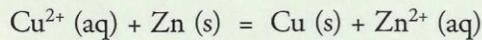


1. Comment réaliser un transfert spontané d'électrons ?

1.1 Transfert spontané direct

Exploisons l'activité préparatoire A, page 219.

- L'équation de la réaction susceptible de se produire s'écrit :



Des électrons sont échangés : c'est une réaction d'oxydoréduction [Doc. 1].

- Le système initial contient du cuivre et du zinc métalliques et les cations correspondants, tels que : $[\text{Cu}^{2+}]_i = C = [\text{Zn}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'où la valeur initiale du quotient de réaction :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1,0$$

- Le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ est inférieur à la constante d'équilibre K ($K = 1,9 \times 10^{37}$) : on prévoit une évolution dans le sens direct de l'équation de la réaction [Doc. 2].
- Du cuivre métallique se dépose sur la lame de zinc, ce qui est en accord avec le sens d'évolution spontanée prévu [Doc. 3].
- Des électrons sont donc transférés du zinc métallique, réducteur du couple $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn} (\text{s})$, aux ions cuivre (II), oxydant du couple $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})$ [Doc. 1]. Les électrons n'existant pas en solution aqueuse, ce transfert se fait **directement** entre le zinc métallique et les ions cuivre (II).

1.2 Transfert spontané indirect

Exploisons l'activité préparatoire B, page 219.

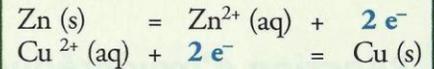
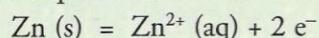
- Les porteurs de charge responsables du passage du courant électrique sont :
 - des électrons dans les plaques et les conducteurs métalliques ;
 - des ions dans les solutions aqueuses ioniques.
- Le sens de branchement de l'ampèremètre et le signe de la valeur affichée montrent que le courant qui le traverse va vers la plaque de zinc.

Les plaques métalliques, les fils électriques, la résistance et l'ampèremètre sont parcourus par des électrons qui se déplacent en sens inverse du courant, et donc de la plaque de zinc vers celle de cuivre [Doc. 4].

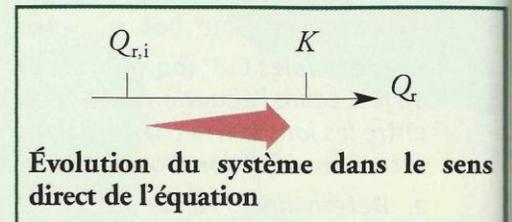
Les solutions aqueuses ioniques de sulfate de cuivre (II), de sulfate de zinc (II) et de nitrate d'ammonium sont le siège d'un déplacement d'ions [Doc. 4]:

- les cations Cu^{2+} , Zn^{2+} et NH_4^+ se déplacent dans le sens du courant ;
- les anions SO_4^{2-} et NO_3^- se déplacent en sens inverse.
- Les électrons n'existent pas en solution aqueuse : il y a donc changement de la nature des porteurs de charges à l'interface métal-solution.

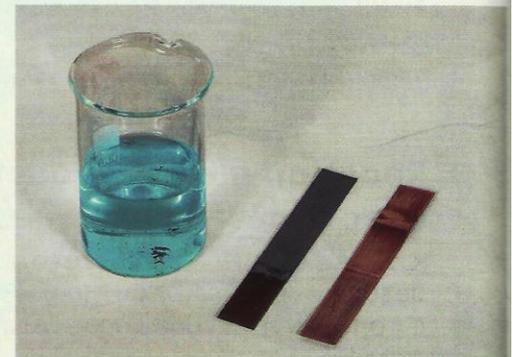
Les électrons qui partent de la plaque de zinc sont libérés par la réaction d'oxydation du zinc métallique selon :



