Il se produit une transformation chimique mettant en jeu un couple **oxydant/réducteur à chaque électrode**.
 - ✓ Au fur et à mesure de la transformation forcée, le quotient de réaction **s'éloigne de la constante d'équilibre** ($Q_r > K$).
- Un électrolyseur est constitué des éléments représentés sur le schéma ci-dessous. Sur celui-ci sont indiqués les sens de déplacement des porteurs de charge. **L'anode** est le siège d'une **oxydation**. Elle est reliée au pôle (+) du générateur.
 - ✓ La **cathode** est le siège d'une **réduction**. Elle est reliée au pôle (-) du générateur.



- Dans un **accumulateur**, l'**évolution forcée** du système chimique par apport d'énergie correspond à la **charge** de l'accumulateur. La **décharge** dans un circuit extérieur est associée à l'**évolution spontanée** du système chimique.

02

FORCER L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME : L'ÉLECTROLYSE

Evolution des quantités de matière

- Lors d'une électrolyse, si le circuit est parcouru par un courant d'intensité I pendant une durée Δt , la **quantité d'électricité Q échangée ou transférée au système** par le générateur est :

$$Q = I \times \Delta t$$

Q en coulomb (C)
I en ampère (A)
 Δt en seconde (s)

- Par similitude avec le fonctionnement d'une pile, lors d'une électrolyse, la **quantité d'électricité Q échangée est liée à la quantité de matière d'électrons échangée** au cours de la transformation chimique qui se produit.

$$Q = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F$$

$n(e^-)_{\text{échangée}}$ en moles (mol)

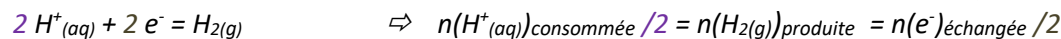
$F = N_A \cdot e$: constante de Faraday = $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Avec N_A , le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire

- La quantité de matière d'électrons échangée peut être reliée **aux variations des quantités de matière de produits et réactifs** en utilisant les demi-équations de réactions aux électrodes ou l'équation globale de la transformation associée à un tableau d'avancement.
- La méthode est similaire à l'étude de la transformation qui se produit dans une pile.

Exemple de l'hydrolyse de l'acide sulfurique :

- Avec les demi-équations :



- Avec l'équation globale : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$

→ 4 moles d'électrons sont échangées lorsque 2 moles d'eau réagissent entre elles $\Leftrightarrow n(e^-)_{\text{échangée}} = 4x$

→ D'après l'équation : $n(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))_{\text{consommée}} = 2x$; $n(\text{O}_2(\text{g}))_{\text{produite}} = x$; $n(\text{H}_2(\text{g}))_{\text{produite}} = 2x$

Equation de la transformation		$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$			Quantité de matière d'électrons échangée (mol)
Avancement		Quantités de matière (mol)			
État initial	0	$n_0(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$	$n_0(\text{O}_2(\text{g}))$	$n_0(\text{H}_2(\text{g}))$	0
Etat intermédiaire	x	$n_0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2x$	$n_0(\text{O}_2(\text{g})) + x$	$n_0(\text{H}_2(\text{g})) + 2x$	$n(e^-) = 4x$

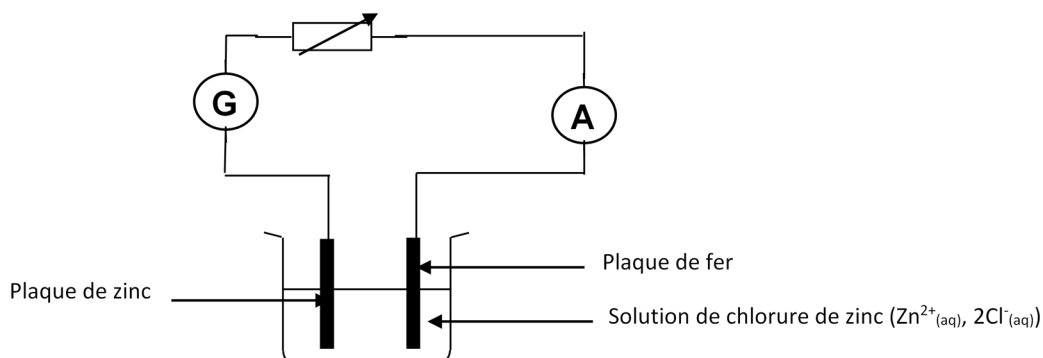
\Leftrightarrow Quelle que soit la méthode utilisée, les mêmes relations entre la quantité de matière d'électrons échangée et les quantités de matière produites ou consommées seront obtenues.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Le zinc est principalement utilisé pour lutter contre la corrosion et donc protéger certains métaux. En couche mince, il sert à la protection du fer et de l'acier. Le zinc peut aussi être déposé par électrolyse sur un objet métallique qui joue le rôle de cathode, afin de protéger ou d'embellir l'objet. Grâce au pouvoir couvrant de la couche de zinc, l'objet en fer n'est plus au contact des oxydants atmosphériques et ne subit pas de corrosion : il est protégé.

Pour protéger une plaque de fer par électrozingage, on réalise le montage d'électrolyse suivant pendant 15 minutes :



On utilise un générateur de tension continue de 12 V et on règle la résistance variable pour avoir une intensité du courant de 0,40 A.

