

# Chapitre E2- Évolution spontanée (ou pas) d'un système chimique : application aux piles et à l'électrolyse

## Activité 1 (exp) : Un transfert spontané d'électrons : contact ou pas...

On cherche dans cette activité à identifier la réaction d'oxydo-réduction se produisant entre les espèces des deux couples oxydant-réducteur :  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ .

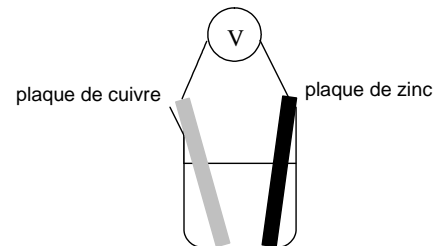
### Matériel et solutions aqueuses :

- solution de sulfate de cuivre telle que  $[\text{Cu}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution de sulfate de zinc telle que  $[\text{Zn}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- 1 lame de cuivre décapée, de la poudre de cuivre
- 1 lame de zinc décapée, de la poudre de zinc
- 2 béchers de 100 mL
- 2 tubes à essais
- 1 éprouvette de 50 mL
- 1 spatule
- 2 pinces crocodiles, 3 fils électriques
- 1 pont salin
- 1 multimètre
- 1 support avec une résistance de  $10 \Omega$ , 1 LED
- 1 balance au 1/10ème

**Donnée :** Masses molaires :  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$        $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

### A- Protocole n°1 – au contact...

- Dans un tube ①, introduire environ 5 mL de solution de sulfate de cuivre puis une spatule de poudre de zinc.
  - Dans un tube ②, introduire environ 5 mL de solution de sulfate de zinc puis une spatule de poudre de cuivre.
1. Agiter, laisser agir quelques minutes puis noter les observations pour chacun des tubes.
  2. Proposer l'équation de réaction de la transformation chimique qui s'est produite.
  3. On donne la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction du tube ① :  $K_1 = 10^{37}$ .
    - 3.1 Calculer le quotient de la réaction ① initiale,  $Q_{r1}$ . Montrer que le critère d'évolution spontanée a bien été respecté.
    - 3.2 Interpréter l'observation faite dans le tube ② à l'aide de la valeur de  $K_1$ .
  4. On plonge maintenant une plaque de cuivre et une plaque de zinc dans ce bécher contenant environ 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre et 50 mL de solution de sulfate de zinc (de concentration  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  environ).



- 4.1. Quelle transformation va avoir lieu ?
- 4.2. Mesurer la tension entre les deux plaques et noter sa valeur :

$$U' = \dots\dots\dots$$

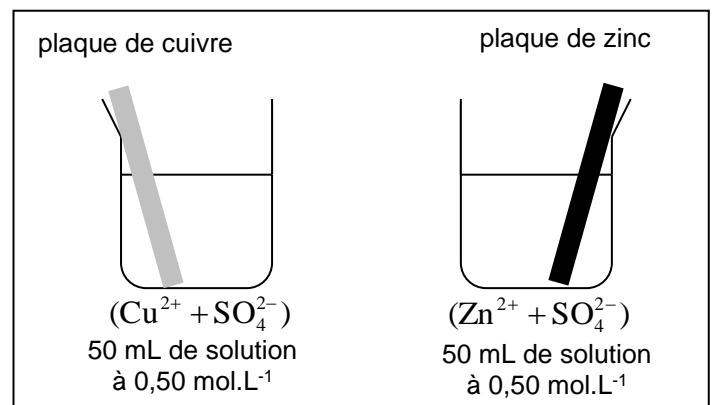
- 4.3. Quel est l'inconvénient de cette pile ?

### B - Protocole n°2 – avec distanciation...

- Préparer deux béchers, comme indiqué ci-contre, cela constitue deux « demi-piles ».
- Mesurer avec le multimètre la valeur de la tension électrique (ou différence de potentiel) entre les deux lames. A-t-on une pile ?
- Pour quelle raison théorique l'ajout d'un fil conducteur entre les deux solutions ne peut pas résoudre le problème ?
- On relie les deux demi-piles avec un pont salin puis on mesure à nouveau la tension électrique entre les deux lames de manière à mesurer une tension positive. Noter la valeur de la « tension à vide » :

$$U = \dots\dots\dots$$

On a réalisé une pile Daniell.