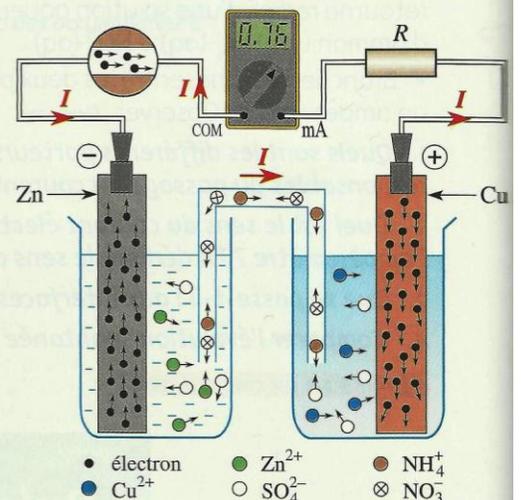
Doc. 1 La réaction entre le zinc et les ions cuivre (II) est une réaction d'oxydoréduction. Les demi-équations électroniques mettent en jeu les électrons échangés lors de la réaction.



Doc. 2 $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens de la formation de cuivre métallique et d'ions zinc (II).

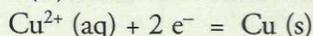


Doc. 3 Le zinc se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique : la réaction a lieu à l'interface entre la solution contenant les ions cuivre (II) et le métal zinc.

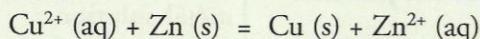


Doc. 4 Nature et sens de déplacement des différents porteurs de charge dans le circuit.

Les électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ne peuvent pas s'accumuler dans la plaque et sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en métal cuivre selon :

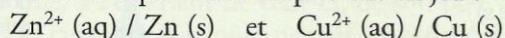


• Ces réactions d'oxydation et de réduction ont lieu simultanément ; leur bilan a pour équation :



Il y a donc eu transfert spontané d'électrons du zinc métallique vers les ions cuivre (II) **de façon indirecte** par l'intermédiaire du circuit extérieur.

Le sens d'évolution de ce système est le même que celui du système obtenu en mélangeant toutes les espèces des couples mis en jeu :



Un transfert spontané d'électrons peut se produire entre les espèces chimiques de deux couples oxydant / réducteur, que ces deux couples soient mélangés ou séparés mais reliés par un circuit électrique.

► Pour s'entraîner : Ex. 1

2. Comment réaliser une pile ?

2.1 Constitution d'une pile

Activité 1

De quoi est constitué un générateur électrochimique ?

- Réaliser le montage présenté au **document 5**.
- Fermer l'interrupteur et observer [Doc. 5].
- Retirer le tube en U et observer : l'ampèremètre donne une indication nulle.
- Replacer le tube en U puis retirer une des plaques métalliques et observer : l'ampèremètre donne une indication nulle.

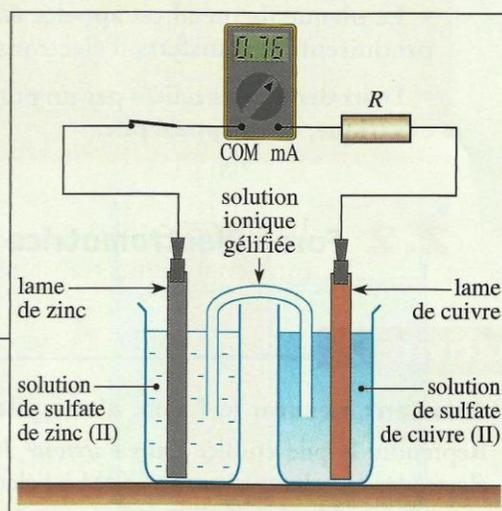
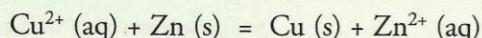
1. Quel est le générateur dans ce circuit ?
2. Quelles conversions d'énergie réalise-t-il ?
3. Quel est le rôle de la solution ionique gélifiée ?

► Exploitation

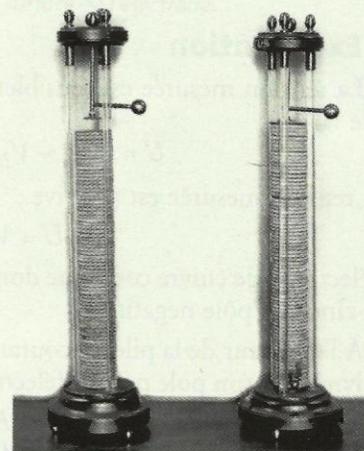
- Un courant électrique ne traverse le circuit que si chacune des plaques métalliques plonge dans la solution contenant l'oxydant conjugué de ce métal et si le tube en U rempli de solution ionique gélifiée, constituant le **pont salin**, est en contact avec les deux solutions.

