

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.

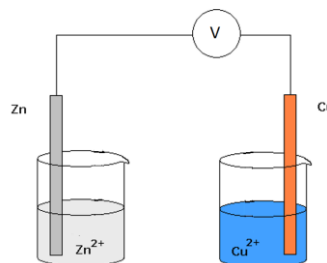
Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile. Oxydants et réducteurs usuels.

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

Questions :

- Quelle est l'idée géniale de Faraday ou de Daniell ?  
*Ne serait-ce pas possible d'effectuer une réaction d'oxydo-réduction sans que les électrons soient échangés entre atomes ou molécules. Essayer d'échanger des électrons sans que les atomes soient en contact.*
- Dans une pile, les réactions s'effectuent-elles dans le même compartiment ou dans des compartiments séparés ?  
*Dans une pile, les réactions s'effectuent dans des compartiments séparés.*
- Dans le cas de figure présenté ci-dessous, le voltmètre mesure-t-il une différence de potentielle (tension) ?

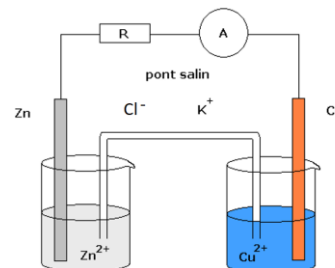
*Oui, car il y a une différence de potentiel entre les deux compartiments. Par contre il n'y a pas de passage de courant car le circuit n'est pas fermé.*



- Dans le cas de figure ci-dessous, observe-t-on un courant électrique ? Quel est le rôle du pont salin ?

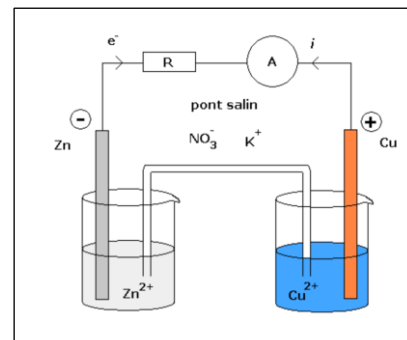
*On observe la circulation d'un courant mesuré par une intensité car le circuit est fermé.*

*Le pont salin sert à fermer le circuit grâce une migration d'ions qui viennent compenser les modifications de concentrations en d'ions dans les deux récipients. Quand les ions Zn²⁺ sont formés, il faut que ces charges positives soient compensées par l'arrivée d'ions chlorure venant du pont salin. De même, sur l'autre expérience, des ions Cu²⁺ disparaissent et ce sont les ions potassium K⁺ qui viennent compenser cette perte d'ions positifs.*



- Indiquer sur le schéma précédent, le sens des électrons et le sens du courant électrique.
- Les électrons passent-ils par le pont salin ? Pourquoi ?  
*Les électrons ne passent pas par le pont salin car il est isolant. Les électrons choisissent le chemin le plus favorable pour le déplacement, c'est à dire les fils électriques reliés aux différentes électrodes.*
- Quelle électrode grossit ? Quelle électrode est consommée ?

*Le courant arrive sur l'électrode de zinc (c'est-à-dire que les électrons partent de cette électrode), il s'agit de l'anode. Il y a oxydation anodique. L'électrode de zinc est consommée. L'électrode de cuivre est donc la cathode. Il s'effectue une réduction cathodique. Il se forme du métal cuivre. Cette électrode grossit.*



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 :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$

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 :  $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$

En déduire l'équation bilan ayant lieu dans la pile Daniell :  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

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

Question :

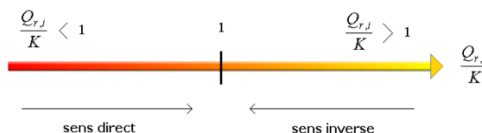
Dans des tables de données, la valeur de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction d'oxydo-réduction

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  est  $K = 16,4 \times 10^{37}$

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

Réponse : Dans les conditions initiales, on  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1$  Alors  $\frac{Q_{r,i}}{K} = \frac{1}{16,4 \times 10^{37}} = 6,1 \times 10^{-39}$

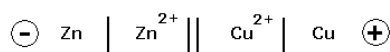
Rappel :



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.

