

Piles et évolution

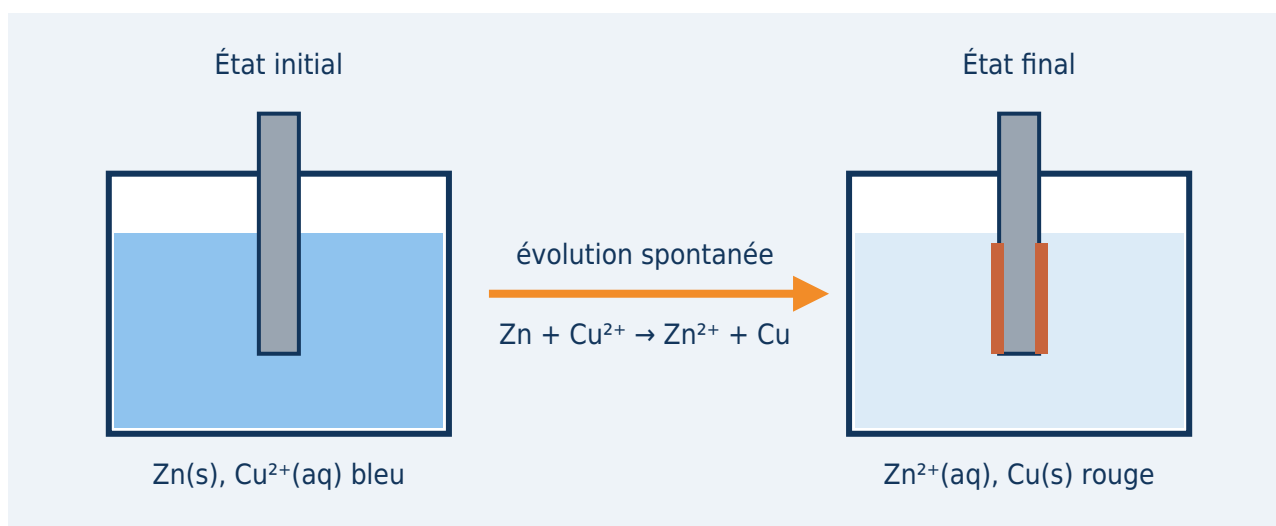
Cours de sciences physiques - niveau Terminale

Une pile de montre alimente un mouvement pendant des années sans être branchée à rien : de la chimie travaille à l'intérieur. Pourquoi une transformation se fait-elle dans un sens et pas dans l'autre, et comment en tirer de l'énergie électrique ? Ce chapitre relie le critère d'**évolution spontanée** d'un système chimique au fonctionnement des **piles**.

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

Une transformation qui se fait d'elle-même

Plongeons une lame de zinc dans une solution bleue de sulfate de cuivre(II). Après quelques minutes, un dépôt rouge de cuivre recouvre la lame, la solution se décolore peu à peu et la lame chauffe légèrement. Le système a évolué **sans intervention extérieure** : l'évolution est **spontanée**. Des électrons ont été transférés directement des atomes de zinc aux ions cuivre(II) : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$.



Une lame de zinc dans une solution de cuivre(II) : dépôt de cuivre et décoloration de la solution.

L'expérience inverse (une lame de cuivre dans une solution de sulfate de zinc) ne donne rien d'observable. La transformation possède donc un **sens d'évolution** que l'on sait prévoir.

Évolution spontanée : le critère Q_r et K

On considère la réaction de transformation modélisée par $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, où les

espèces dissoutes sont notées avec leur concentration $[X]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les solides et le solvant n'apparaissent pas dans l'expression.

