

# Evolution spontanée d'un système chimique

Term S

P. Tiberini

---

<b>Ch1 Evolution spontanée</b>	<b>2</b>
<b>I. Le quotient de réaction</b>	<b>2</b>
<b>II. Exemple1 acido basique</b>	<b>2</b>
<b>III. Exemple2 rédox, seuls les réactifs sont présents dans l'état initial</b>	<b>5</b>
<b>Les piles, générateur électrique</b>	<b>7</b>
<b>Réaction d'un cation métallique sur un métal</b>	<b>7</b>
<b>Réalisation d'une pile</b>	<b>7</b>
<b>fonctionnement</b>	<b>7</b>
<b>Etude quantitative</b>	<b>8</b>
<b>Les différents types de piles</b>	<b>8</b>
<b>Les accumulateurs</b>	<b>14</b>
<b>Caractéristiques électriques d'une pile</b>	<b>11</b>
<b>Electrolyse, transformation forcée</b>	<b>12</b>
<b>Electrolyse d'une solution de Bromure de cuivre</b>	<b>12</b>
<b>Electrolyse de l'eau</b>	<b>12</b>
<b>Electrolyse d'une solution de chlorure d'étain</b>	<b>14</b>
<b>Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre</b>	<b>14</b>
<b>Inverser le sens d'une transformation avec un accumulateur (TP ?)</b>	<b>14</b>

# Ch I Evolution spontanée

## I. Le quotient de réaction

Le quotient de réaction peut-être calculé à n'importe quel instant de la réaction. A l'instant initial, les concentrations représentent les concentrations de réactifs introduits ; le quotient de la réaction est  $Q_{r,i}$  à l'état final elles représentent les concentrations effectives, le quotient est  $Q_{r,éq}$ .

La constante d'équilibre,  $K$ , est la limite du quotient de réaction lorsque la réaction a atteint son équilibre.

Le système va évoluer de façon que  $Q_{r,i}$  tende vers  $K$ .

Conclusion, la connaissance de  $Q_{r,i}$  et de  $K$  permettent de prévoir le sens d'évolution du système

## II. Exemple 1 acido basique

### Choix de la transformation

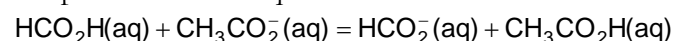
Il faut une transformation suffisamment rapide pour que l'état d'équilibre du système soit atteint quasi instantanément, d'où le choix des réactions acido-basiques.

La manipulation proposée met en jeu des solutions dans lesquelles interviennent deux couples acide/base pour lesquels les  $pK_A$  sont donnés :

Couple 1 :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$        $pK_{A1} = 4,8$        $K_{A1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Couple 2 :  $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$        $pK_{A2} = 3,8$        $K_{A2} = 1,8 \cdot 10^{-4}$

On peut écrire une équation de la réaction acido-basique susceptible de se produire entre ces deux couples :



Cette écriture ne préjuge pas du sens dans lequel a lieu la transformation.

Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre  $K = K_{A2} / K_{A1} = 10$

### Expériences

#### Matériel et produits

Bechers de 100 mL

Pipettes de 1, 5, 10 et 20 mL

pH-mètre, électrodes et solutions tampons pour l'étalonnage

Solutions d'acide acétique (acide éthanoïque), d'acide formique (acide méthanoïque), d'acétate de sodium (éthanoate de sodium) et de formiate de sodium (méthanoate de sodium) à la même concentration molaire,  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### Expériences

Préparer les mélanges décrits dans le tableau ci-dessous ; les repérer.

Homogénéiser. Mesurer la valeur du pH de chaque solution.

Mélange	1	2
$V_1$ (acide éthanoïque)	10	20
$V_2$ (éthanoate de sodium)	10	1
$V_3$ (acide formique)	10	5
$V_4$ (formiate de sodium)	10	10

Les volumes sont exprimés en mL

*Première étape : calcul du quotient de réaction dans l'état initial du système après mélange fictif « avant » réaction*

### Etat initial du système

Calculer directement  $Q_{r,i}$  à partir des concentrations molaires initiales apportées des différentes espèces introduites<sup>1</sup>.

Le quotient de réaction dans l'état initial du système s'écrit :

$$Q_{r,i} = \frac{\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_i}{V} \cdot \frac{n(\text{HCO}_2^-)_i}{V}}{\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_i}{V} \cdot \frac{n(\text{HCO}_2\text{H})_i}{V}} \quad \text{avec } V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

Cette expression peut se simplifier par  $V$ .

Par ailleurs, on peut écrire :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_i = c \cdot V_1$$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_i = c \cdot V_2$$

$$n(\text{HCO}_2\text{H})_i = c \cdot V_3$$

$$n(\text{HCO}_2^-)_i = c \cdot V_4$$

La valeur de  $Q_{r,i}$  pour chacun des deux mélanges figure dans le tableau ci-dessous :

Mélange	1	2
$Q_{r,i}$ (calculé)	1	40

**Deuxième étape : Sachant que, quel que soit l'état initial d'un système,  $Q_r$  tend vers  $K$ , prévoir l'évolution du système ; le vérifier par une mesure du pH du mélange considéré**

### Mélange 1

a) Prédiction du sens d'évolution du système

$Q_{r,i}$  est plus petit que  $K$  ( $1 < 10$ ) ; le quotient de réaction va donc croître au cours de la transformation, puisque  $Q_r$  tend vers  $K$ . On prévoit donc que le système évolue dans le sens direct (de gauche à droite).

Ainsi, les concentrations molaires des espèces vont évoluer au cours de la transformation de manière à provoquer l'accroissement du quotient de réaction  $Q_r$ . Compte-tenu de l'équation proposée, il y a lieu de prévoir :

- un accroissement des concentrations molaires :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$  et  $[\text{HCO}_2^-]$
- une diminution des concentrations molaires :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$  et  $[\text{HCO}_2\text{H}]$ ,

ce qui peut se dire aussi :

- le rapport  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$  doit décroître
- le rapport  $[\text{HCO}_2^-] / [\text{HCOOH}]$  doit croître.

b) Vérification expérimentale du sens d'évolution par la mesure du pH

La mesure du pH du mélange 1 donne  $\text{pH}_1 = 4,2$

Etat initial	Etat d'équilibre
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = \frac{c \cdot V_2}{c \cdot V_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{10}{10}$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-4,2}}$
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = 1$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} \approx 0,3$

<sup>1</sup> Il reviendrait au même d'introduire simultanément les espèces pures dans l'eau.