Le seul couple mis en jeu dans la transformation est : $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$ (même couple à chaque électrode)

→ A l'état initial, la masse de la lame de fer est $m_{Fe} = 35,58$ g.

→ Au bout de 15 minutes d'électrolyse, la masse de la lame de fer est $m_{Fe}' = 35,71$ g.

5. Sachant que du zinc se dépose sur la plaque de fer, écrivez les demi-équations des réactions qui se produisent aux électrodes.

.....

.....

.....

6. Ecrivez l'équation de la transformation chimique globale qui se produit lors de l'électrolyse.

.....

.....

.....

7. Attribuez les termes anode et cathode aux électrodes. Pour chaque électrode, précisez à quel pôle du générateur celle-ci est reliée.

.....

.....

.....

8. Complétez le tableau d'avancement ci-dessous.

.....

.....

Equation de la transformation		\rightleftharpoons				Quantité de matière d'électrons échangée (mol)
Avancement		Quantités de matière (mol)				
État initial	0					
Etat intermédiaire	x					

5. Calculez la quantité d'électricité transférée pendant la durée de l'électrolyse.

6. Calculez la quantité de matière d'électrons échangée pendant la durée de l'électrolyse.
Donnée : Faraday = $F = 9,65 \cdot 10^4$ C

7. Calculez la masse théorique de zinc déposée au bout de 15 minutes sur l'électrode de fer.
Donnée : masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. Calculez la masse expérimentale du dépôt de zinc $m_{\text{Zn}}(\text{exp})$ à l'aide des mesures. Est-ce cohérent avec la valeur théorique prévue ?

① Seul le couple $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ est mis en jeu. De plus, du zinc se dépose sur la plaque de fer. On a donc :

- A l'électrode de fer : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$

- A l'électrode de zinc : $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$

② Par addition de ces deux demi-équations, l'équation de la transformation globale s'écrit :



Les ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ se simplifient et on obtient : **$\text{Zn}_{(\text{s})} \text{ (de la plaque de zinc)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})} \text{ (déposé sur la plaque de fer)}$**

③- **A la cathode**, reliée au **pôle « - » du générateur**, il se produit une **réduction** $\Rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$

\Rightarrow Il s'agit de l'électrode de **fer**.

- **A l'anode**, soit au **pôle « + » du générateur**, il se produit une **oxydation** $\Rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$

\Rightarrow Il s'agit de l'électrode de **zinc**.

④ 2 moles d'électrons sont échangées à chaque fois qu'une mole d'atome de zinc se dépose sur la lame de fer.

Equation de la transformation		$Zn_{(s)} \text{ (anode)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn_{(s)} \text{ (cathode)} + Zn^{2+}_{(aq)}$				
Avancement		Quantités de matière (mol)				Quantité de matières d'électrons échangée (mol)
État initial	0	$n_0(Zn_{(s)})_{\text{anode}}$	$n_0(Zn^{2+}_{(aq)})$	$n_0(Zn_{(s)})_{\text{cathode}}$	$n_0(Zn^{2+}_{(aq)})$	0
Etat intermédiaire	x	$n_0(Zn_{(s)})_{\text{anode}} - x$	$n_0(Zn^{2+}_{(aq)}) - x$	$n_0(Zn_{(s)})_{\text{cathode}} + x$	$n_0(Zn^{2+}_{(aq)}) + x$	2x

⑤ $Q = I \times \Delta t$ avec $\Delta t = 15,0 \times 60 = 9,0 \cdot 10^2 \text{ s}$

Soit : $Q = 0,40 \times 9,0 \cdot 10^2 = 3,6 \cdot 10^2 \text{ C}$

⑥ $Q = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F \Rightarrow n(e^-)_{\text{échangé}} = Q / F$

Soit : $n(e^-)_{\text{échangée}} = 3,6 \cdot 10^2 / (9,65 \cdot 10^4) = 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

⑦ - D'après le tableau d'avancement, la quantité de matière déposée à la cathode est : $n(Zn)_{\text{déposée}} = x$

De plus : $n(e^-)_{\text{échangée}} = 2x \Rightarrow n(Zn)_{\text{déposée}} = n(e^-)_{\text{échangée}} / 2$

- Relation masse – quantité de matière : $m(Zn_{(s)})_{\text{déposée}} = n(Zn_{(s)})_{\text{déposée}} \times M(Zn)$

Ainsi : $m(Zn_{(s)})_{\text{déposée}} = n(e^-)_{\text{échangée}} / 2 \times M(Zn)$

$\Rightarrow m(Zn_{(s)})_{\text{déposée}} = 3,73 \cdot 10^{-3} / 2 \times 65,4 = 0,12 \text{ g}$

⑧ Selon l'expérience : $m(Zn)_{\text{déposée}} = \text{masse de la lame de fer finale} - \text{masse de la lame de fer initiale}$

Soit : $m(Zn)_{\text{déposée}} = m_{Fe'} - m_{Fe} = 35,71 - 35,58 = 0,13 \text{ g}$

Aux erreurs expérimentales près, cette valeur est cohérente avec la valeur théorique calculée.