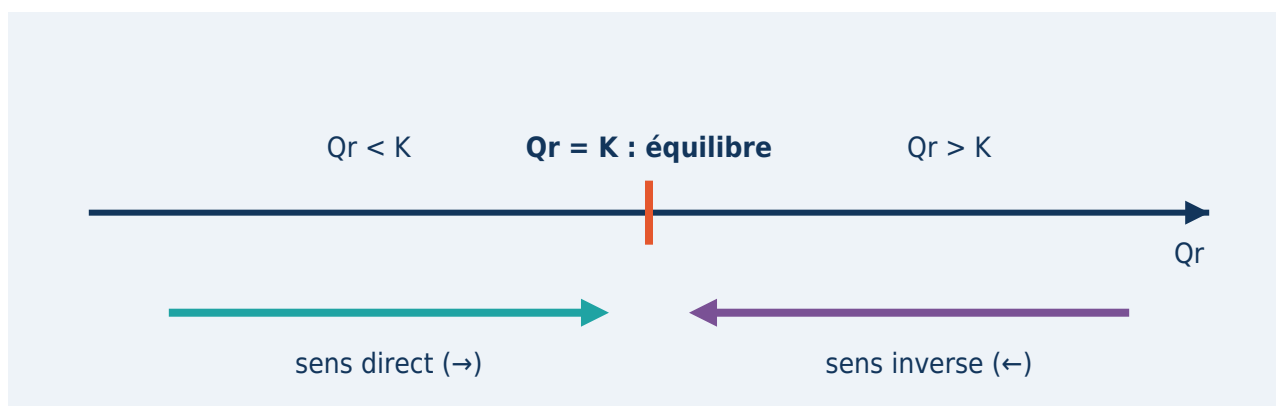
FORMULE À RETENIR

$$Q_r = ([C]^c \times [D]^d) \div ([A]^a \times [B]^b)$$

Q_r est le **quotient de réaction**, sans unité (les concentrations sont divisées par $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Il dépend de l'état du système et varie au cours de la transformation. À l'équilibre, $Q_r = K$, la **constante d'équilibre**, qui ne dépend que de la température et de l'écriture de l'équation.

LOI

On compare le quotient initial $Q_{r,i}$ à K . Si **$Q_{r,i} < K$** , le système évolue dans le **sens direct** ; si **$Q_{r,i} > K$** , dans le **sens inverse** ; si **$Q_{r,i} = K$** , il n'évolue pas. Au cours de l'évolution spontanée, Q_r se rapproche toujours de K .



Le quotient de réaction évolue toujours vers la constante d'équilibre K .

APPLICATION NUMÉRIQUE

Pour $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$, $Q_r = [\text{Zn}^{2+}] \div [\text{Cu}^{2+}]$ et $K \approx 2 \times 10^{37}$ à 25°C . Avec $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} = 0,50 \div 0,50 = \mathbf{1,0}$, très inférieur à K : l'évolution est spontanée dans le sens direct et quasi totale, puisque K est gigantesque.