Ainsi le rapport  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$  a diminué  
 donc  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$  a augmenté et  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$  a diminué.  
 Le système a évolué dans le sens direct conformément aux prévisions.

La démonstration peut aussi se faire en prenant le couple  $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{HCO}_2^-(\text{aq})$ .

## Mélange 2

a) Préviation du sens d'évolution du système

$Q_{r,i}$  est plus grand que  $K$  ( $40 > 10$ ) ; le quotient de réaction va donc décroître au cours de la transformation, puisque  $Q_r$  tend vers  $K$ . On prévoit donc que le système évolue dans le sens inverse (de droite à gauche).

Les concentrations des espèces vont évoluer au cours de la transformation de manière à provoquer la diminution de  $Q_r$ .

Compte-tenu de l'équation proposée, il y a lieu de prévoir :

- une diminution des concentrations molaires :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$  et  $[\text{HCO}_2^-]$
- une augmentation des concentrations molaires :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$  et  $[\text{HCO}_2\text{H}]$

ce qui peut se dire aussi :

- le rapport  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$  doit croître
- le rapport  $[\text{HCO}_2^-] / [\text{HCOOH}]$  doit décroître.

b) Vérification expérimentale du sens d'évolution par la mesure du pH

La mesure du pH du mélange 2 donne  $\text{pH}_2 = 3,7$

Etat initial	Etat d'équilibre
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = \frac{c \cdot V_2}{c \cdot V_1} = \frac{V_2}{V_1} = 20$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3,7}}$
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = 0,05$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} \approx 0,09$

Ce rapport a donc bien augmenté, le système a évolué dans le sens prévu.

## Remarque concernant l'écriture de l'équation de réaction associée à la transformation

Lorsque toutes les espèces chimiques sont engagées dans une transformation, il est conseillé d'écrire l'équation de la réaction associée à cette transformation de telle sorte que l'écriture, qui se fait de gauche à droite, corresponde au sens d'évolution spontanée de la transformation (lorsqu'on l'aura déterminé). Dans le cas contraire, l'avancement dans l'état d'équilibre, dans l'éventualité d'un calcul, prendrait une valeur négative.

## Note

Les essais ont été effectués avec de l'eau distillée, de l'eau permutée et de l'eau de Volvic®. Dans les mélanges proposés (qui sont des mélanges tampon !) les valeurs mesurées pour chaque mélange sont très proches dans les trois cas.

## Commentaires

- Pour vérifier le critère d'évolution et donc montrer que  $Q_r$  tend vers  $K$ , il faut que le système puisse évoluer dans un sens et dans l'autre ; il faut donc que toutes les espèces intervenant dans la transformation soient présentes dans l'état initial et que la transformation puisse donner lieu à une observation dans les deux sens ; en conséquence, la constante d'équilibre de la réaction considérée dans l'expérience ne doit être ni trop grande, ni trop petite.

- Dans cette activité le critère d'évolution a été vérifié dans le cas où toutes les espèces chimiques du système sont présentes. Il n'en reste pas moins que le critère s'applique à tous les types de réaction, que ce soit en présence de toutes les espèces chimiques (réactifs et produits) ou en présence des réactifs seuls).

### III. Exemple2 rédox, seuls les réactifs sont présents dans l'état initial

#### Expériences et exploitation

##### Première expérience et exploitation

- ✓ Soit une solution d'ions cuivre(II) dans laquelle on met de la poudre de zinc (par exemple 100 mL d'une solution de concentration molaire  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et environ 3 g de poudre de zinc). Agiter. Observer.
- ✓ L'équation envisageable de la réaction s'écrit :  

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \quad (1)$$

Constante d'équilibre associée à cette réaction :  $K_1 = 1.10^{37}$

Dans l'état initial, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} \quad \text{Or : } [\text{Zn}^{2+}]_i = 0 \quad \text{Donc : } Q_{r,i} = 0$$

Puisque  $Q_{r,i} < K$ ; le système évolue dans le sens direct. On observe bien un dépôt de cuivre et une décoloration de la solution due à la disparition d'ions cuivre(II).

Mais jusqu'à quelle valeur de l'avancement final le système évolue-t-il ?

Peut-on considérer la transformation comme totale ?

- ✓ Il est possible de calculer l'avancement :

	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{Zn}(\text{s})$	=	$\text{Cu}(\text{s})$	+	
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$2.10^{-2}$		$\approx 5.10^{-2}$		0		0
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$2.10^{-2} - x_{\text{éq}}$		/		/		$x_{\text{éq}}$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{\frac{x_{\text{éq.}}}{V}}{2.10^{-2} - x_{\text{éq.}}} = \frac{x_{\text{éq.}}}{2.10^{-2} - x_{\text{éq.}}} = K = 1.10^{37} \quad \text{avec } V : \text{ volume de la solution}$$

$$\text{d'où : } x_{\text{éq.}} = \frac{2.10^{35}}{1+10^{37}} \approx 2.10^{-2}$$

$$\text{aussi : } x_{\text{éq.}} \approx x_{\text{max}} \quad \tau = \frac{x_{\text{éq.}}}{x_{\text{max}}} \approx 1 \quad [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq.}} \approx 0$$

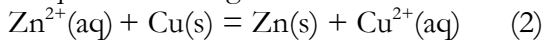
- ✓ Conclusion

La constante d'équilibre est grande. L'avancement à l'équilibre est très proche de l'avancement maximal. Le taux d'avancement est proche de 1. La disparition des ions cuivre(II) est quasiment totale. La transformation est considérée comme totale.

## Deuxième expérience

✓ Soit une solution d'ions zinc(II) dans laquelle on met de la poudre de cuivre (par exemple 100 mL d'une solution de concentration molaire  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et environ 3 g de poudre de cuivre). Agiter. Observer.

✓ L'équation envisageable de la réaction s'écrit :



Constante d'équilibre associée à cette réaction :  $K_2 = 1.10^{-37}$  avec :  $K_2 = \frac{1}{K_1}$

Dans l'état initial, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Zn}^{2+}]_i} \quad \text{Or :} \quad [\text{Cu}^{2+}]_i = 0 \quad \text{Donc :} \quad Q_{r,i} = 0$$

Puisque  $Q_{r,i} < K$  ; le système évolue dans le sens direct. De fait, il n'y a pas de manifestation visible, on observe « rien », pas de coloration en bleu de la solution.