L'ensemble formé par deux métaux plongeant chacun dans une solution contenant leur oxydant conjugué constitue un générateur dit pile, lorsque les deux solutions sont reliées par un pont salin.

- Ce système est le siège d'une transformation chimique qui est globalement décrite par la réaction se déroulant dans le sens direct de l'équation :



Doc. 5 Un courant traverse le circuit lorsque l'interrupteur est fermé.



Doc. 6 Le premier générateur conçu par le physicien italien Alessandro VOLTA. était constitué d'un empilement alterné de disques de zinc, de carton mouillé d'eau salée et de disques d'argent. D'où le terme de pile.

Ce générateur convertit de l'énergie chimique en énergie électrique qu'il transfère au reste du circuit. Cette transformation n'est que partielle car, comme dans tout dipôle, une partie de l'énergie est dissipée sous forme thermique par effet JOULE.

- Le pont salin permet, grâce au déplacement des ions qu'il contient, le passage du courant entre les deux compartiments : il constitue une **jonction électrolytique***.

Chaque compartiment, appelé **demi-pile**, contient un couple oxydant / réducteur $M^{n+} (aq) / M (s)$.

Cette pile peut être schématisée conventionnellement [Doc. 7] :



Ces résultats et ceux des *travaux pratiques*, page 229, sont généraux [Doc. 8] :

- Une demi-pile est constituée par une plaque du métal M plongeant dans une solution contenant des ions métalliques $M^{n+} (aq)$.
- La plaque de métal est appelée *électrode*. C'est à sa surface que se produisent les transferts d'électrons.
- Deux demi-piles reliées par un pont salin constituent un générateur électrique, aussi appelé pile.

2.2 Force électromotrice d'une pile

Activité 2

Comment mesurer la f.é.m. d'une pile ?

Reprendre la pile étudiée dans l'activité 1 et brancher un voltmètre entre ses électrodes en reliant la borne COM à l'électrode de zinc. Le voltmètre indique une tension $U = 1,1 \text{ V}$ [Doc. 9].

1. Quelles sont les bornes positive et négative de la pile ?
2. Le sens du courant est-il en accord avec cette polarité ?

Exploitation

- La tension mesurée est sensiblement égale à la force électromotrice de la pile :

$$U = (V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}})_{I=0} \approx e_{\text{CuZn}} = 1,1 \text{ V}$$

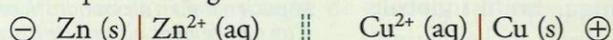
La tension mesurée est positive :

$$U = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} > 0$$

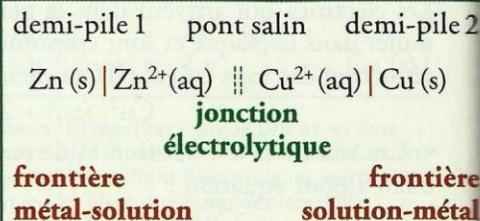
L'électrode de cuivre constitue donc le pôle positif de cette pile et l'électrode de zinc son pôle négatif.

- À l'extérieur de la pile, le courant circule de son pôle positif (électrode de cuivre) vers son pôle négatif (électrode de zinc), ce qui est en accord avec les observations faites dans l'activité préparatoire B, page 219.