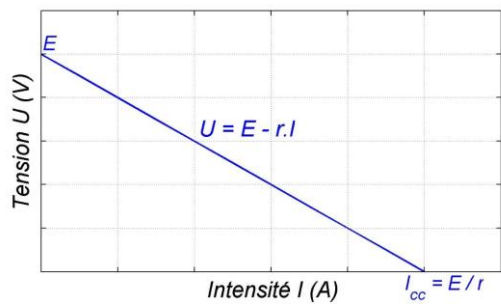
1. Force électromotrice  $E$  et résistance interne  $r$  d'une pile.

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 :  $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

Conditions initiales :

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

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

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

Au cours du temps :

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

Alors  $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$  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  $\Delta t$  ?

1. Capacité électrique en charge  $Q_{max}$

La pile a fonctionné pendant une durée maximale  $\Delta t_{max}$

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

$Q_{max}$  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

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

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 ?

Réponses :

$$1. I = \frac{Q_{\max}}{\Delta t_{\max}} = \frac{8}{30} = 0,27 \text{ A}$$

$$2. n = \frac{Q_{\max}}{F} = \frac{8 \times 3600}{96500} = 0,30 \text{ mol}$$

3. Le nombre d'électrons ayant circulé est égal à  $n \cdot N_A = 0,30 \times 6,02 \times 10^{23} = 1,81 \times 10^{23} \text{ e}^-$

**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   | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> |
| masse molaire en g·mol <sup>-1</sup> | 27,0 | 342,15  |

- couples oxydants-réducteurs : (Cu<sup>2+</sup>(aq) / Cu(s)) et (Al<sup>3+</sup>(aq) / Al(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 mAh = 3,60 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 (Cu<sup>2+</sup>(aq) ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(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 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(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 Al<sup>3+</sup>(aq) et en ion sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq) dans la solution S. La pile est assemblée selon le schéma de la figure 1 représenté ci-dessous :

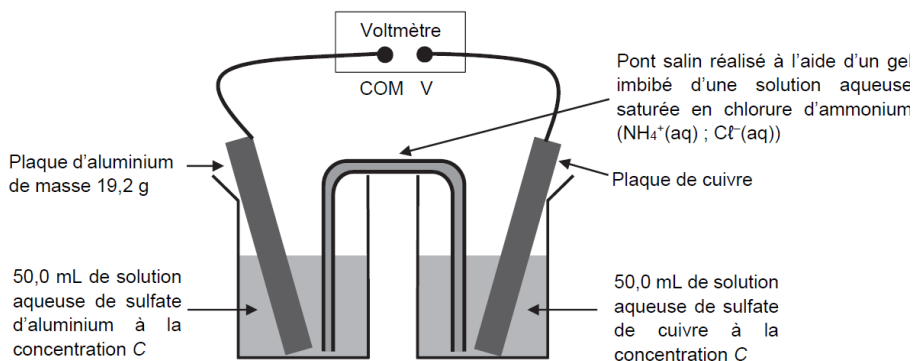


Figure 1. Schéma de la constitution de la pile

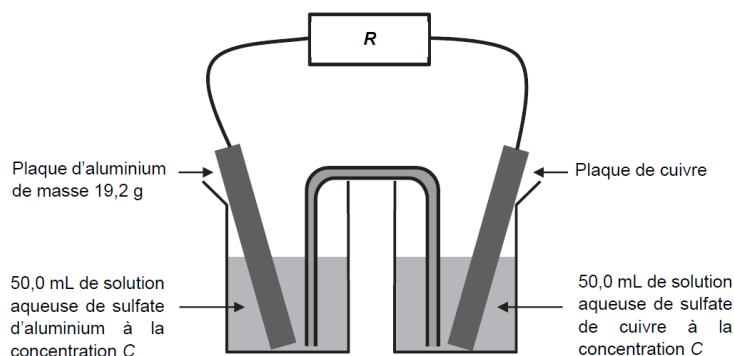
Pour déterminer la polarité de la pile ainsi constituée, un voltmètre est relié aux deux plaques métalliques. La borne COM du voltmètre est reliée à la plaque d'aluminium. Dans ces conditions, la tension mesurée aux bornes de la pile vaut  $U = 0,92 \text{ V}$ .