*John Frederic Daniell (1790-1845). Chimiste anglais nommé en 1831 professeur de chimie et météorologie au King's College de Londres où il enseigna jusqu'à sa mort. Il rencontre Faraday qui recherche une source de courant plus performante que la pile de Volta. Il met au point en 1836 une pile impolarisable à deux liquides, celle qui porte dorénavant son nom...*

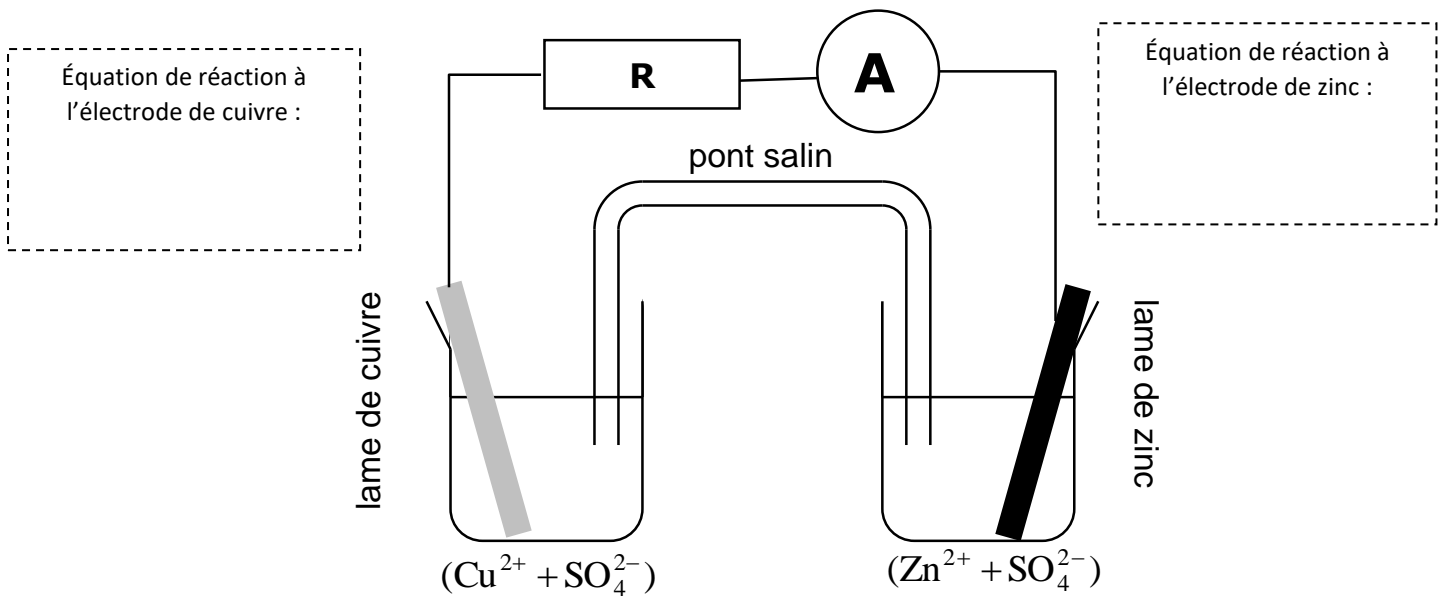
**1. Interprétation macroscopique**

- 1.1 Comment peut-on prouver que la réaction ① s'est bien produite ?
- 1.2 Quelles sont les conditions pour réaliser une pile électrochimique ?
- 1.3 Du point de vue de l'énergie, indiquer :
  - la nature de l'énergie stockée
  - la nature du transfert d'énergie effectué

**2. Interprétation microscopique**

Répondre aux questions en légendant progressivement le schéma ci-dessous.