L'ESSENTIEL

➤ Lors d'une électrolyse de durée Δt et telle que l'intensité du courant qui circule dans le circuit est constante et notée I , la **quantité d'électricité Q échangée** est :

$$Q = I \times \Delta t$$

Avec : Q en coulomb (C) ; I en ampère (A) ; Δt en seconde (s)

➤ Q est liée à la **quantité de matière d'électrons échangée** au cours de la transformation chimique qui se produit :

$$Q = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F \quad \text{avec : } n(e^-)_{\text{échangée}} \text{ en mole (mol)} ; F = \text{constante de Faraday}$$

➤ La quantité de matière d'électrons échangée peut être reliée **aux variations des quantités de matière de produits et réactifs** en utilisant les demi-équations de réactions aux électrodes ou l'équation globale de la transformation.

03

FORCER L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME : L'ÉLECTROLYSE

Exemples de réactions forcées et applications

➤ La photosynthèse dans les organismes chlorophylliens

- Comme tous les êtres vivants, les organismes chlorophylliens respirent. Autrement dit, ils absorbent une quantité de dioxygène et rejettent du dioxyde de carbone. Le phénomène de respiration se produit dans les feuilles, les tiges et les racines.
 - ✓ La transformation est une réaction d'oxydoréduction. Il s'agit de la réaction d'oxydation des glucides (comme le glucose par exemple) par le dioxygène de l'air.
 - ✓ Le phénomène de respiration se fait **spontanément**. Il ne nécessite pas d'apport extérieur d'énergie.
 - ✓ Lors de la transformation, il y a **conversion d'énergie chimique en énergie utilisable par la plante pour son fonctionnement**.

Exemple du glucose : $\text{glucose} + \text{dioxygène} \rightleftharpoons \text{eau} + \text{dioxyde de carbone}$

- Les glucides utilisés lors de la respiration sont issus du processus de **photosynthèse**. La photosynthèse correspond à la **transformation inverse** de celle associée à la respiration. Elle se produit dans les feuilles et les tiges uniquement.
 - ✓ Les plantes **transforment le dioxyde de carbone** présent dans l'atmosphère par une réaction d'oxydoréduction **avec l'eau**. Il se forme des **glucides et du dioxygène**.
 - ✓ Le phénomène de photosynthèse n'est **pas spontané** ; il s'agit donc d'une **transformation forcée**.
 - ✓ La photosynthèse nécessite un apport d'énergie provenant du rayonnement solaire. Elle a donc lieu le jour uniquement. Il s'agit d'une réaction **photochimique**.
 - ✓ Lors de la transformation, il y a **conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique alors stockée par la plante**.

Exemple de la formation du glucose : $\text{eau} + \text{dioxyde de carbone} \rightleftharpoons \text{glucose} + \text{dioxygène}$



Pourquoi l'homme n'utilise-t-il pas les organismes chlorophylliens comme convertisseur d'énergie solaire en récupérant l'énergie stockée par les plantes ?

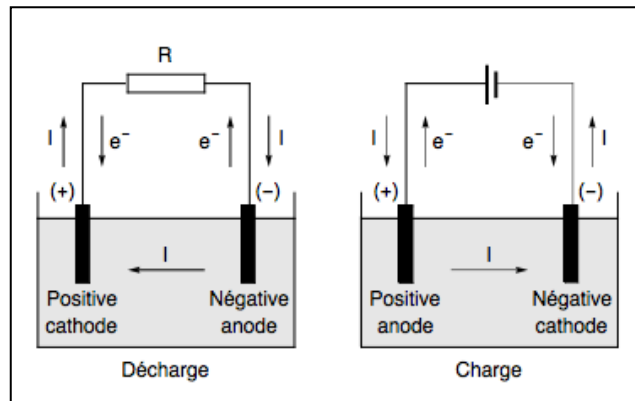
↳ Effectivement, cela aurait des avantages ... En effet, la photosynthèse est un phénomène naturel donc non polluant. De plus, l'apport énergétique est le rayonnement solaire donc tant que celui-ci existe, les ressources sont inépuisables. L'énergie produite par les organismes chlorophylliens est aussi facilement stockables.

↳ Cependant en pratique, il y a quelques inconvénients ... En effet, les organismes chlorophylliens ne captent qu'une très faible partie du rayonnement solaire donc, côté rendement, l'homme a réussi à atteindre au maximum 3% seulement dans des bioréacteurs. De plus, un organisme chlorophyllien utilise l'énergie produite par la photosynthèse pour son propre développement donc seul le surplus éventuel de l'énergie produite est récupérable.

↳ Les accumulateurs

- Un accumulateur est un système électrochimique dans lequel se produit une transformation d'oxydoréduction qui, selon les conditions, s'effectue **dans un sens ou dans l'autre**.
- Lorsqu'un accumulateur fonctionne en tant que **pile ou générateur**, il **convertit de l'énergie chimique en énergie électrique**.
 - ✓ La transformation chimique qui se produit est une **transformation spontanée**.
 - ✓ L'accumulateur **se décharge** et fournit de l'électricité à un circuit externe.

- Lorsqu'un accumulateur fonctionne en tant que **récepteur**, il **convertit de l'énergie électrique reçue par un générateur extérieur en énergie chimique**.
 - ✓ La transformation chimique qui se produit est une **transformation forcée**, inverse du sens spontané.
 - ✓ L'accumulateur **se charge** et **stocke de l'énergie chimique** qui sera utilisable ultérieurement.