Transfert d'électrons et couples oxydant-réducteur

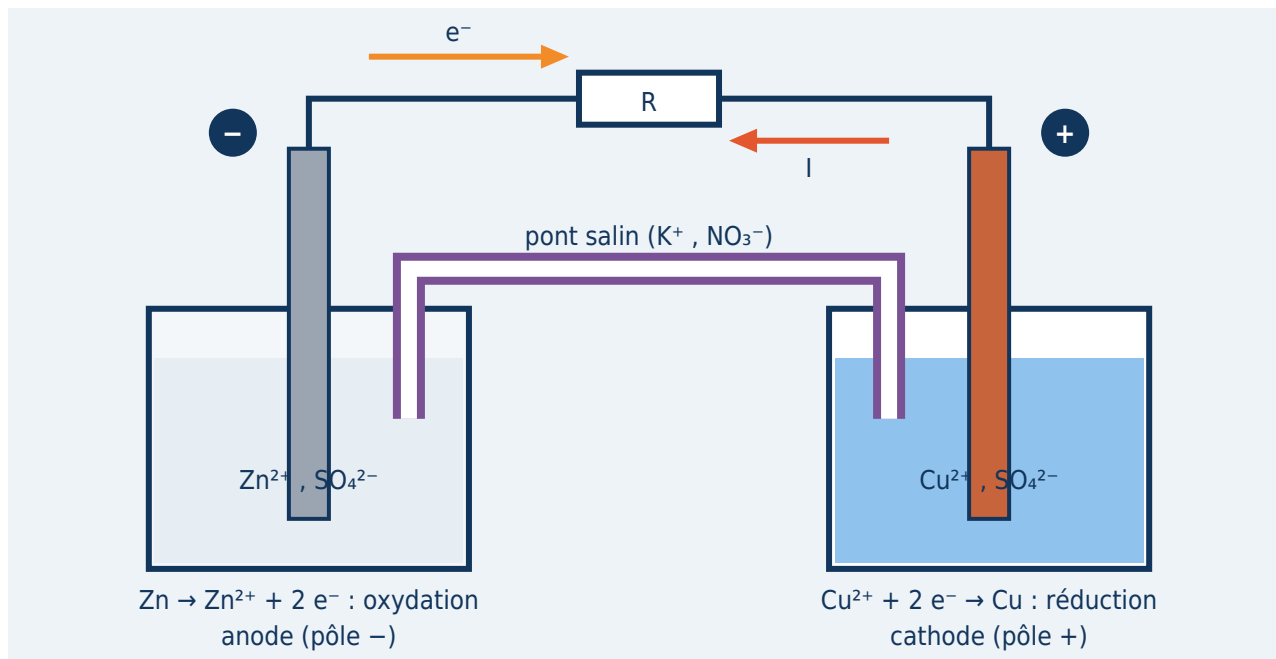
DÉFINITION

Un **oxydant** est une espèce capable de **gagner** un ou plusieurs électrons ; un **réducteur** est une espèce capable d'en **céder**. Ils forment un couple Ox/Red associé à la demi-équation $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$. Une **oxydation** est une perte d'électrons, une **réduction** un gain d'électrons.

Ici, deux couples interviennent : Cu^{2+}/Cu (oxydant Cu^{2+}) et Zn^{2+}/Zn (réducteur Zn). La réaction de transfert résulte de : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (oxydation) et $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (réduction). Dans la lame plongée directement, les électrons passent d'une espèce à l'autre sur place, et l'énergie est libérée sous forme de chaleur.

Constitution et fonctionnement d'une pile

Pour récupérer cette énergie sous forme électrique, on **sépare** les deux couples dans deux demi-piles reliées par un conducteur ionique, le **pont salin**. Les électrons ne peuvent plus passer que par le circuit extérieur : on obtient une **pile**.



La pile Daniell : les électrons sortent par la lame de zinc (pôle -) et rentrent par la lame de cuivre (pôle +).

PROPRIÉTÉ

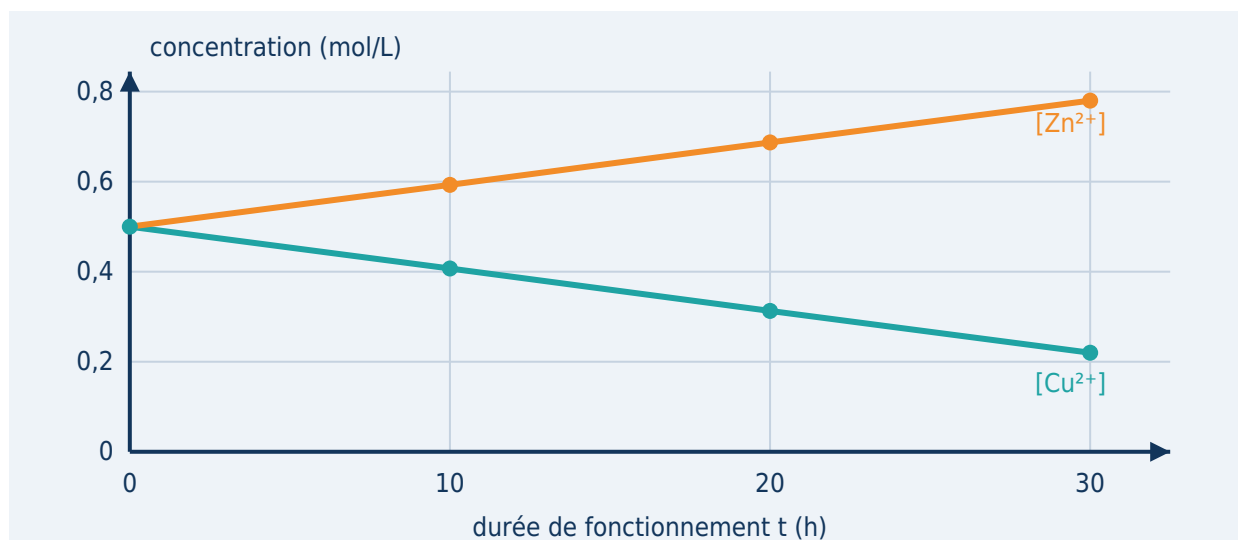
Dans une pile, **l'anode** est l'électrode où a lieu l'**oxydation** : c'est le **pôle -**. **La cathode** est l'électrode où a lieu la **réduction** : c'est le **pôle +**. Les électrons circulent dans le circuit extérieur de l'anode vers la cathode ; le **courant conventionnel** circule en sens inverse, du pôle + vers le pôle -.