✓ Il est possible de calculer simplement la concentration molaire en ions  $\text{Cu}^{2+}$  à l'aide de l'avancement :

	Cu(s) + Zn(s)	+	Zn <sup>2+</sup> (aq)	=	Cu <sup>2+</sup> (aq)	+	
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	❖		$2.10^{-2}$		0		0
Quantité de matière dans l'état final (mol)	❖		$2.10^{-2} - x_{\text{éq.}}$		$x_{\text{éq.}}$		$x_{\text{éq.}}$

❖ beaucoup

$$Q_{r,\text{éq.}} = \frac{\frac{x_{\text{éq.}}}{V}}{2.10^{-2} - x_{\text{éq.}}} = \frac{x_{\text{éq.}}}{2.10^{-2} - x_{\text{éq.}}} = K = 1.10^{-37}$$

$$\text{d'où : } x_{\text{éq.}} = \frac{2.10^{-39}}{1 + 10^{-37}} \approx 2.10^{-39} \quad x_{\text{éq.}} \approx 0 \quad \tau \approx 0$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq.}} = \frac{x_{\text{éq.}}}{V} = 10^{-38} \text{ mol.L}^{-1}$$

✓ Conclusion

L'avancement est très petit voisin de 0 ; le taux d'avancement également.

Il suffit de très peu d'ions cuivre(II) formés pour que le système ait atteint son état d'équilibre.

De fait, on n'observe ni un dépôt de zinc, ni une coloration en bleu de la solution.

## Cas des systèmes hétérogènes

Signalons que dans le cas des systèmes hétérogènes, l'état d'équilibre n'est pas toujours atteint (par exemple lors de la réalisation en Première S de solution de chlorure de sodium par dissolution de chlorure de sodium dans l'eau). Le cas des systèmes hétérogènes n'est pas à développer avec les élèves.

# les piles. générateur électrique

## Réaction d'un cation métallique sur un métal

### Etude expérimentale

plaque de zinc dans une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  et lame de cuivre dans une solution de sulfate de zinc.

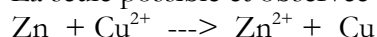
Observation du dépôt de cuivre

Recherche des ions cuivre avec de l'ammoniaque

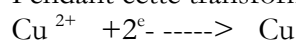
Seul le cuivre peut se déposer; la réaction entre le cuivre et le zinc ne se fait spontanément que dans un sens.

### Equation

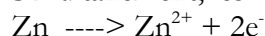
La seule possible et observée est celle des ions Cuivre déposés sur le Cuivre.



Pendant cette transformation, le cuivre a perdu 2 e<sup>-</sup> :



Simultanément, les ions zinc ont gagné 2 e<sup>-</sup>:



## Réalisation d'une pile

### Constitution

Schéma expérimental et écriture schématique de la pile :



Rôle du pont salin.

### Force électromotrice de la pile cuivre zinc

Il existe une fem aux bornes de notre pile qui est de l'ordre de 1,1V.

Cette fem dépend des métaux utilisés et des concentrations des solutions.

Il existe toujours une fem entre deux métaux différents baignant dans leur solution ou dans une solution ionique quelconque (clous plantés dans une tranche de citron !)

## fonctionnement

### transport de charge

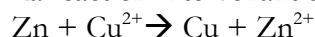
pendant que la pile débite, les électrons sortent par la borne + et rentrent par la borne - ; le courant fait l'inverse.

L'anode, signe et définition.

Pendant le fonctionnement de la pile les réactions spontanées précédentes se produisent.

### Sens d'évolution spontanée de la pile

La réaction intervenant dans la pile est :



Pour des solutions toutes deux M/10, la constante d'équilibre de cette réaction est  $K=1.9 \cdot 10^{37}$ .

Le quotient de réaction initial est :

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

La pile neuve est hors équilibre et elle va évoluer jusqu'à ce que  $Q_{r,i}$  soit égal à la constante d'équilibre

Lorsque la pile sera usée, elle sera en équilibre et le système n'évoluera plus ; on aura alors  $Q_{r,eq} = K = 1.9 \cdot 10^{37}$ .

# Etude quantitative

## Bilan de matière

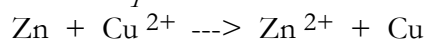
### Présentation

Notre pile est constituée d'une lame de 1g de zinc plongé dans 100mL de sulfate de zinc M/10 et d'une lame de 1g de cuivre plongeant dans 100mL de solution de sulfate de cuivre.

Pendant que la pile débite le cuivre se dépose et le zinc passe en solution

### Avancement

*Equation*



*Tableau d'avancement*

Etat	Avancement	$\text{Cu}^{2+}$	Zn	Cu	$\text{Zn}^{2+}$
Initial	0	$10^{-2}$ mol	$1.52 \cdot 10^{-2}$ mol	$1.57 \cdot 10^{-2}$ mol	$10^{-2}$ mol
Qque	X	$10^{-2} - x$	$1.52 \cdot 10^{-2} - x$	x	x
Final		0	$0.52 \cdot 10^{-2}$ mol	$2.57 \cdot 10^{-2}$ mol	$2 \cdot 10^{-2}$ mol

Dans notre exemple, c'est la solution de sulfate de cuivre qui est le réactif limitant. La pile sera usée, à l'équilibre lorsque les ions  $\text{Cu}^{2+}$  auront disparus et se seront déposés sur la lame de cuivre.

## Transport de charge

Pendant l'usure de la pile

$10^{-2}$  mole de cuivre s'est déposée ;  $2 \cdot 10^{-2}$  mol d'électrons est passée dans le circuit et a constitué un courant électrique.

*Charge échangée*

$$n_{\text{e}^-} = 2 \quad n_{\text{Zn}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$Q = e N \quad n_{\text{e}^-} = 1,92 \cdot 10^3 \text{ C}$$

**Le faraday, symbole F est la charge correspondant à une mole d'électrons:**

$$1F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$Q = 2 \cdot 10^{-2} F$$

En imaginant que cette pile ait fonctionné avec un courant constant de 10mA en moyenne, cette pile aurait duré :

$$\Delta t = Q/I = 1.92 \cdot 10^5 \text{ s} = 53 \text{ heures}$$

Le calcul de l'intensité du courant qui a pu passer demande d'utiliser le facteur temps.

## Les différents types de piles ?

### 1. Constitution générale

Un générateur électrochimique comporte toujours deux conducteurs, appelés électrodes plongeant dans une solution d'électrolyte.