- La **capacité ou charge électrique Q** d'un accumulateur est la quantité d'électricité qu'il a emmagasiné. Si l'intensité du courant constant qui parcourt le circuit de charge est notée I et que l'on note Δt la durée de charge :

$$Q = I \times \Delta t$$

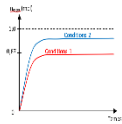
Avec : Q en Coulomb (C), I en Ampère (A), Δt en seconde (s)

- ✓ **Q augmente** au fur et à mesure de la charge.
- ✓ Lors de la décharge, la charge électrique diminue au fur et à mesure d'une valeur $Q' = I' \times \Delta t'$. Avec : $\Delta t'$ la durée de la décharge et I' , l'intensité du courant dans le circuit de décharge.
- ✓ La capacité maximum est une indication figurant sur l'accumulateur.
- Quelques exemples d'accumulateurs :
 - ✓ Les accumulateurs au plomb correspondent aux batteries utilisées dans les voitures. Ils fournissent notamment l'énergie nécessaire au démarrage de la voiture et aux appareillages électriques et électroniques. Un accumulateur au plomb fait intervenir les couples oxydant/réducteur suivant : $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$.
 - ✓ Les accumulateurs au lithium (voir 1^{ère} approche) sont ceux utilisés dans les téléphones portables par exemple.
 - ✓ Les piles dites « rechargeables » sont des **accumulateurs** cadmium-nickel. Attention, c'est un abus de langage car par définition, une pile n'est pas rechargeable. Seuls les accumulateurs le sont !
 ⇒ En pratique, attention à ne pas confondre pile et accumulateur car la recharge d'une pile peut entraîner son explosion.

Remarque : une batterie est, en réalité, un ensemble de piles ou d'accumulateurs reliés en série ou en parallèle, pour obtenir un voltage supérieur. L'utilisation du terme « batterie » dans le langage courant est donc souvent confondue avec le terme « accumulateur ». Une batterie de voiture est un assemblage de plusieurs accumulateurs au plomb.

- Chaque type d'accumulateur est capable de se **recharger un nombre limité de fois**.
 - ✓ Pour la majorité des accumulateurs, une **charge lente est plus adaptée**.
 - ✓ Certains accumulateurs, comme les accumulateurs cadmium-nickel, ont **une mémoire**. Si une charge est réalisée avant décharge complète, l'accumulateur va retenir que sa capacité maximale correspond à cette charge partielle. Ce qui va la réduire. Ainsi, il vaut mieux les décharger complètement avant la recharge pour ne pas réduire leur capacité.
 ⇒ Heureusement, les accumulateurs au plomb des voitures et les accumulateurs Lithium-Ion des téléphones et ordinateurs portables n'ont pas de mémoire. Une décharge complète n'est donc pas nécessaire avant recharge.
 - ✓ Les accumulateurs ont **une durée de vie**. Le nombre de cycles de charge (1 cycle = une charge et une décharge) est limité et varie selon le type d'accumulateurs.

Exemple : le nombre de cycles de charge des accumulateurs Lithium-Ion est compris entre 500 et 1000.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Le fonctionnement d'un accumulateur au plomb repose sur une transformation d'oxydoréduction faisant intervenir les couples suivants : $\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}/\text{Pb}_{(s)}$.

L'accumulateur est constitué d'une électrode de plomb et d'une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb, qui plongent dans une solution d'acide sulfurique ($2\text{H}^{+}_{(aq)}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté environ égale à $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (donc assez concentrée).

La transformation spontanée qui se produit entre ces couples correspond à la réaction entre $\text{PbO}_{2(s)}$ et $\text{Pb}_{(s)}$.

Décharge de l'accumulateur

1. Ecrivez les demi-équations des réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes lors de la décharge de l'accumulateur et attribuer à chaque demi-équation les pôles « + » et « - » de l'accumulateur, ainsi que les termes anode et cathode.

2. Ecrivez l'équation de la transformation qui se produit lors de la décharge de l'accumulateur.

En réalité, les ions $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ présents en solution forment avec les ions $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ un précipité de sulfate de plomb $\text{PbSO}_{4(s)}$.

3. Ecrivez l'équation de la transformation qui se produit lors de la décharge de l'accumulateur en tenant compte de cette indication.

Charge de l'accumulateur

4. Ecrivez les demi-équations des réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes lors de la charge de l'accumulateur et attribuer les termes anode et cathode aux électrodes.

5. Ecrivez l'équation de la transformation qui se produit lors de la charge de l'accumulateur.

6. Que peut-on dire du sens de circulation des électrons entre les électrodes lors de la charge de l'accumulateur par rapport à la décharge ?

7. Lors de l'utilisation d'une voiture, à quels moments la batterie se décharge et se charge-t-elle ?

8. Compte tenu de sa composition, pourquoi est-il dangereux de démonter une batterie de voiture ?

① La transformation entre $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}(\text{s})$ est spontanée. C'est donc celle qui se produit lors de la décharge de l'accumulateur.

- Il se produit une réduction à la **cathode (+)** : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

⇒ Pôle (+) = électrode d'oxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$.