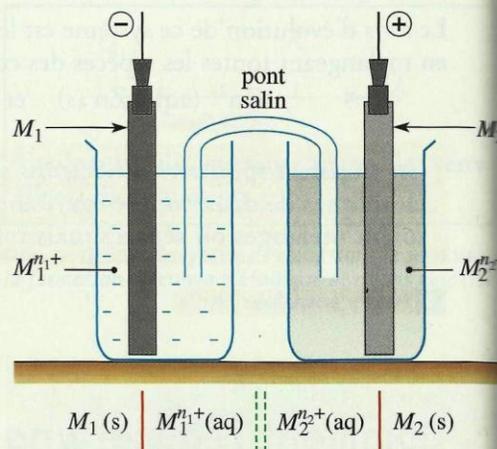
Dans le schéma conventionnel d'une pile dont la polarité est connue, le pôle négatif est représenté à gauche :



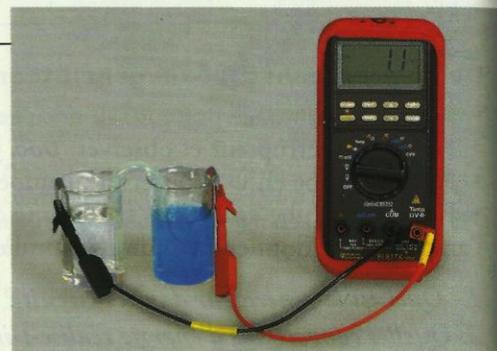
> Pour s'entraîner : Ex. 2



Doc. 7 Schématisation conventionnelle d'une pile.



Doc. 8 Constitution d'une pile.



Doc. 9 Mesure de la force électromotrice ou f.é.m. de la pile.

Dans un voltmètre, la pile débite un courant d'intensité très faible. La tension lue par un voltmètre branché entre les bornes de la pile est alors égale à la force électromotrice de la pile.

3. Comment fonctionne une pile ?

Les réactions aux électrodes, le sens de déplacement des différents porteurs de charge, le sens du courant électrique et la polarité des électrodes permettent d'interpréter le fonctionnement d'une pile.

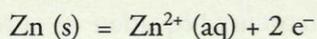
3.1 Fonctionnement d'une pile

La f.é.m. de la pile étudiée, $e_{\text{CuZn}} = (V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}})_{I=0}$, est positive.

Lorsque la pile fonctionne :

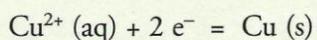
- le courant circule, à l'extérieur de celle-ci, de son pôle positif, constitué par l'électrode de cuivre, à son pôle négatif, constitué par l'électrode de zinc ;
- les électrons, responsables du passage du courant dans cette partie du circuit, se déplacent donc de l'électrode de zinc vers celle de cuivre ;
- les réactions qui se produisent aux électrodes s'en déduisent :
 - à l'électrode de zinc, pôle négatif de la pile, le zinc est oxydé en ions Zn^{2+}

[Doc. 10] :



- à l'électrode de cuivre, pôle positif de la pile, les ions Cu^{2+} sont réduits

[Doc. 11] :



- À l'intérieur de la pile, les cations se déplacent dans le sens du courant et les anions en sens inverse.

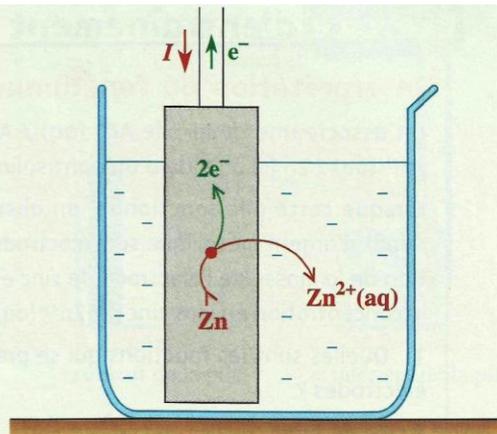
Comment évoluent les concentrations des cations métalliques dans les deux demi-piles ?

Lorsque la pile fonctionne :

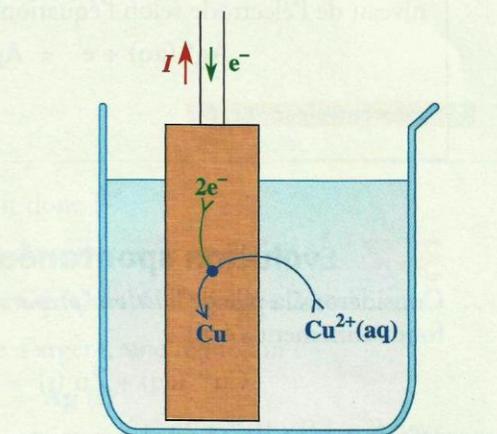
- dans la demi-pile $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn (s)}$, des ions Zn^{2+} sont formés : leur concentration augmente ;
- dans la demi-pile $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu (s)}$, des ions Cu^{2+} sont consommés : leur concentration diminue.

