

Thème : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.
 Cours 14-3 : Transformations modélisées par une réaction d'oxydoréduction.
 (version professeur)

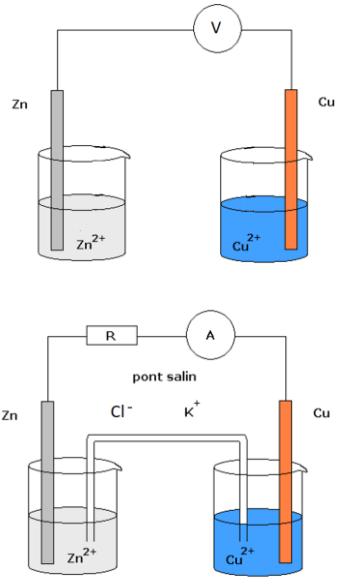
B.O. Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.

Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile. Oxydants et réducteurs usuels.

I. Vidéo introductive : <https://www.youtube.com/watch?v=u1mT3HGQ5-w> sur la pile Daniell.

Questions :

1. Quelle est l'idée géniale de Faraday ou de Daniell ?
2. Dans une pile, les réactions s'effectuent-elles dans le même compartiment ou dans des compartiments séparés ?
3. Dans le cas de figure présenté ci-contre, le voltmètre mesure-t-il une différence de potentielle (tension) ?
4. Dans le cas de figure ci-contre, observe-t-on un courant électrique ? Quel est le rôle du pont salin ?
5. Indiquer sur le schéma précédent, le sens des électrons et le sens du courant électrique.
6. Les électrons passent-ils par le pont salin ? Pourquoi ?
7. Quelle électrode grossit ? Quelle électrode est consommée ?



II. Réactions aux électrodes d'une pile Daniell.

Questions :

On a constaté que dans la pile Daniell qu'une des électrodes grossissait. Il s'effectue une réduction cathodique à la surface de cette électrode.

Ecrire la demi-équation de réduction cathodique :

On a par ailleurs observé que l'autre électrode était consommée. Il s'effectue une oxydation anodique à la surface de cette électrode.

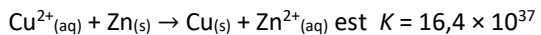
Ecrire la demi-équation de l'oxydation anodique :

En déduire l'équation bilan ayant lieu dans la pile Daniell :

III. Prévision du sens spontané de la réaction dans la pile Daniell.

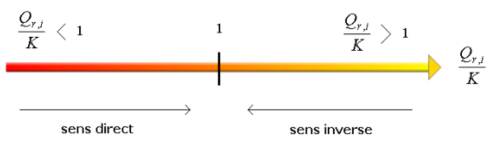
Question :

Dans des tables de données, la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction d'oxydo-réduction



En considérant que dans les conditions initiales les concentrations en ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ sont égales et en calculant $\frac{Q_{r,i}}{K}$, montrer que le sens direct (vers la droite) de cette transformation est très privilégié

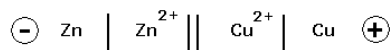
Rappel :



On a $\frac{Q_{r,i}}{K} \ll 1$ Le sens direct est donc très privilégié.

IV. Représentation formelle d'une pile.

La pile précédente a été orientée judicieusement afin d'avoir la borne négative à gauche et la borne positive à droite. La représentation formelle de la pile est :



Méthode :

- le signe moins à gauche, le signe plus à droite
- les métaux solides aux extrémités et les ions métalliques au centre
- le pont salin est représenté au centre par les deux traits verticaux (||)
- un trait vertical indique un changement de phase (solide | liquide)

V. La pile, un système hors équilibre au cours de son fonctionnement en générateur.

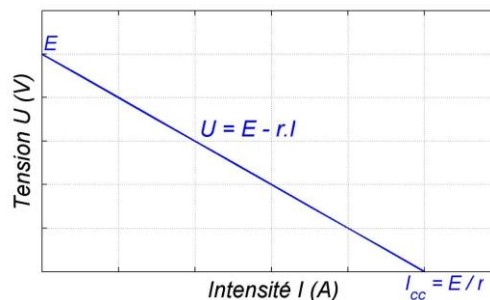
1. Force électromotrice E et résistance interne r d'une pile.

La tension délivrée par la pile dépend de plusieurs paramètres :

Elle dépend :

- de sa force électromotrice E (tension à vide) qui dépend elle-même :
 - du couple oxydant / réducteur utilisé
 - des concentrations des solutions ioniques constituant le couple
 - du temps d'utilisation
 - de sa résistance interne r

La tension aux bornes d'une pile a pour expression : $U_{PN} = E - rI$
 E est la tension à vide ($i = 0$) ou f.é.m (force électromotrice)



2. Pile en fonctionnement et pile usée.

On considère la pile dont l'équation globale est : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

Conditions initiales :

Si dans les conditions initiales, on dispose par exemple de concentrations en ions Zn^{2+} et Cu^{2+} égales.

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]$$

Alors, le quotient de réaction dans les conditions initiales est égal à $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1$

Au cours du temps :

La concentration $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente et la concentration $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue.

Alors $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ augmente et tend vers K .

La pile est usée quand :

Le système atteint son équilibre $Q_r = K$

Quand l'un des réactifs disparaît. (dans ce cas, le cuivre).