- Il se produit une oxydation à l'**anode (-)** : $\text{Pb}(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

⇒ Pôle (-) = électrode de plomb $\text{Pb}(\text{s})$.

② Le nombre d'électrons échangés est le même dans les deux demi-équations. Il faut donc juste les additionner.



③ Pour tenir compte des ions $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$, il faut en ajouter 2 de chaque côté de l'équation. Ces ions forment $\text{PbSO}_{4(s)}$ avec les 2 ions $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ du côté droit de l'équation : $\text{PbO}_{2(s)} + \text{Pb}_{(s)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

⇒ Les couples réellement mis en jeu sont : $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$ et $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)}$.

④ Lors de la charge, la transformation chimique est forcée donc inversée par rapport à la charge.

- Il se produit une réduction à la **cathode** : $\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}_{(s)}$

⇒ Cathode = électrode d'oxyde de plomb $\text{Pb}_{(s)}$.

- Il se produit une oxydation à l'**anode** : $\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{PbO}_{2(s)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{e}^-$

⇒ Anode = électrode d'oxyde de plomb $\text{PbO}_{2(s)}$.

En tenant compte des ions $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$:

- Il se produit une réduction à la **cathode** : $\text{PbSO}_{4(aq)} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}_{(s)}$

- Il se produit une oxydation à l'**anode** : $\text{PbSO}_{4(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{PbO}_{2(s)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{e}^- + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

⑤ Lors de la charge : $2 \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{PbO}_{2(s)} + \text{Pb}_{(s)} + 4 \text{H}^+_{(aq)}$

En tenant compte des ions $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$: $2 \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{PbO}_{2(s)} + \text{Pb}_{(s)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

⑥ Entre la charge et la décharge, le sens de circulation des électrons entre les électrodes est inversé.

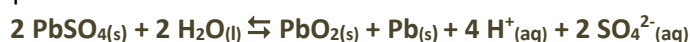
⑦ Lors de l'utilisation d'une voiture, la charge se produit lorsqu'elle est en mouvement. C'est l'alternateur qui fournit de l'énergie pour que la transformation forcée se produise.

La décharge se produit au démarrage de la voiture car l'accumulateur fournit de l'énergie.

⑧ Un accumulateur au plomb contient de l'acide sulfurique assez concentrée. Lors du démontage d'une batterie de voiture, l'acide sulfurique peut entrer en contact avec la peau ou les yeux, ce qui provoquerait de graves brûlures.

• Le fonctionnement d'un accumulateur au plomb repose sur une transformation d'oxydoréduction faisant intervenir les couples : $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$ et $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)}$.

✓ Lors de la charge, il se produit la transformation **forcée** suivante :



✓ Lors de la décharge, il se produit la transformation inverse, qui est **spontanée** :



• L'accumulateur est un **convertisseur d'énergie**. Il convertit l'énergie électrique en énergie chimique lors de sa charge. Il stocke alors cette énergie qu'il peut restituer lors de sa décharge par conversion d'énergie chimique en énergie électrique.



L'ESSENTIEL

- Les transformations forcées existent dans la nature. La photosynthèse qui se produit dans les organismes chlorophylliens en est un exemple.
- Le fonctionnement d'un accumulateur repose sur une transformation chimique mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur.
 - ✓ **Lors de sa charge**, l'accumulateur **reçoit de l'énergie électrique extérieure** et la convertit en énergie chimique qu'il peut alors stocker. La transformation qui se produit est **forcée**.
 - ✓ **Lors de sa décharge**, l'accumulateur **fournit de l'énergie électrique** à un circuit extérieur à partir de l'énergie chimique stockée. Il joue le rôle de générateur. La transformation qui se produit est **spontanée**.

POUR ALLER PLUS LOIN

Les piles, ce fléau pour notre environnement sur France info

https://www.francetvinfo.fr/economie/industrie/video-les-piles-ce-fleau-pour-notre-environnement_3549389.html

Les piles et accumulateurs contiennent des éléments dangereux pour l'environnement voire toxiques. On peut citer le plomb des accumulateurs présents dans les voitures, le lithium présents dans les accumulateurs de téléphones portables, les composés acides, le mercure présent dans les piles boutons, le cadmium, le nickel ... Leur production est également source de pollution.

De nos jours, piles et accumulateurs sont donc **obligatoirement** triés et collectés dans des bacs de récupération afin de récupérer certains de leurs composants pour les réutiliser. En France, de nombreux points de collectes sont disséminés un peu partout. Malheureusement, en réalité seule une partie des piles et accumulateurs est réellement recyclée au niveau mondial ... De plus, celles qui finissent dans la nature polluent et ont des conséquences graves sur les écosystèmes.

Un autre intérêt de cette collecte est de ne pas épuiser les ressources naturelles. En effet, celles-ci sont limitées et quand il n'y aura plus de lithium sur Terre, il n'y aura plus de fabrication possible de piles au lithium. Le recyclage est donc une action très importante à mener pour respecter au mieux l'environnement.

Pour réduire l'utilisation des piles, mieux vaut utiliser des accumulateurs car même si le coût initial est plus important, il sera possible de les recharger de nombreuses fois avant de les jeter. Leur coût sera donc amorti et l'environnement en sera reconnaissant !