L'électroneutralité des solutions est maintenue grâce au déplacement d'ions qui a lieu dans le pont salin.

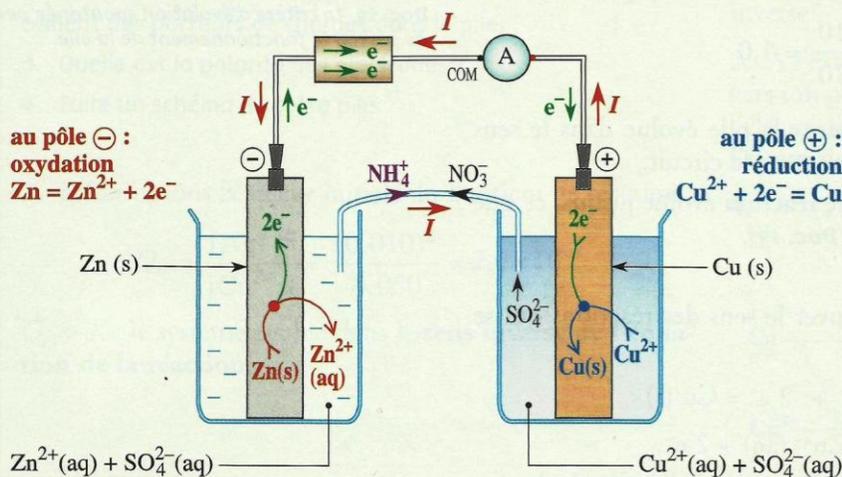
Le **document 12** ci-dessous présente la synthèse de ces différents résultats :



Doc. 10 Oxydation du zinc au niveau de l'électrode de zinc. La perte d'électrons s'effectue à la surface de l'électrode.



Doc. 11 Réduction des ions cuivre (II) Cu^{2+} à l'électrode de cuivre. Le gain d'électrons s'effectue à la surface de l'électrode.



Doc. 12 Fonctionnement de la pile zinc-cuivre.

Exercice d'entraînement 1

Interprétation du fonctionnement d'une pile

On associe une demi-pile $\text{Ag}^+ (\text{aq}) / \text{Ag} (\text{s})$ et une demi-pile $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) / \text{Zn} (\text{s})$ à l'aide d'un pont salin.

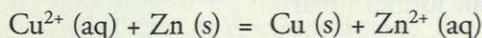
Lorsque cette pile fonctionne, on observe la formation d'un dépôt d'argent métallique sur l'électrode d'argent, une diminution de la masse de l'électrode de zinc et une augmentation de la concentration en ions zinc (II) $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ dans l'autre demi-pile.

1. Quelles sont les réactions qui se produisent au niveau des électrodes ?
2. En déduire :
 - a. le sens du courant débité par cette pile ;
 - b. la polarité de la pile ;
 - c. l'équation de sa réaction de fonctionnement.

► Pour s'entraîner : Ex. 6

3.2 Évolution spontanée d'une pile

Considérons la pile de l'activité préparatoire B, page 219, dont l'équation de fonctionnement s'écrit :



avec $K = 1,9 \times 10^{37}$ à 25 °C.

Le système initial est à la température de 25 °C et sa composition est telle que : $[\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Zn}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le quotient de réaction du système dans son état initial est égal à :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{0,10}{0,10} = 1,0$$

$Q_{r,i}$ étant inférieur à K , le système constituant la pile évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction lorsqu'on ferme le circuit.

Cette évolution se poursuit et le quotient de réaction évolue jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre, avec $Q_{r,\text{éq}} = K$ [Doc. 13].

