Thème : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.
Cours 16 : Transformations modélisée 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 :

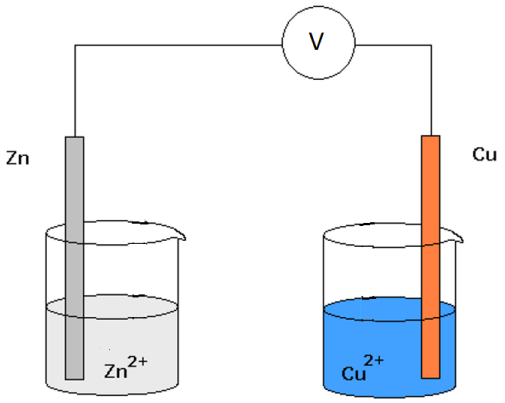
1. Quelle est l'idée géniale de Faraday ou de Daniell ?

   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.

2. Dans une pile, les réactions s'effectuent-elles dans le même compartiment ou dans des compartiments séparés ?

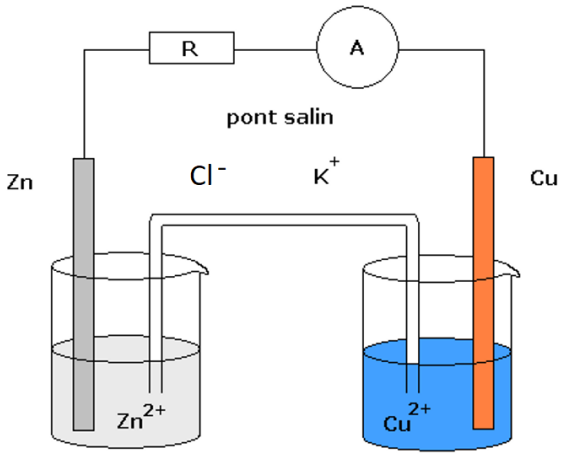
   Dans une pile, les réactions s'effectuent dans des compartiments séparées.

3. Dans le cas de figure présenté ci-dessous, le voltmètre mesure-t-il une différence de potentielle (tension) ?



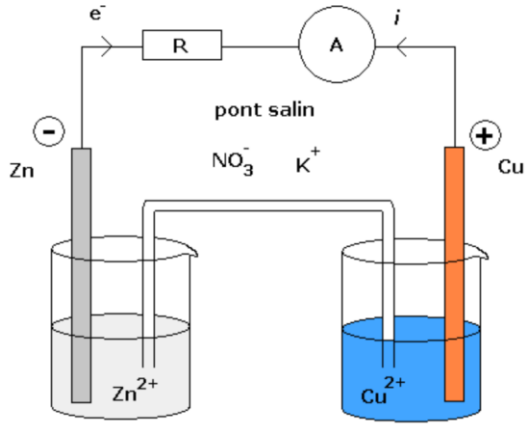
   Oui, car il y a une différence de potentiel entre les deux compartiments. Par contre il n'y a pas de passage de courant car le circuit n'est pas fermé.

4. 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 Zn^{2+} 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 Cu^{2+} disparaissent et ce sont les ions potassium K^+ qui viennent compenser cette perte d'ions positifs.

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 ?

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.

7. 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 :
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightleftarrows Cu_{(s)}$

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.
$Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^-$

En déduire l'équation bilan ayant lieu dans la pile Daniell.
$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

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

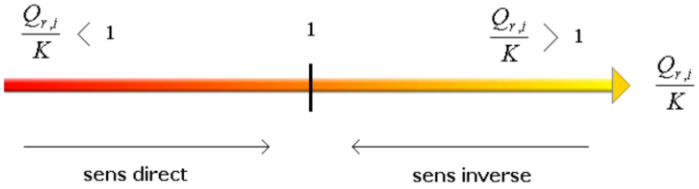
En considérant que dans les conditions initiales les concentrations en ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ et $Zn^{2+}_{(aq}$ sont égales et en calculant $\frac{Q_{r,i}}{K}$, montrer que le sens direct (vers la droite) de cette transformation est très privilégié

Réponse :

Dans les conditions initiales, on $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1$