Quel que soit le type de générateur, la solution d'électrolyte est corrosive: le démontage d'une pile ou d'un accu peut être dangereux.

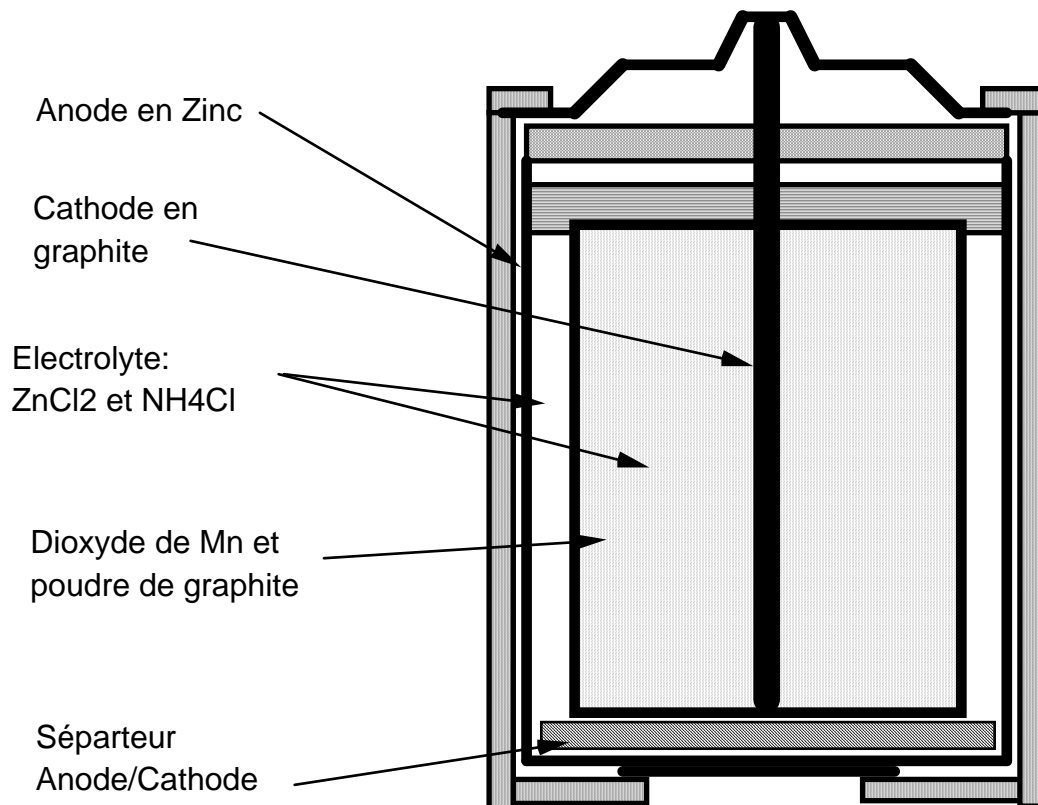
Certaines piles contiennent des métaux lourds comme Pb ou Hg qui sont toxiques.

### 2. Les piles salines

Les piles salines ou Leclanché ont une anode en Zinc et la cathode en graphite est entourée de dioxyde de Manganèse,  $\text{MnO}_2$ . L'électrolyte est composé de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium.



Zn en poudre



Les couples rédox mis en jeu sont:

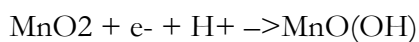
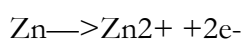
$Zn^{2+}/Zn$   $E = -0,76V$  et  $MnO_2/MnO(OH)$   $E = 1,77V$

La tension à vide de la pile est donc:  $e = 1,77V$  dans les conditions standards (concentrations molaires) mais dans les conditions de la pile elle est  $e = 1,5V$

Constitution

Anode  $-Zn/Zn^{2+} // NH_4Cl$  (électrolyte) // (paroi poreuse)  $MnO_2$  (électrolyte) / graphite / + Cathode

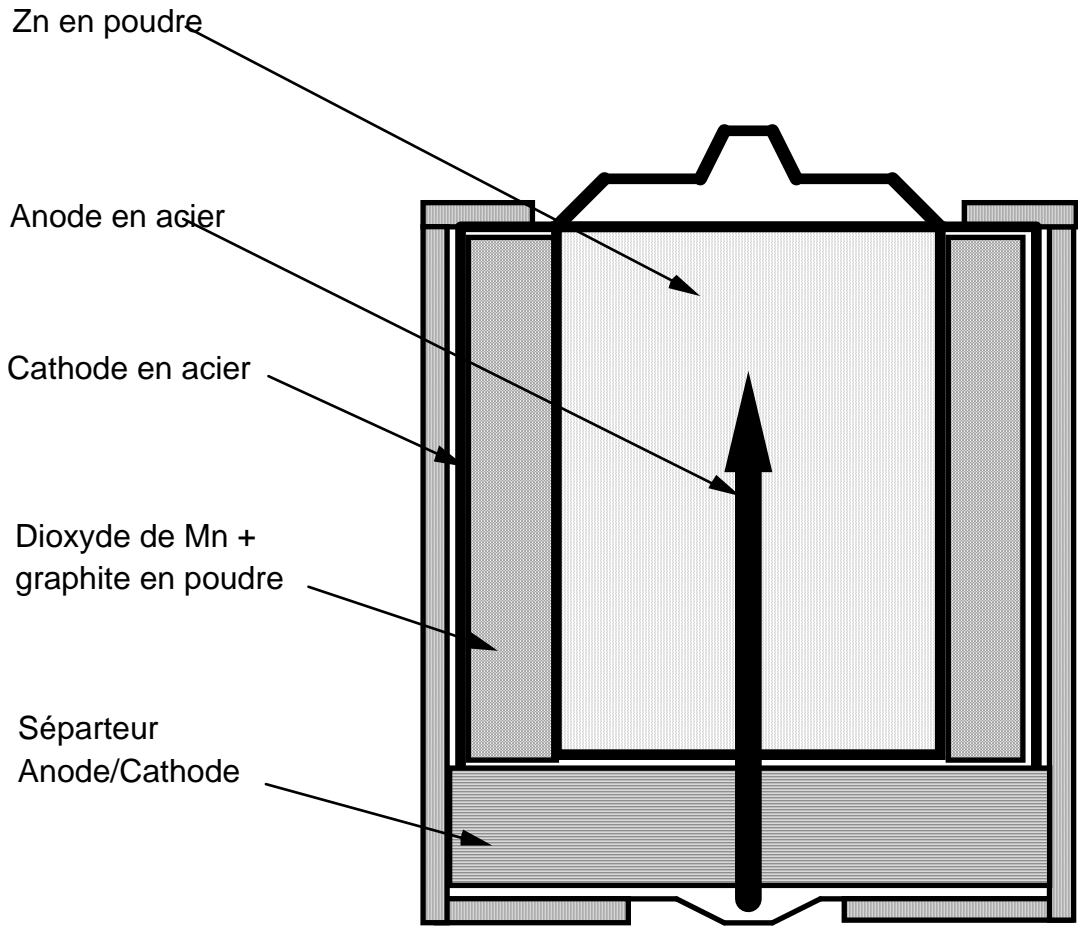
Equation des réactions:



$MnO(OH)$  est l'oxyde de manganèse hydraté:  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$  ou  $MnO(OH)$

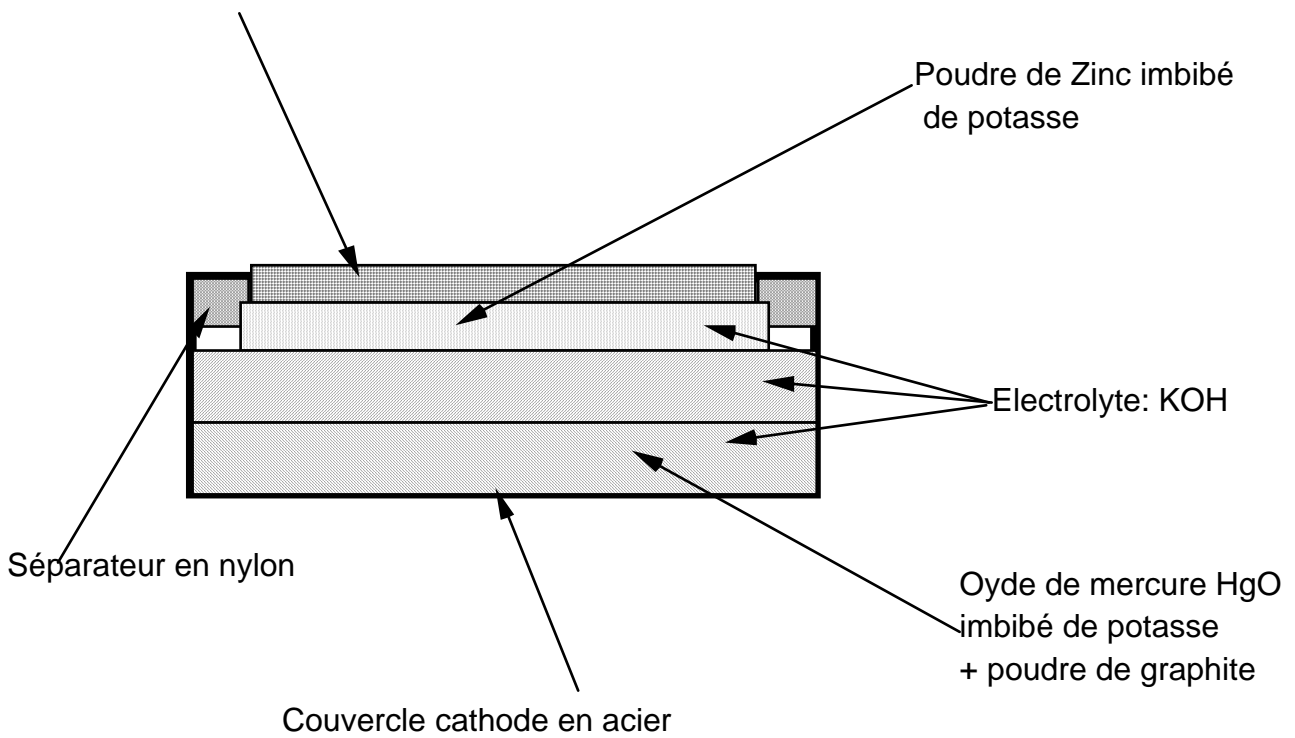
### 3. Les piles alcalines

Les piles alcalines ont une anode et une cathode en acier entourée de dioxyde de Manganèse  $MnO_2$ . L'électrolyte contient de la potasse  $KOH$ .



#### 4. Les piles bouton

Couvercle-Anode en acier



#### 5. Performances comparées

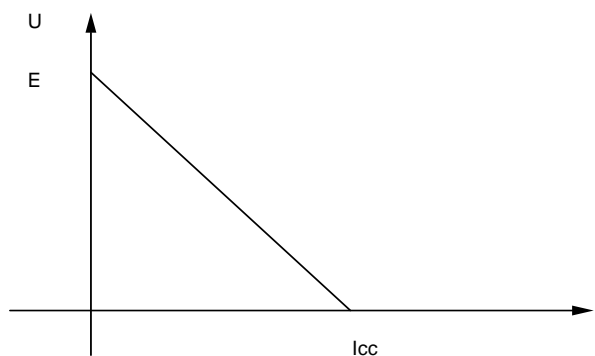
Appellation courante	Saline	Alcaline			Lithium
Réactif anode	Zn	Zn	Zn	Zn	Li
Réactif cathode	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	HgO	Ag <sub>2</sub> O	SOCl <sub>2</sub>
Fém	1,5	1,5	1,35	1,6	3,5
Energie massique en (W.h.kg <sup>-1</sup> )	100	100	123	136	660
Energie volumique en (W.h.cm <sup>-3</sup> )	0,18	0,24	0,5	0,55	1,24

## Caractéristiques électriques d'une pile ?

### 1. Tracé de la caractéristique $U = f(i)$

Utilisation d'Orphy pour tracé automatique  
Extrapolation de  $I_{cc}$ .