- 2.1 Au niveau des lames, indiquer les pôles + et - de la pile. Préciser le sens du courant I dans le circuit.
- 2.2 Indiquer symboliquement le sens de déplacement des électrons lorsque la pile débite un courant dans le circuit.
- 2.3 Indiquer les porteurs de charges :
  - dans les conducteurs électriques
  - dans les solutions
  - dans le pont salin ( $K^+ + Cl^-$ ). En déduire le rôle du pont salin.
- 2.4 À partir du sens de circulation des électrons, écrire les demi-équations électroniques qui ont lieu aux électrodes. Préciser pour chacune des électrodes, s'il se produit une oxydation ou d'une réduction. Vérifier que vos demi-équations sont cohérentes avec l'équation de la réaction ①.



- 2.5 Calculer  $Q_{ri}$ . Lorsque la pile débite, comment évolue  $Q_r$ ? Le critère d'évolution spontané est-il vérifié ?
- 2.6 Expliquer que la pile s'use au cours du temps. Indiquer à l'aide de quelques mesures et calculs le réactif qui sera totalement consommé en premier (réactif limitant).

Données : charge électronique élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$   
 constante d'Avogadro  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**3. Capacité de cette pile**

Quel est le lien entre la quantité d'électricité maximale débitée et la quantité initiale du réactif limitant ?

- 3.1 A l'état final, indiquer la quantité de réactif limitant consommée :  $n = \dots\dots\dots$
- 3.2 En déduire la quantité de matière d'électrons qui aura circulé lors du fonctionnement de la pile  
 $n_e = \dots\dots\dots$
- 3.3 On définit le faraday (noté F) comme la charge correspondant à la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons. Exprimer puis calculer F.
- 3.4 Exprimer puis calculer la quantité d'électricité  $Q_{max}$  mise en jeu par cette pile.

## Pour aller plus loin : Simulation de l'usure d'une pile (à faire à la maison)

Suivre l'usure d'une pile est une tâche longue et pas toujours facile à réaliser.

On souhaite ici illustrer le lien entre la f.e.m. de la pile et l'avancement de la réaction ayant lieu pendant le fonctionnement de la pile.

On étudie la pile suivante :  $\ominus \text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}), 0,50 \text{ mol.L}^{-1} \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}), 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \mid \text{Ag(s)} \oplus$

1. Écrire les équations aux électrodes :

- électrode de cuivre :
- électrode d'argent :

2. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu lorsque la pile débite :

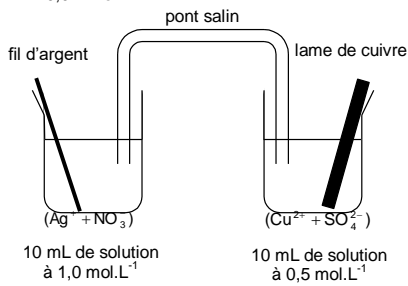
On souhaite réaliser 4 piles rendant compte de l'état de la pile au cours de son utilisation. La pile n°1 simule la pile « neuve ». Les 3 autres simulent la même pile mais pour des avancements différents.

3. Compléter le tableau descriptif ci-dessous (sauf dernière colonne) :

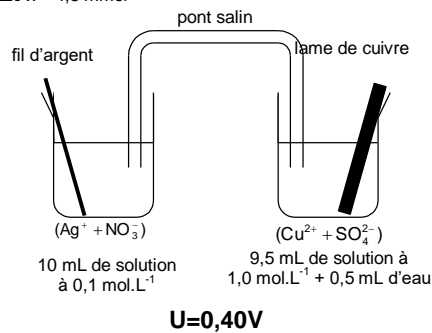
Pile n°	Équation de la réaction	$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu(s)} = 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$				U (V)
1	Quantité de matière dans l'état initial (mmol)	10	excès	excès	5	0,45
	Quantité de matière au cours de la transformation pour un avancement x (mmol)		excès	excès		X
2	Quantité de matière à l'avancement x= 4,5 mmol		excès	excès		
3	Quantité de matière à l'avancement x= 4,95 mmol		excès	excès		
4	Quantité de matière à l'avancement x=4,995mmol		excès	excès		

4. Vérifier que les 4 piles suivantes correspondent bien aux 4 cas envisagés ci-dessus. (dans chaque demi-pile, le volume de solution est V = 10,0 mL).