VI. Quelle est la quantité maximale qu'une pile peut débitée pendant une durée Δt ?

1. Capacité électrique en charge Q_{max}

La pile a fonctionné pendant une durée maximale Δt_{max}

La quantité d'électricité maximale débitée est $Q_{\text{max}} = I \times \Delta t_{\text{max}}$

Q_{max} est appelé capacité électrique en charge. Elle s'exprime en A.h.

2. De quoi dépend Q_{\max} ?

De la quantité (mol) d'électrons échangée n
 Du nombre d'électrons échangés est alors $n \times N_A$
 De la charge de $n \times N_A$ électron est $n \times N_A \times |e|$
 $|e|$ étant la valeur absolue de la charge élémentaire

Alors $Q_{\max} = n \times N_A \times |e|$

Remarque : on appelle Faraday le produit $N_A \times |e| = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96\,500\text{ C}$
 $1\text{ F} = 96\,500\text{ C}$

Attention : Si on utilise le Faraday qui s'exprime dans l'unité internationale (Coulomb), il faut convertir les heures en secondes (s). (1 h = 3 600 s)

Question :

Une pile alcaline de capacité de charge $Q_{\max} = 8\text{ A.h}$ se décharge complètement en 30 h. (1 F = 96 500 C)

1. Quelle intensité peut-elle débitée ?
2. Quelle quantité d'électrons ont circulé ?
3. Combien d'électrons ont circulé ?

Exercice de baccalauréat métropole 2021 Septembre

Chaque année en France, 1,3 milliard de piles sont vendues dans le commerce. Petits réservoirs d'énergie, elles constituent des objets indispensables au quotidien.

L'objectif de cet exercice est d'étudier le fonctionnement d'une pile réalisée au laboratoire et de comparer sa capacité électrique à celle d'une pile AA vendue dans le commerce, photographiée ci-contre.

Données :

masses molaires :

espèce chimique	Al	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	27,0	342,15

- couples oxydants-réducteurs : $(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s}))$ et $(\text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al}(\text{s}))$;
- charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19}\text{ C}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$;
- $1\text{ mAh} = 3,60\text{ C}$.



Photographie de piles AA de capacité 2800 mAh

Pour réaliser la pile étudiée, deux solutions aqueuses sont préparées : une de sulfate d'aluminium notée S, et une de sulfate de cuivre $(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) ; \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}))$, notée S', toutes les deux sont à la concentration en soluté apporté de $C = 0,100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le sulfate d'aluminium est un solide de formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$, disponible sous forme de poudre.

1. Rédiger le protocole expérimental précis à mettre en œuvre pour préparer 50,0 mL de la solution S à partir du sulfate d'aluminium en poudre.
2. Calculer les concentrations en quantité de matière en ions aluminium $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ et en ion sulfate $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ dans la solution S. La pile est assemblée selon le schéma de la figure 1 représenté ci-dessous :

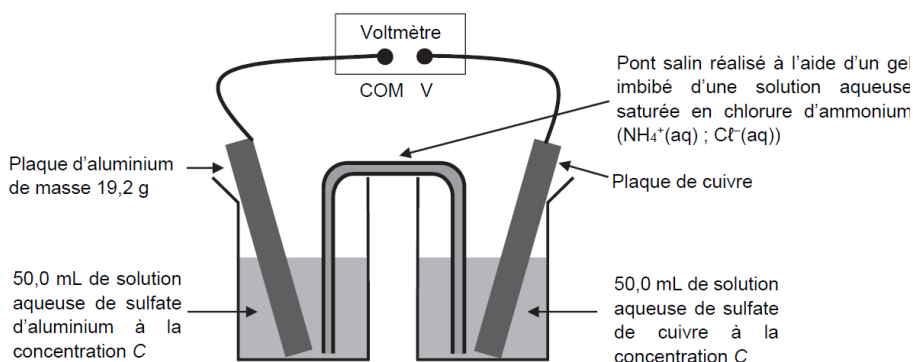


Figure 1. Schéma de la constitution de la pile

Pour déterminer la polarité de la pile ainsi constituée, un voltmètre est relié aux deux plaques métalliques. La borne COM du voltmètre est reliée à la plaque d'aluminium. Dans ces conditions, la tension mesurée aux bornes de la pile vaut $U = 0,92 \text{ V}$.

3. Déterminer le pôle positif de la pile à l'aide du montage expérimental de la figure 1. Dans la suite de l'étude, le voltmètre est retiré puis est remplacé par un conducteur ohmique de résistance R .
4. Compléter le schéma fourni **EN ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE** en y indiquant la polarité de la pile, le sens du courant électrique et le sens de circulation des porteurs de charge dans la pile et à l'extérieur de la pile lors de son fonctionnement.
5. Établir les équations modélisant les réactions aux électrodes lors du fonctionnement de la pile. En déduire que l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile s'écrit : $3 \text{ Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ Al}(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{ Cu}(\text{s}) + 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq})$

La constante d'équilibre K associée à cette réaction a pour valeur $K \approx 10^{200}$, à 25 °C .

6. Montrer que la valeur initiale du quotient de réaction du système vaut $Q_r = 40$. Conclure quant à l'évolution du système.
7. Capacité électrique de la pile.
 - 7.1. Déterminer quel est le réactif limitant.
 - 7.2. Déterminer la capacité électrique Q de la pile du laboratoire, puis la comparer aux piles commerciales de type « AA ».
8. Identifier un paramètre de la composition de la pile de laboratoire qu'il faudrait faire évoluer pour augmenter la capacité électrique de la pile, en précisant comment ce paramètre doit évoluer. Justifier.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