### 2. Paramètres d'une pile



L'équation de la caractéristique est :  $U = E - rI$

$E$  est la fem et  $r$  la résistance interne;  $I_{cc}$  est l'intensité de court-circuit

Exemples de valeurs particulières

# Electrolyse. transformation forcée

Electrolyse d'une solution de Bromure de cuivre

Mise en évidence

Interprétation

Electrolyse et réaction naturelle

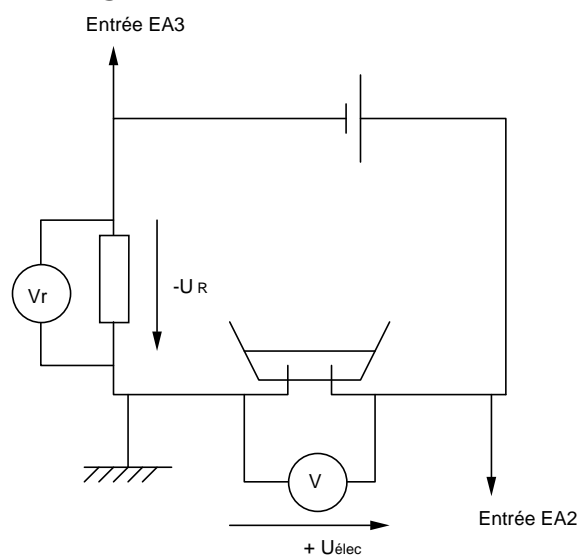
Caractéristique Tension-intensité

Bilan électrochimique

Electrolyse de l'eau

Réalisation expérimentale

## Montage



## Graph



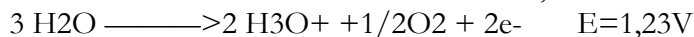
$i$  Le graphe a pour équation  $u = E + ri$

## Interprétation

$r$  est la résistance interne de l'électrolyseur elle dépend de sa géométrie et de la conductibilité de la solution.

### Anode (+)

Deux réactions possibles



l'anode (+) évacue les électrons, elle est donc oxydante. Pour qu'une réaction ait lieu à l'anode, il faut que son potentiel soit plus grand que celui du couple qui y est oxydé.

L'oxydation de l'eau est plus facile, c'est elle qui a lieu.

### Cathode (-)



La cathode est réductrice elle amène les électrons; pour qu'une réduction ait lieu il faut que le potentiel de la cathode soit plus petit que celui du couple. La réduction des ions  $\text{H}^+$  est la plus facile.

## Caractéristique courant-Tension

L'électrolyse ne commence vraiment que pour une tension supérieure à  $E=1,8\text{V}$  environ.

Compte tenu des couples qui vont réagir il faut:

$$V_{\text{anode}} > 1,23 \text{ V et } V_{\text{cathode}} > 0\text{V}$$

donc une tension minimum

$$U = V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = 1,23\text{V}$$

## La surtension

La tension  $E$  observée est supérieure à la différence des potentiels car il y a un phénomène de surtension

# Electrolyse d'une solution de chlorure d'étain

## Prévision des réactions

## Résultats expérimentaux

### Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre

### Electrodes de graphite

### Electrodes de cuivre

## Les accumulateurs

### 1. Généralité

Un accu est un dispositif électrochimique dont la réaction de fonctionnement peut être renversée. À la charge, l'accumulateur est le siège de réactions chimiques inverses de celles de la décharge. Il joue le rôle d'un générateur à la décharge et d'un récepteur à la charge. La durée de vie permet quelques milliers de cycles.

### 2. Accumulateurs au plomb

Ils utilisent des plaques de plomb et de dioxyde de plomb. L'électrolyte est l'acide sulfurique à 16 mol/L. Ils représentent 60 % du marché et 70 % d'entre eux servent au démarrage des moteurs à explosion.

### 3. Accumulateurs Cadmium / Nickel

Les électrodes sont des plaques de Cadmium et d'oxyde de Nickel hydraté. L'électrolyte est une solution de potasse concentrée.

Fonctionnent de - 40° à + 50°C ; très puissants, très robustes ils dominent le marché de l'outillage et de l'électronique portable. Certains d'eux équipent les voitures électriques.

### 4. Comparaison

Appellation courante	Pb	Cd-Ni
Réactif anode	Pb	Cd
Réactif cathode	PbO <sub>2</sub>	NiO(OH)
Fém en V	2	1,3
Energie massique en (W.h.kg <sup>-1</sup> )	35 à 40	55
Energie volumique en (W.h.cm <sup>-3</sup> )	0,08	0,06 à 0,1
Puissance massique en W.kg <sup>-1</sup>	200	250 à 1000

## Inverser le sens d'une transformation avec un accumulateur (TP ?)

### Présentation de la démarche

- La pile cuivre-argent ayant débité un courant jusqu'à son épuisement (voir *TP doc.C3* : Les piles en fonctionnement), montrer qu'en lui imposant un courant électrique, il est possible d'observer une transformation appelée transformation forcée.
- Faire circuler un courant électrique d'intensité donnée et mettre en évidence la formation d'un produit lors de cette transformation forcée.
- Introduire les notions relatives à l'électrolyse : définition d'une électrolyse, réactions aux électrodes, anode, cathode.
- Montrer qu'après arrêt du courant imposé, le système chimique évolue selon le sens spontané et que lorsque qu'on impose à nouveau le courant, il évolue dans le sens inverse du sens spontané.
- Illustrer ainsi la charge et la décharge d'un accumulateur à l'aide de ce dispositif

#### *Prolongement 1*

En faisant des prélèvements à des dates différentes (dépendant du dispositif utilisé), il est possible de montrer que la quantité de matière du produit formé lors de cette transformation forcée est d'autant plus grande que la durée d'électrolyse est grande.

#### *Prolongement 2*

Illustrer la charge et la décharge sur un autre exemple d'accumulateur.

### Protocole

#### **Matériel et produits**

Générateur de tension continue réglable

Multimètre

Petits bechers de 10 mL

Pont salin au nitrate de ammonium<sup>1</sup>

Eprouvettes de 10 mL

Pipette pasteur

Fils de connexion

Interrupteur à 3 positions

Fil d'argent

Fil de cuivre

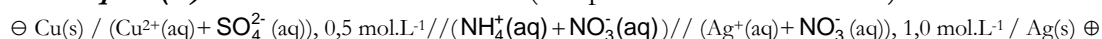
Solution de sulfate de cuivre(II),  $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , de concentration molaire  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution de nitrate de ammonium,  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ , de concentration molaire  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution de chlorure de sodium saturée

#### **Expériences**

**Soit la pile (A)** étudiée dans le *TP doc.C3* (Les piles en fonctionnement) et schématisée ci-dessous :



Lorsque cette pile ne débite plus, le système a atteint l'état d'équilibre. On a montré dans le *TP doc.C3* que la concentration en ions cuivre(II) à l'équilibre vaut  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et que celle en ions argent(I) à l'équilibre,  $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$ , est alors égale à  $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce que rappelle le calcul suivant :

<sup>1</sup> Le pont salin a été réalisé avec un tube coudé (de dimension appropriée) rempli d'une solution saturée de nitrate de ammonium gélifiée dans l'agar-agar. On peut aussi le réaliser à l'aide d'une bande de papier filtre imbibée de solution de nitrate de ammonium de dimension : 5 cm de long, 2 cm de large, plié en 4 dans le sens de la largeur.

$$Q_{r,\text{éq.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq.}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq.}}^2} = K = 2,1 \cdot 10^{15}$$

ce qui donne :  $[\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

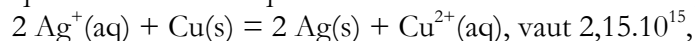
Pour obtenir l'équilibre de la pile (A) ci-dessus des centaines d'heures seraient nécessaires, compte tenu de la faible valeur du courant débité. Ceci est dû à sa résistance interne de l'ordre du  $\text{k}\Omega$ . Le mode de fabrication de la pile « usée » est donnée en commentaires-compléments.