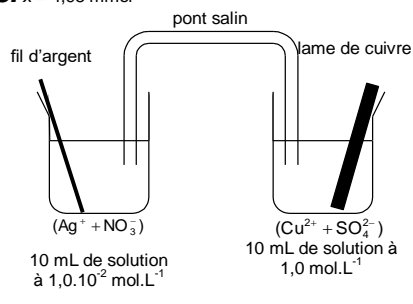
1. x = 0,0 mmol



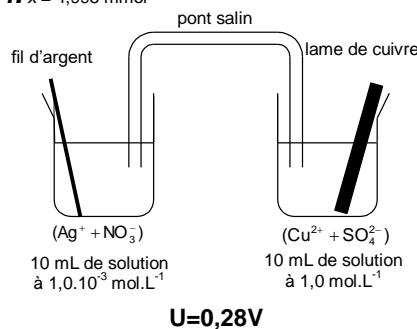
2. x = 4,5 mmol



3. x = 4,95 mmol



4. x = 4,995 mmol



**Conclusion :** A l'aide des valeurs expérimentales des 4 f.e.m. (notée ici U) des 4 piles, vérifier que l'usure de la pile (au sens chimique du terme) s'accompagne d'une diminution de la tension à vide de la pile.

## Activité 2 : Forcer la nature...

Le dichlore oxyde spontanément l'étain pour donner des ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ .

- Proposer une équation de réaction modélisant cette transformation.
- La constante d'équilibre associée à cette équation de réaction vaut  $K = 7 \times 10^{50}$ . En déduire une information quant à la transformation.

On se propose avec le protocole suivant d'illustrer qu'on peut réaliser la transformation dans le sens inverse.

### A- Protocole (réalisé par le professeur)

- La solution de chlorure d'étain ( $2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ) est dans un tube en U.
  - Faire passer un courant électrique dans la solution en reliant les deux électrodes en graphite à un générateur de tension continue (ajuster à environ 12V)
- Indiquer l'observation faite au niveau de l'électrode reliée à la borne négative du générateur. Quelle est à votre avis l'espèce chimique formée ?
  - Indiquer l'observation faite au niveau de l'électrode reliée à la borne positive du générateur. Quelle est à votre avis l'espèce chimique formée ?

### B- Interprétation

- Légender le schéma du montage et y faire figurer le sens du courant électrique puis le sens de déplacement des porteurs de charge (dans le circuit et dans la solution).
- À l'aide des observations et du sens de circulation des électrons, indiquer les réactions qui se produisent effectivement aux électrodes.

À l'électrode reliée à la borne négative :

À l'électrode reliée à la borne positive :

7. Écrire l'équation de réaction associée à la transformation électrochimique réalisée et justifier qu'on parle pour cette transformation de *transformation forcée*.

- Estimer la constante d'équilibre associée à cette équation de réaction.
- Calculer  $Q_{\text{ri}}$  puis en déduire comment évolue  $Q_{\text{r}}$  dans ce cas.
- Le critère d'évolution spontané semble-t-il respecté ? Justifier.

### C- Prévoir la masse d'étain déposée

On suppose que pendant . . . . . min on réalise l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain de concentration  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un courant d'intensité  $I = \dots\dots\dots \text{ mA}$ .

- Exprimer puis calculer la charge ayant traversé le circuit ?
- Exprimer puis calculer la masse de métal étain déposée sur l'électrode.
- Proposer au moins une application industrielle de ce type d'électrolyse.

### Données :

charge électronique élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$   
 constante d'Avogadro  $N_{\text{A}} = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 Masse molaire de l'étain :  $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