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**



**Réponses :**

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.

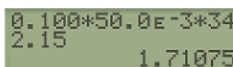
La solution S est préparée par dissolution de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3(s)$  dans l'eau.

La masse  $m$  de sulfate d'aluminium à peser pour préparer un volume  $V_{sol} = 50,0$  mL de solution S à la concentration  $C = 0,100$  mol·L<sup>-1</sup> en sulfate d'aluminium est :

$$m = C \times V_{sol} \times M$$

$$m = 0,100 \times 50,0 \times 10^{-3} \times 342,15$$

$$m = 1,71$$
 g.

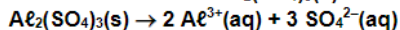


**Protocole expérimental :**

- Poser une coupelle de pesée sur une balance électronique de précision 0,01 g, puis tarer la balance ;
- Peser 1,71 g de poudre de sulfate d'aluminium ;
- Verser la poudre dans une fiole jaugée de 50,0 mL à l'aide d'un entonnoir ;
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au 2/3 du volume de fiole, boucher et agiter pour dissoudre le solide ;
- Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge : boucher et agiter pour homogénéiser la solution.

2. Calcul des concentrations.

L'équation de dissolution du sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3(s)$  dans l'eau s'écrit :



L'équation montre que 1 mole de  $Al_2(SO_4)_3(s)$  donne 2 moles d'ions  $Al^{3+}(aq)$  et 3 moles d'ions  $SO_4^{2-}(aq)$  soit :

$$\frac{n(Al_2(SO_4)_3)}{1} = \frac{n(Al^{3+})}{2} \text{ soit } \frac{C \times V_{sol}}{1} = \frac{[Al^{3+}] \times V_{sol}}{2} \text{ d'où : } [Al^{3+}] = 2 \times C = 0,200 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

$$\frac{n(Al_2(SO_4)_3)}{1} = \frac{n(SO_4^{2-})}{3} \text{ soit } \frac{C \times V_{sol}}{1} = \frac{[SO_4^{2-}] \times V_{sol}}{3} \text{ d'où : } [SO_4^{2-}] = 3 \times C = 0,300 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

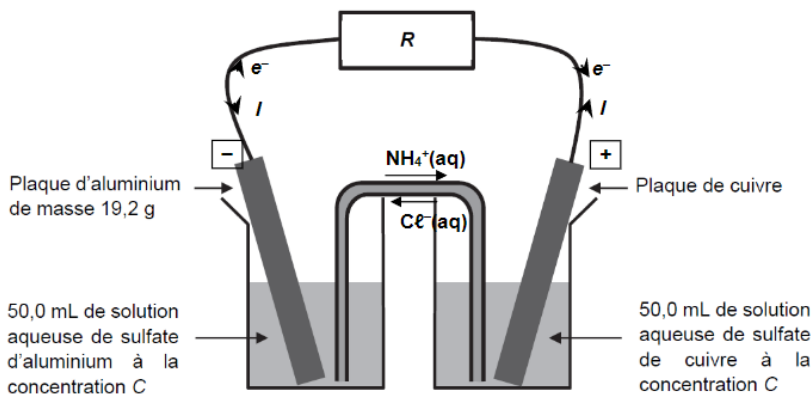
3. Détermination du pôle positif de la pile

La tension mesurée  $U = U_{Cu-Al}$  est positive donc :  $U_{Cu-Al} = V_{Cu} - V_{Al} > 0$ .