### 1. La pile usée

Soit la pile (B) schématisée ci-dessous :

$\ominus \text{ Cu(s) / (Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}), 1,0 \text{ mol.L}^{-1} // (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-) // (\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-), 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}, (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-), 1,0 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Ag(s)} \oplus$

a) Sachant que la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction d'équation,



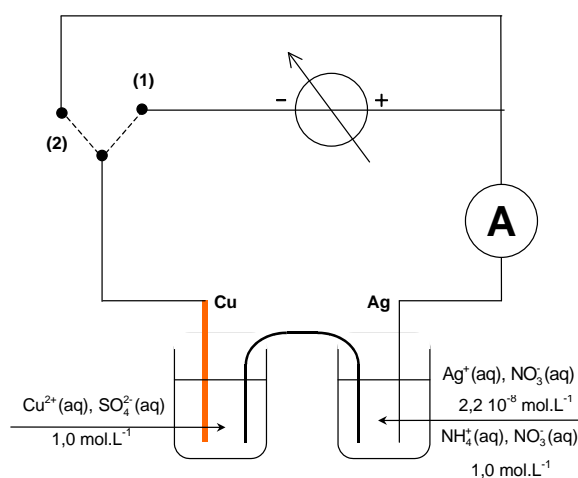
montrer que le système chimique est à l'équilibre.

b) Vérifier que la pile ne débite plus aucun courant. Justifier cette observation.

c) Prélever 1,0 mL de la solution contenue dans le compartiment où plonge l'électrode d'argent ; tester en tube à essai la présence des ions argent(I) à l'aide de 2 mL de la solution de chlorure de sodium saturée. Observer et Conclure.

### 2. Peut-on forcer l'évolution d'un système ?

Réaliser le montage<sup>1</sup> suivant :



a) Mettre l'interrupteur en position (1).

Observer le sens de circulation du courant et régler sa valeur à quelques milliampères (5 mA par exemple). Prévoir les réactions possibles aux électrodes.

b) Faire circuler ce courant pendant 15 minutes environ.

Prélever 1,0 mL de solution et tester les ions argent(I) de la même manière que précédemment.

Montrer que le courant fourni par le générateur de tension continue a permis de forcer la transformation et que la quantité d'ions argent(I) augmente au cours du temps.

Définir les termes associés à cette transformation appelée électrolyse.

c) Déconnecter la pile et mesurer la tension à vide à ses bornes. Conclure.

### 3. Peut-on inverser le sens d'évolution d'un système chimique ?

<sup>1</sup> La pile débite un courant si faible qu'il est inutile de protéger l'ampèremètre.



a) Reconnecter la pile au montage, mettre l'interrupteur en position (2) et observer le sens de circulation du courant électrique.

Montrer que ce sens de circulation correspond bien au sens d'évolution spontané du système.

b) Remettre l'interrupteur en position (1) et observer le sens de circulation du courant. Conclure.

c) Quel dispositif a-t-on ainsi constitué ?

#### 4. Quelle est l'influence du temps d'électrolyse sur l'avancement de la transformation forcée ?

##### *Prolongement 1*

Reprendre la pile usée.

Mettre l'interrupteur en position (1), faire circuler un courant de quelques milliampères et prélever, à différentes dates  $t$ , 1,0 mL de solution. Tester les ions argent(I) de la même manière que précédemment. Observer et conclure.

##### *Éléments de réponse*

1.

a)  $[Ag^+]_i = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Cu^{2+}]_i = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , donc  $Q_{r,i} = 2,1 \cdot 10^{15}$  et l'on a précisément  $Q_{r,i} = K$  soit  $\frac{Q_{r,i}}{K} = 1$ .

Le système chimique est donc à l'état d'équilibre.

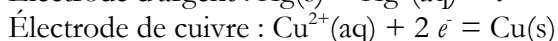
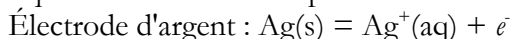
b) Aucun électron ne peut plus alors être échangé entre les couples, l'intensité du courant est donc nulle.

c) Aucun précipité n'est observé compte tenu de la très faible teneur en ions argent(I).

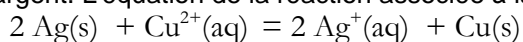
2.

a) A l'aide d'un générateur, on impose la circulation d'un courant de l'électrode de cuivre à l'électrode d'argent en reliant le pôle positif du générateur à l'électrode d'argent et le pôle négatif à l'électrode de cuivre. Le sens de ce courant est observé à l'aide d'un ampèremètre. Les électrons vont de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre dans le circuit extérieur de la pile.

Les équations des réactions prévisibles aux électrodes sont :



b) Le test effectué avec la solution de chlorure de sodium confirme bien la formation d'ion argent(I) à l'électrode d'argent. L'équation de la réaction associée à la transformation forcée est donc la suivante :



Cette transformation est forcée car on force un système à évoluer alors qu'il se trouvait à l'état d'équilibre.

On appelle anode, l'électrode où a lieu l'oxydation (électrode d'argent) et cathode, l'électrode où a lieu la réduction (électrode de cuivre). La transformation s'effectue dans le sens inverse de la transformation spontanée observée quand la pile débite.

c) La tension aux bornes de la pile est désormais non nulle et l'électrode d'argent en constitue à nouveau le pôle (+). La pile « usée » a été rechargée grâce à cette transformation forcée.