Le sens d'évolution prévu permet de retrouver le sens des réactions qui se produisent aux électrodes :

– dans la demi-pile $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$: $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu} (\text{s})$

– dans la demi-pile $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$: $\text{Zn} (\text{s}) = \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Les électrons se déplacent donc, à l'extérieur de la pile, de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre.

Évolution dans le sens direct



Doc. 13 Le critère d'évolution spontanée permet de prévoir le fonctionnement de la pile.

Le sens du courant, à l'extérieur et à l'intérieur de la pile, s'en déduit [Doc. 14]. Les résultats précédents se généralisent :

- Lorsqu'elle débite, une pile est un système hors équilibre.
- Le critère d'évolution spontanée permet de déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge dans une pile.

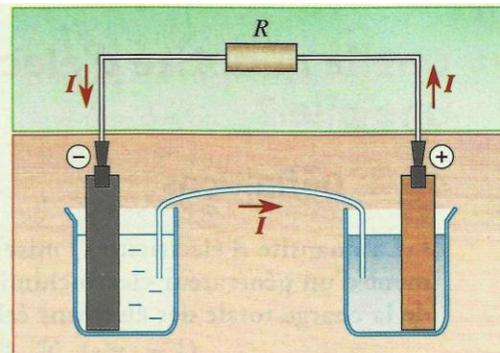
Que se passe-t-il lorsque la pile est à l'équilibre ?

Lorsque le système constituant la pile est à l'équilibre, les quantités de matière des participants à la réaction n'évoluent plus.

Il ne se produit plus de réaction au niveau des électrodes ; il n'y a donc plus de transfert d'électrons par l'intermédiaire du circuit extérieur : la pile ne débite plus de courant.

Une pile à l'équilibre est une pile « usée » qui ne peut plus débiter de courant :

$$Q_{r, \text{éq}} = K \quad \text{et} \quad I_{\text{éq}} = 0$$



■ extérieur de la pile ■ intérieur de la pile

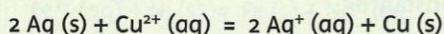
Doc. 14 Sens du courant à l'intérieur et à l'extérieur de la pile.

Exercice d'entraînement 2

Évolution d'une pile

À l'aide d'un pont salin au nitrate d'ammonium, on associe une demi-pile $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$, telle que $[\text{Cu}^{2+}]_i = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une demi-pile $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$, telle que $[\text{Ag}^+]_i = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. L'équation de la réaction d'oxydoréduction susceptible de se produire peut s'écrire :



À 25 °C, sa constante d'équilibre vaut :

$$K = 2,6 \times 10^{-16}$$

Prévoir dans quel sens va évoluer ce système à 25 °C.

2. En déduire les réactions aux électrodes et le sens de déplacement des porteurs de charges dans la pile.
3. Quelle est la polarité des électrodes ?
4. Faire un schéma de cette pile.

► Pour s'entraîner : Ex. 9

4. Quelle quantité d'électricité peut débiter une pile ?

4.1 Définitions

- La quantité d'électricité Q mise en jeu au cours du fonctionnement d'un générateur électrochimique est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés :

$$Q = n(e) \cdot N_A \cdot | -e | = n(e^-) \cdot F$$

Dans le système international d'unité, elle s'exprime en coulomb (C).

- Une pile, débitant un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt , fait circuler une quantité d'électricité :

$$C \longrightarrow Q = I \cdot \Delta t \longleftarrow s$$

↑
A

- La capacité d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut faire circuler.

La valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons définit le faraday, de symbole F :

$$F = N_A \cdot | -e |$$

avec N_A constante d'Avogadro et $-e$: charge d'un électron.

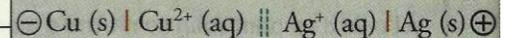
$$F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,60 \times 10^{-19}$$

$$\text{Soit : } F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.2 Quantités de matière mises en jeu

Peut-on relier les variations des quantités de matière des espèces mises en jeu dans la pile à la quantité d'électricité qui la traverse ?

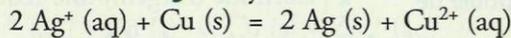
Activité 3



Doc. 15 Schéma conventionnel de la pile étudiée.