Le potentiel électrique de l'électrode de cuivre étant supérieur à celui de l'électrode d'aluminium :

- Le pôle positif de la pile est l'électrode de cuivre ;
- Le pôle négatif de la pile est l'électrode d'aluminium.

4. Compléter le schéma.



À l'extérieur de la pile et dans les électrodes, le courant électrique d'intensité  $I$  circule du pôle positif vers le pôle négatif. Les électrons  $e^-$  circulent dans le sens opposé.

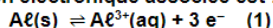
À l'intérieur de la pile, les porteurs de charge sont les ions. Dans les solutions et le pont salin :

- les anions se déplacent vers l'anode où a lieu l'oxydation, donc vers la plaque d'aluminium (leur apport de charges négatives compense l'apparition de charges positives des cations  $Al^{3+}$  formés) ;

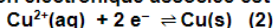
- les cations se déplacent vers la cathode où a lieu la réduction, donc vers la plaque de cuivre. (ces cations apportent des charges positives qui compensent la disparition de cations  $Cu^{2+}$ ).

5. Ecrire les équations

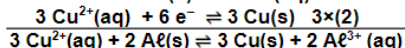
Les électrons sont libérés par l'électrode d'aluminium où a lieu une oxydation. Le couple mis en jeu étant  $Al^{3+}(aq) / Al(s)$ , la demi-équation électronique associée est :



Les électrons sont consommés sur l'électrode de cuivre où a lieu une réduction. Le couple mis en jeu étant  $Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$ , la demi-équation électronique associée est :



En combinant les deux demi-équations électronique de façon à éliminer les électrons soit  $2 \times (1) + 3 \times (2)$  il vient :



6. Montrer que  $Q_r = 40,0$

On a :  $Al_2(SO_4)_3(s) \rightarrow 2 Al^{3+}(aq) + 3 SO_4^{2-}(aq)$  donc  $[Al^{3+}]_i = 2C$   
 Et :  $Cu(SO_4)(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$  donc  $[Cu^{2+}]_i = C$

$$Q_r = \frac{\left( \frac{[Al^{3+}]_i}{c^0} \right)^2}{\left( \frac{[Cu^{2+}]_i}{c^0} \right)^3} = \frac{(2C)^2}{C^3} = \frac{4}{C} = \frac{4}{0,100} = 40,0 \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ la concentration standard.}$$

On constate que :  $Q_r \ll K$ . D'après le critère d'évolution spontanée, le système chimique évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ( $\rightarrow$ ).

7. Détermination de la capacité.

La capacité  $Q$  est la charge électrique transportée au cours de la transformation. Elle vaut :

$$Q = n(e^-) \times F = n(e^-) \times N_A \times e \quad \text{avec } n(e^-) \text{ la quantité d'électrons qui a circulé.}$$

Or  $Cu^{2+}(aq)$  est le réactif limitant et  $Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ , par conséquent :

$$\frac{n(e^-)}{2} = \frac{n_0(Cu^{2+})}{1} \quad \text{soit } n(e^-) = 2 \times n_0(Cu^{2+})$$

$$Q = 2 \times n_0(Cu^{2+}) \times N_A \times e = 2 \times C \times V_{sol} \times N_A \times e$$

$$\text{soit } Q = 2 \times 0,100 \times 50,0 \times 10^{-3} \times 6,022 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} = 965 \text{ C.}$$

```
2*0.100*50.0E-3*
6.022E23*1.602E-
19
964.7244
```

1 mAh = 3,60 C donc les piles AA ont une capacité de 2 800 mAh  
 soit  $2\,800 \times 3,6 = 10\,080 \text{ C} \approx 1,0 \times 10^4 \text{ C}$ .

Les piles AA ont une capacité beaucoup plus grande que la pile de laboratoire (environ 10 fois plus)

```
2800*3.6
10080
Ans/965
10.44559585
```

8. Identifier un paramètre pour augmenter la capacité.

Pour augmenter la capacité électrique de la pile de laboratoire, il faudrait augmenter la concentration en ions cuivre (II) dans la demi-pile au cuivre.