3.

a) Quand l'interrupteur est placé en position 2, le courant électrique observé circule de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre. Il est possible en explicitant l'état initial du système à l'issue de l'électrolyse de montrer que, lorsqu'il est laissé à lui-même, le système évolue selon le critère d'évolution spontanée dans le sens direct de la réaction :  $2 Ag^+(aq) + Cu(s) = 2 Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$

b) En position 1, le courant électrique circule de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent, donc en sens inverse du sens observé lors de l'évolution spontanée.

c) Les réactions ayant lieu aux électrodes lors du fonctionnement de la pile rechargée sont inverses de celles ayant eu lieu lors de l'électrolyse.

L'accumulateur et les notions de charge et de décharge d'un accumulateur sont alors abordés.

## Quantité de matière de produit formé et durée de l'électrolyse : prolongement 1

Si l'on opère des prélèvements à des dates  $t$  différentes, il est alors possible d'observer que, plus le temps d'électrolyse est long, plus la quantité de précipité formé est importante du fait de la concentration croissante en ions argent(I) formés. Cette observation peut être validée en établissant la relation entre la quantité d'électricité qui a traversé le circuit et la quantité d'ions argent(I) formés.

Soit  $Q$  la quantité d'électricité ayant traversé le circuit pendant l'intervalle de temps  $t$  et  $I$  l'intensité constante du courant continu, on peut écrire :  $Q = I.t$

Cela permet d'accéder au nombre d'électrons  $N(e^-)$  ayant circulé :

$$N(e^-) = \frac{I.t}{e} \text{ où } e \text{ est la charge élémentaire (valeur absolue de la charge d'un électron).}$$

La quantité d'électrons ayant circulé d'une électrode à l'autre (en mol) est donc :

$$n(e^-) = \frac{I.t}{e.N_A}. \text{ Elle est directement reliée à la quantité d'ions argent(I) formés d'après la réaction d'oxydation}$$

ayant lieu à cette électrode :  $n(e^-) = n(\text{Ag}^+), \text{formés}$ .

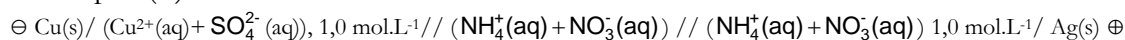
Cette relation permet de justifier que la quantité d'ions argent(I) formés est proportionnelle à la durée de l'électrolyse.

### Fabrication de la pile usée

La pile « usée » peut être fabriquée avant la séance.

### Protocole

Soit la pile (C) schématisée ci-dessous :



a) Mettre la pile (B) en court-circuit.

b) On observe que l'intensité du courant devient rapidement négligeable ( $I < 0,01 \text{ mA}$ ).

### Principe

a) On est en présence d'argent, de cuivre, et d'ions cuivre(II). La réaction envisageable est :  $2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$  de constante d'équilibre  $K = 4,65 \cdot 10^{-16}$

$Q_{r,i} = 0$  car il n'y a pas d'ions argent(I) ; à l'équilibre, on devrait avoir  $Q_{r,eq} = K = 4,65 \cdot 10^{-16}$ .

$Q_{r,i} < K$  ce qui donne alors un sens spontané d'évolution dans le sens direct.

Quand l'état d'équilibre est atteint quand  $Q_{r,eq} = K = 4,6 \cdot 10^{-16}$  soit  $[\text{Ag}^+]_{eq} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ceci correspond aussi à l'état d'équilibre de la pile (A) pour lequel l'intensité du courant est nulle.

b) Quand le système atteint l'équilibre, aucun électron n'est plus échangé entre les couples donc plus aucun courant ne circule. Dans ce sens, l'état d'équilibre du système est atteint très rapidement.

## Un autre exemple d'accumulateur : prolongement 2

### Matériel et produits

Tube en U

Électrodes de graphite

Générateur de tension continu

Multimètre

Interface d'acquisition de données et ordinateur, pour le suivi de  $I = f(t)$

Résistance  $100 \Omega$

Acide chlorhydrique de concentration molaire  $6 \text{ mol.L}^{-1}$

## Expérience

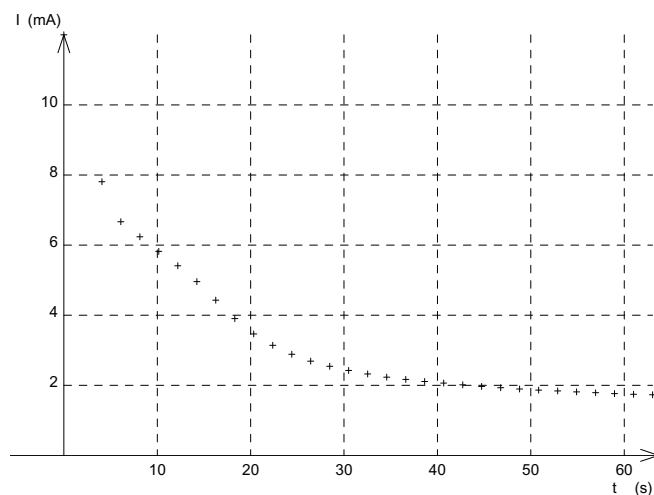
- Le montage réalisé est le même que précédemment en ajoutant une résistance de  $100\ \Omega$ . L'évolution du système est suivie en analysant la tension aux bornes de la résistance par acquisition et traitement informatique via une interface.
- Placer l'interrupteur en position (1) et réaliser l'électrolyse de l'acide chlorhydrique dans le tube en U entre les électrodes de graphite à l'aide du générateur de tension. Observer le dégagement gazeux aux électrodes et laisser fonctionner quelques minutes.
- Placer l'interrupteur en position (2), et déclencher simultanément l'enregistrement pour suivre l'évolution du courant circulant dans la résistance.

## Résultats

On obtient d'abord un enregistrement de l'évolution de la tension  $U$  aux bornes de la résistance en fonction du temps à partir duquel on retrouve aisément  $I = f(t)$  par la relation  $I = \frac{U}{100}$  ( $R = 100\ \Omega$ ).

L'enregistrement a été effectué sur une durée de 100 s environ.

On observe dans cette expérience que le dispositif a fonctionné comme une pile pendant quelques instants : l'intensité débitée par la pile diminue au cours de son fonctionnement. Une partie des gaz formés lors de l'électrolyse a été adsorbée par le graphite et la pile a donc été constituée des couples  $H^+(aq)/H_2(g)$  et  $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$  présents aux électrodes.



## Bibliographie

Sarrazin J. Verdaguer M. (1991). *L'oxydoréduction concepts et expériences*. Ellipses. p. 279-ss.