Alors $\frac{Q_{r,i}}{K} = \frac{1}{16{,}4\times10^{37}} = 6{,}1 \times 10^{-39}$

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 :

$$\ominus \quad Zn \;\big|\; Zn^{2+} \;\|\; Cu^{2+} \;\big|\; Cu \quad \oplus$$

Méthode :

- le signe moins à gauche, le signe plus à droite
- les métaux solides aux extrémités
- 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)

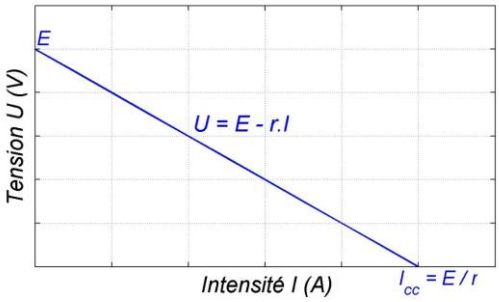
V. La pile, un système hors équilibre au cours de son fonctionnement en générateur.

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 constituants 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 $Q_{r,i} = \dfrac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1$

Au cours du temps :
La concentration $[Zn^{2+}]$ augmente et la concentration $[Cu^{2+}]$ diminue.
Alors $Q_{r,i} = \dfrac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ 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 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 $Q_{max} = I \times \Delta t_{max}$
   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	$n \times N_A \times \lvert e \rvert$

   $\lvert e \rvert$ étant la valeur absolue de la charge élémentaire

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

Remarque : on appelle Faraday le produit $N_A \times \lvert e \rvert = 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}6 \times 10^{-19} = 96\,500$ C
1 F = 96 500 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 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. $I = \dfrac{Q_{max}}{\Delta t_{max}} = \dfrac{8}{30} = 0{,}27$ A
2. $n = \dfrac{Q_{max}}{F} = \dfrac{8 \times 3600}{96500} = 0{,}30$ mol
3. Le nombre d'électrons ayant circulé est égal à $n.N_A = 0{,}30 \times 6{,}02 \times 10^{23} = 1{,}81 \times 10^{23}$ e^-

Exercice de baccalauréat : Afrique 2007
Etude d'une pile

1.La pile étudiée et son fonctionnement

On introduit dans un bécher (1) un volume V_1 = 100,0 mL d'une solution de nitrate de plomb $\left(Pb^{2+}_{(aq)} + 2NO^{-}_{3(aq)}\right)$ 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 $\left(Ag^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3(aq)}\right)$ 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:

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Pb_{(s)} = 2Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}.$$

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

1.1. Schématiser la pile que l'on peut construire avec ce matériel.

1.2. Définir et calculer le quotient de réaction initial du système mis en jeu lors de la fabrication de la pile.

1.3. Rappeler le critère d'évolution spontanée d'un système chimique.

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

2.Après une heure d'utilisation

La réaction se déroulant à l'électrode de plomb peut-être modélisée par : $Pb = Pb^{2+} + 2\ e^{-}$.

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 F = 9,65.10^4 C.mol^{-1}
Nombre d'Avogadro : N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}
Charge électrique élémentaire e = 1,6.10^{-19} C

2.1. Calculer la quantité d'électricité Q échangée pendant une heure d'utilisation.

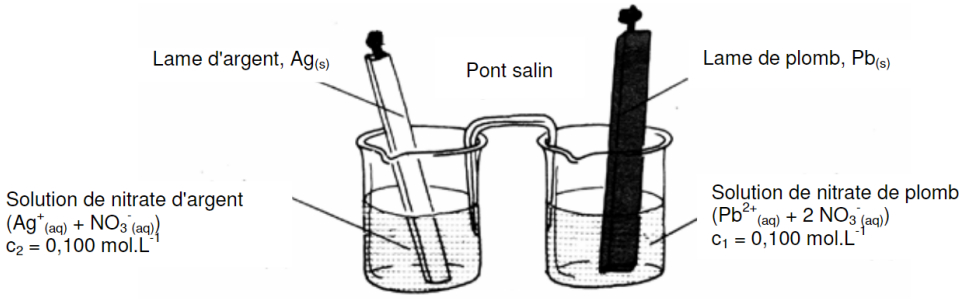
2.2. Calculer la quantité de matière d'électrons n_e échangée pendant cette durée.