Comment faire un bilan de matière ?

Soit la pile schématisée au **document 15**. Le système évolue dans le sens direct de l'équation :



Pendant la durée $\Delta t = 1,5$ min, elle débite un courant d'intensité constante, $I = 86,0$ mA.

- Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu pendant cette durée ?
- Quelles sont les variations correspondantes des quantités d'ions cuivre (II), $\Delta n(\text{Cu}^{2+})$ et d'ions argent (I), $\Delta n(\text{Ag}^+)$?

> Exploitation

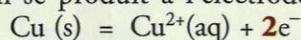
- Par définition, la quantité d'électricité Q mise en jeu vaut :

$$Q = I \cdot \Delta t = 86,0 \times 10^{-3} \times 1,5 \times 60 = 7,7 \text{ C}$$

- Le tableau d'avancement correspondant à cette transformation s'écrit :

| | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|---|----------------------|---|-----------------------|---|------------------------------|
| Équation | $2 \text{Ag}^+ \text{(aq)}$ | + | Cu (s) | = | 2Ag (s) | + | $\text{Cu}^{2+} \text{(aq)}$ |
| Quantités initiales | $n_i(\text{Ag}^+)$ | | $n_i(\text{Cu})$ | | $n_i(\text{Ag})$ | | $n_i(\text{Cu}^{2+})$ |
| Quantités en cours d'évolution | $n_i(\text{Ag}^+) - 2x$ | | $n_i(\text{Cu}) - x$ | | $n_i(\text{Ag}) + 2x$ | | $n_i(\text{Cu}^{2+}) + x$ |

La réaction d'oxydation qui se produit à l'électrode de cuivre a pour équation :



La quantité $n(e^-)$ d'électrons échangés est donc égale au **double** de la quantité d'ions cuivre (II) formés.

D'après le tableau d'avancement, la **quantité d'ions cuivre (II) formés** est égale à x .

La quantité d'électrons échangés s'en déduit : $n(e^-) = 2x$

Or, par définition : $n(e^-) = \frac{Q}{F}$ d'où : $x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$

Le tableau d'avancement permet d'en déduire les quantités demandées¹ :

$$\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = x = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} = \frac{86,0 \times 10^{-3} \times 1,5 \times 60}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\Delta n(\text{Ag}^+) = -2x = \frac{I \cdot \Delta t}{F} = -\frac{86,0 \times 10^{-3} \times 1,5 \times 60}{9,65 \times 10^4} = -8,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Remarque : l'étude de la réaction de réduction des ions argent qui se produit à l'électrode d'argent conduit aux mêmes résultats.

Cette réduction a pour équation : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag}(\text{s})$

La quantité d'électrons échangés est donc égale à la quantité d'argent formé et à la quantité d'ions argent Ag^+ consommés.

D'après le tableau d'avancement, la **quantité d'argent formé** est égale à $2x$.

La quantité d'électrons échangés s'en déduit : $n(e^-) = 2x$

$$1. \Delta n(x) = n(x) - n_i(x)$$

Des ions Cu^{2+} apparaissent :

$\Delta n(\text{Cu}^{2+})$ est positif.

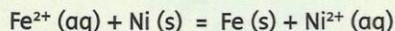
Des ions Ag^+ disparaissent :

$\Delta n(\text{Ag}^+)$ est négatif.

Exercice d'entraînement 3

Capacité d'une pile

On relie par un pont salin une demi-pile constituée d'un fil de nickel de masse $m_1 = 0,20 \text{ g}$ plongeant dans une solution de nitrate de nickel (II), $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$, de volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ et de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à une demi-pile constituée d'un fil de fer de masse $m_2 = 1,0 \text{ g}$ plongeant dans une solution de sulfate de fer (II), $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, de volume $V_2 = 50,0 \text{ mL}$ et de concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction :



1. Déterminer l'avancement maximal de cette réaction et le réactif limitant.
2. En déduire la quantité d'électricité maximale Q , appelée **capacité**, que peut débiter cette pile dans un circuit.

Pour s'entraîner : Ex. 11