L'idéal serait d'utiliser des énergies propres mais leur utilisation n'est pas forcément pratique et adaptée au fonctionnement de nos appareils électriques.

→ Certaines calculatrices, par exemple, fonctionnent à l'énergie solaire. Impossible par contre de l'utiliser la nuit !

→ Dans certaines gares, on trouve des vélos associés à des points de recharge pour téléphones portables ; c'est alors une dynamo qui convertit de l'énergie mécanique (énergie liée au mouvement) en énergie électrique. Il est malgré tout difficile d'imaginer devoir pédaler chaque soir pour recharger nos appareils électriques !

LE TEMPS DU BILAN

- Une **électrolyse** s'effectue par apport d'énergie à un système afin de **forcer une transformation chimique d'oxydoréduction** pour qu'elle se produise en **sens inverse du sens spontané**.
- Un électrolyseur est constitué de deux **électrodes** : l'**anode** reliée à la **borne (+)** du générateur et à laquelle se produit une **oxydation**, et la **cathode** reliée à la **borne (-)** du générateur à laquelle se produit une **réduction**.
 - ✓ Les deux électrodes plongent dans une **solution électrolytique**.
 - ✓ Le générateur impose le sens de circulation du courant. Dans le circuit externe, le courant circule de la borne (+) vers la borne (-) du générateur et les électrons circulent en sens inverse.
 - ✓ Les couples oxydant/réducteur peuvent être identiques ou différents. Ils peuvent impliquer ou non les électrodes.
- Lors d'une électrolyse, la **quantité d'électricité Q échangée** est liée à l'intensité du courant I et à la durée de l'électrolyse Δt . Elle est également liée à la **quantité de matière d'électrons échangée** et donc aux **variations des quantités de matière de produits et réactifs**.

$$Q = I \times \Delta t = n(e^-)_{\text{échangée}} \times F$$

Avec : Q en coulomb (C) ; I en ampère (A) ; Δt en seconde (s)

- Un **accumulateur** possède deux modes de fonctionnement. C'est un **convertisseur d'énergie**.
 - ✓ Lors de sa charge, il fonctionne comme une électrolyse. La transformation qui se produit est alors **forcée** du fait d'un **apport d'énergie externe**. Il y a conversion **d'énergie électrique en énergie chimique** et stockage.
 - ✓ Lors de sa décharge, il fonctionne comme une pile. La transformation qui se produit est alors **spontanée** Il y a conversion **d'énergie chimique en énergie électrique**.

Nous allons aborder une série d'exercices afin de vérifier vos connaissances. Les exercices sont classés par ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se situent en fin de manuel.

EXERCICE

17

Pour chacune des questions suivantes, repérez la seule proposition fausse.

- Lors d'une électrolyse :
 - Il se produit une transformation chimique forcée.
 - Le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre.
 - Il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique.
 - La cathode est l'électrode siège d'une réduction.
- Parmi les éléments constituant un montage d'électrolyse, on peut citer :
 - Deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique.
 - Deux demi-piles reliées par un pont salin.
 - Une anode reliée à la borne positive du générateur et une cathode reliée à la borne négative du générateur.
 - Un circuit externe permettant un apport d'énergie.
- A propos des accumulateurs :
 - Il s'y produit une transformation forcée lors de leur charge.
 - Il s'y produit une transformation spontanée lors de leur décharge.
 - Le nombre de charges et de décharges est limité.
 - Les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la transformation qui s'y produit dépend du mode de fonctionnement (charge ou décharge).

EXERCICE

18

Tout comme l'espèce humaine, les organismes chlorophylliens inspirent du dioxygène et rejettent du dioxyde de carbone. Il s'agit d'une réaction d'oxydation des glucides par le dioxygène de l'air. On s'intéresse ici à l'exemple du glucose. La transformation chimique qui se produit est spontanée et met en jeu les couples oxydant/réducteur suivants : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $CO_{2(g)}/C_6H_{12}O_{6(aq)}$.

- Ecrivez les demi-équations et l'équation de la transformation qui se produit lors de la respiration.

.....

.....

.....

- Ecrivez l'équation de la transformation qui se produit lors de la photosynthèse. Cette transformation est-elle spontanée ?

.....

.....

.....

- Pour que la photosynthèse se produise, quelle condition est nécessaire ? Expliquez comment cette condition est remplie dans la nature.

.....

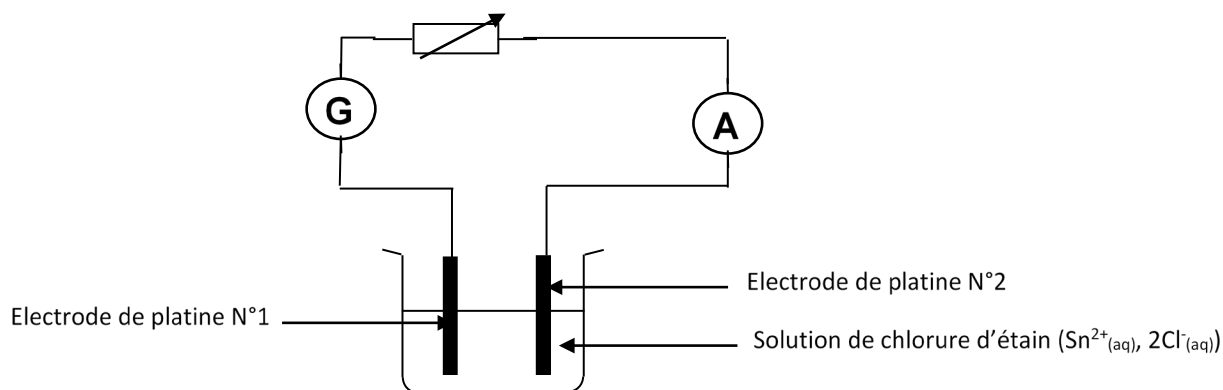
.....