2.3. Calculer la quantité de matière $n(Pb^{2+})$ d'ions $Pb^{2+}_{(aq)}$ formée pendant cette durée.

2.4. Calculer la concentration finale en ions $Pb^{2+}_{(aq)}$ notée $\left[Pb^{2+}_{(aq)}\right]_f$ dans le bécher (1).

1. La pile étudiée et son fonctionnement

1.1. Schématisation de la pile que l'on peut construire avec ce matériel :



1.2. Le fonctionnement de cette pile est décrite par la réaction : $2\ Ag^+_{(aq)} + Pb_{(s)} = 2\ Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$.

Le quotient de réaction initial est $Q_{r,i} = \dfrac{[Pb^{2+}_{(aq)}]_i}{[Ag^+_{(aq)}]_i^2}$ $\qquad Q_{r,i} = \dfrac{0,100}{(0,100)^2} = \mathbf{10,0}$

1.3. Un système évolue spontanément - dans le sens direct si $Q_{r,i} < K$
- dans le sens inverse si $Q_{r,i} > K$

Si $Q_{r,i} = K$ le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

1.4. Dans cette expérience $Q_{r,i} = 10,0 << K\ (= 6,8.10^{28})$. Le système est hors équilibre, la réaction a lieu en sens direct, les atomes de plomb libèrent des électrons qui circulent dans le circuit puis sont consommés par les cations argent. La pile débite donc un courant électrique.

2. Après une heure d'utilisation

2.1. Quantité d'électricité échangée pendant 1 h d'utilisation avec une intensité I = 65 mA :

$Q = I.\Delta t$ avec I en A et Δt en s

$Q = 65.10^{-3} \times 3600 = \mathbf{2,3.10^2\ C}$ *(valeur exacte stockée en machine)*

2.2. Quantité d'électrons échangée : $n(e^-) = \dfrac{Q}{F}$

$$n(e^-) = \frac{2,34.10^2}{9,65.10^4} = \mathbf{2,42.10^{-3}\ mol}$$

2.3. Quantité d'ion $Pb^{2+}_{(aq)}$ formée : $n(Pb^{2+})$

La demi-équation $Pb_{(s)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ montre que $n(Pb^{2+}) = \dfrac{n(e^-)}{2}$

$n(Pb^{2+})_{formée} = \dfrac{2,42.10^{-3}}{2} = \mathbf{1,21.10^{-3}\ mol}$

2.4. Concentration en ion $Pb^{2+}_{(aq)}$ dans le bécher (1) : $[Pb^{2+}]_f$

Dans le bécher la quantité d'ions Pb^{2+} est $n(Pb^{2+})_f = n(Pb^{2+})_i + n(Pb^{2+})_{formée} = c_1.V_1 + n(Pb^{2+})_{formée}$

La concentration en ions Pb^2 est $[Pb^{2+}]_f = \dfrac{c_1.V_1 + n(Pb^{2+})_{formée}}{V_1}$

$$[Pb^{2+}]_f = \frac{0,100 \times 100,0.10^{-3} + 1,21.10^{-3}}{100,0.10^{-3}} = \mathbf{1,12.10^{-1}\ mol.L^{-1}}$$

$[Pb^{2+}]_f > c_1$ la concentration de ces ions a augmenté.

Classe inversée : Oxydants et réducteurs usuels.

Extrait du B.O. (Bulletin officiel) : 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.

Préparer une fiche sur laquelle apparaitront les différentes espèces chimiques citées dans le B.O. et écrire les demi-équations d'oxydo-réduction correspondantes pour chaque espèce.
Remarque : pour les métaux, étudier les couples Pb^{2+} / Pb ; Fe^{2+} / Fe ; Cr^{3+} / Cr ; Zn^{2+} / Zn et Cu^{2+}/ Cu.

Faire la liste des éléments du bloc s de la classification périodique et justifier pourquoi ils ont des propriétés réductrices.