.....

A 20°C, on réalise le montage d'électrolyse ci-contre dans le but de déposer de l'étain $\text{Sn}_{(s)}$ sur l'électrode de platine N°2. A l'électrode de platine N°1, on observe un dégagement de dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$. On règle l'intensité du courant à l'aide d'une résistance variable à une valeur de 1,5 A. L'électrolyseur fonctionne pendant 30 minutes.

Données :

- Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$; $\text{Sn}^{2+}_{(aq)}/\text{Sn}_{(s)}$
- Masse molaire de l'étain (Sn) : $M = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Volume molaire d'un gaz à 20°C : $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Faraday $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$



1- Ecrivez les équations des réactions qui se produisent aux électrodes.

.....

.....

.....

.....

2- Placez sur le schéma les bornes (+) et (-) du générateur et associer à chaque électrode le terme anode ou cathode.

.....

.....

.....

.....

3- Dessinez sur le schéma le sens de circulation du courant et des électrons.

4- Dessinez sur le schéma le sens de circulation des ions dans la solution.

5- Ecrivez l'équation associée à la transformation qui se produit lors de l'électrolyse. Cette transformation est-elle spontanée ou forcée ?

.....

.....

6- Calculez la quantité d'électricité qui a circulé pendant la durée de l'expérience.

7- Calculez la masse d'étain qui s'est déposée sur l'électrode platine N°2.

8- Calculez le volume de dichlore qui s'est dégagé à l'électrode N°1.

EXERCICE

20

La fabrication de cuivre à partir de son minerai aboutit à un cuivre pur à 99%. Pour augmenter sa pureté à un taux de 99,99%, on utilise un procédé d'électrolyse dit « à anode soluble ».

Pour cela, on plonge dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$), une électrode de cuivre pure et une électrode de cuivre à purifier de masse $m = 40,44 \text{ g}$. Le seul couple oxydant/réducteur mis en jeu dans ce processus est : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$. On règle l'intensité du courant à une valeur de $0,50 \text{ A}$. On observe un dépôt de cuivre sur l'électrode de cuivre pure.

Données : masse molaire du cuivre $M(\text{Cu}_{(\text{s})}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Faraday $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

1- Ecrivez les demi-équations de réaction qui se produisent aux électrodes (en précisant le nom de l'électrode).

2- Exprimez la quantité d'électricité qui circule dans l'électrolyseur en fonction de la masse de cuivre déposée.

3- Quelle durée d'électrolyse, en minutes, est nécessaire pour déposer 200 mg de cuivre sur l'électrode de cuivre pure ? Quelle sera alors la masse de l'électrode de cuivre à purifier ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

4- Expliquez le nom du procédé « électrolyse à anode soluble ».

.....

.....

.....

EXERCICE

21

L'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ est extraite d'un minerai : la bauxite. On transforme l'alumine en aluminium à l'aide de l'électrolyse d'un mélange fondu. Ce mélange fondu est obtenu par dissolution de l'alumine selon l'équation chimique suivante : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{O}^{2-}_{(\text{aq})}$. On utilise une anode et une cathode inerte en carbone pur. Les couples mis en jeu lors de l'électrolyse sont : $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}(\text{s})$; $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{O}^{2-}_{(\text{aq})}$

Données :

- Masse molaire de l'aluminium (Al) : $M = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Faraday $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

1- Ecrivez les demi-équations de réaction qui se produisent à l'anode et à la cathode.

.....

.....

.....

.....

2- En déduire l'équation de la transformation globale.

.....

.....

.....

3- On cherche la durée nécessaire Δt pour préparer, par électrolyse, une masse m d'aluminium, l'intensité du courant I étant constante.

a- On appelle n_1 la quantité de matière initiale d'ions Al^{3+} obtenue après dissolution de l'alumine, n_2 la quantité de matière initiale de O^{2-} . Complétez le tableau d'avancement ci-dessous (avec des expressions littérales).

	Réaction					
	Avancement	Quantités de matière (mol)				Quantité d'électrons échangée (en mol)
État initial	0	n_1	n_2	0	0	0
État intermédiaire	x					
État final	x_f					

b- En déduire l'expression de $n(e^-)_{\text{échangée}}$, la quantité de matière d'électrons nécessaire à la production d'une masse m d'aluminium, en fonction de m .

.....

.....

.....

c- Donnez l'expression littérale de la quantité d'électricité Q consommée par l'électrolyseur jusqu'à son état final en fonction de l'avancement x_f .

.....

.....

.....

d- La masse m d'aluminium fabriquée est $m = 1200 \text{ kg}$ et l'intensité du courant I de $1,0 \cdot 10^5 \text{ A}$. Calculez l'avancement final x_f de l'électrolyse puis déduisez l'ordre de grandeur en heures de la durée de l'électrolyse.

.....

.....

.....

EXERCICE

22

On étudie la charge et la décharge d'un accumulateur nickel-cadmium. Ces accumulateurs étaient présents dans les premières versions des téléphones portables. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans le fonctionnement sont : $\text{NiO}(\text{OH})_{(s)}/\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Cd}_{(s)}$. Les électrodes correspondent aux réducteurs de ces couples. Initialement, l'accumulateur est totalement déchargé. On réalise une charge avec un courant d'intensité I constante pendant 4,0 heures. On observe alors la formation de 8,4 g de cadmium $\text{Cd}_{(s)}$.

Même si l'électrolyte est une solution gélifiée de potasse ($\text{K}^+_{(aq)}$, $\text{OH}^-_{(aq)}$) basique, on équilibrera les demi-équations avec des ions $\text{H}^+_{(aq)}$ par souci de simplification. Cela n'aura aucun impact sur les résultats obtenus.

Données : masse molaire du cadmium = $M(\text{Cd}) = 112,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = \text{Faraday} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

I- Etude de la charge

1- Ecrivez les demi-équations de réaction aux électrodes. Pour chacune d’entre elles, précisez s’il s’agit de l’électrode positive ou négative.

.....

.....

.....

.....

2- Ecrivez l’équation de la transformation qui se produit lors de la charge.

.....

.....

.....

.....

3- La transformation observée lors de la charge est-elle forcée ou spontanée ?

.....

.....

4- Calculez l’intensité du courant qui circule dans le circuit de charge.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

5- Calculez la quantité d’électricité emmagasinée dans l’accumulateur.

.....

.....

II- Etude de la décharge

1- Ecrivez l’équation de la transformation qui se produit lors de la décharge.

.....

.....

2- La transformation observée lors de la décharge est-elle forcée ou spontanée ?

3- Donnez l'écriture symbolique de l'accumulateur lors de la décharge.

4- On branche cet accumulateur pour faire fonctionner un appareil qui nécessite une intensité de 5,0 A. Compte tenu de la quantité d'électricité emmagasinée calculée à la question 1.5, combien de temps (en minutes) l'appareil peut-il fonctionner ?

EXERCICE

23

D'après baccalauréat 2006, Asie

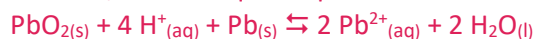
La batterie de démarrage d'une automobile est constituée par l'association, en série, de plusieurs éléments d'accumulateurs au plomb.

Un élément d'accumulateur comprend deux électrodes : l'une est en plomb métal $\text{Pb}_{(s)}$, l'autre est recouverte de dioxyde de plomb $\text{PbO}_{2(s)}$. Elles sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Les deux couples oxydant/réducteur impliqués dans le fonctionnement de cet accumulateur sont : $\text{PbO}_{2(s)} / \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Pb}^{2+}_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)}$.

1- Lors de la décharge, l'accumulateur joue le rôle de générateur. L'oxydant $\text{PbO}_{2(s)}$ et le réducteur $\text{Pb}_{(s)}$ réagissent spontanément l'un sur l'autre.

En écrivant les équations aux électrodes, montrez que l'équation de la réaction s'écrit alors :



2- Identifiez l'électrode négative de ce générateur en justifiant la réponse.

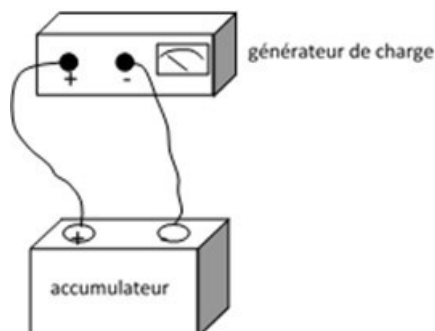
3- Le fonctionnement du démarreur nécessite un courant d'intensité 200 A. Le conducteur actionne le démarreur pendant 1,0 s.

Quelle est la masse de plomb $Pb_{(s)}$ consommée ?

Données : masse molaire atomique du plomb: $207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 1 faraday (1 F) = $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; charge électrique élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Réaction		$PbO_{2(s)} + 4 H^+_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightleftharpoons 2 Pb^{2+}_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$					Quantité d'électrons échangée (en mol)
Avancement		Quantités de matière (mol)					
État initial	0	n_1	Excès	n_2	n_3	Excès	
État intermédiaire	x		Excès			Excès	
État final	x_f		Excès			Excès	

4- Lors de la charge, l'accumulateur joue le rôle d'électrolyseur. Un générateur de charge, de force électromotrice (tension à vide) supérieure à celle de l'accumulateur est branché en opposition avec celui-ci : la borne positive du générateur est reliée à l'électrode positive de l'accumulateur, la borne négative à l'électrode négative. Le sens du courant est imposé par le générateur de charge.



Écrivez l'équation de la réaction chimique se produisant lors de la charge. La transformation est-elle spontanée ou forcée ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Vous pouvez maintenant faire et envoyer le **devoir n°1**