Dans le pont salin, ce sont les **ions** qui assurent le passage du courant : les anions migrent vers la demi-pile de l'anode, les cations vers celle de la cathode. Le pont ferme le circuit et maintient l'**électroneutralité** des solutions. On schématise la pile par : $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$, l'anode étant à gauche. Sa tension à vide (force électromotrice) vaut environ **1,1 V**.

Piles et évolution d'un système : l'usure

Quand la pile débite, Zn est consommé et Cu^{2+} aussi : $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente, $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue, donc **Q_r augmente** et tend vers K . Lorsque Q_r atteint K , le système est à l'équilibre : plus

aucun courant, la pile est **usée**. Si l'un des réactifs est entièrement consommé avant, c'est lui qui limite la durée de fonctionnement.



Pile Daniell débitant 50 mA (100 mL par demi-pile) : $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue et $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente linéairement.

Bilan quantitatif : quantité d'électricité et capacité

Un courant d'intensité I constante pendant la durée Δt transporte la **quantité d'électricité** $Q = I \times \Delta t$. Cette charge est portée par les électrons : $Q = n(e^-) \times F$, où $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la **constante de Faraday**, charge d'une mole d'électrons ($F = N_A \times e$).

FORMULE À RETENIR

$$Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$$

Q en coulombs (C), I en ampères (A), Δt en secondes (s), $n(e^-)$ en mol, $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. La capacité d'une pile s'exprime aussi en $\text{mA} \cdot \text{h}$: $1 \text{ mA} \cdot \text{h} = 3,6 \text{ C}$.

Pour une demi-équation qui met en jeu n électrons par entité ($n = 2$ pour $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$), la quantité de matière transformée est liée à celle des électrons : $n(\text{Zn consommé}) = n(e^-) \div 2$.

EXEMPLE RÉSOLU

Une pile Daniell contient 100 mL de solution de Cu^{2+} à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (le zinc est en excès). Cu^{2+} est le réactif limitant : $n(\text{Cu}^{2+}) = 0,50 \times 0,100 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, donc $n(e^-) = 2 \times 5,0 \times 10^{-2} = 0,100 \text{ mol}$. La charge maximale est $Q = 0,100 \times 96\,500 = \mathbf{9,65 \times 10^3 \text{ C}}$, soit $2,7 \times 10^3 \text{ mA} \cdot \text{h}$. Débitant 50 mA, elle fonctionne $\Delta t = Q \div I = 9\,650 \div 0,050 = \mathbf{1,93 \times 10^5 \text{ s} \approx 53,6 \text{ h}}$.

ERREUR FRÉQUENTE

Ne pas confondre l'**anode** (oxydation) avec le pôle + : dans une pile, l'anode est le pôle
Fiche en ligne : sciences-physiques-pdf.fr/evolution-spontanee-et-piles-cours-sciences-terminale/ · Cours, exercices, TP
et contrôles corrigés de sciences physiques sur sciences-physiques-pdf.fr · page 4/5

négatif. Ne pas écrire de solide dans Q_r , ne pas oublier l'exposant du coefficient stœchiométrique (Ag^+ au carré pour $2 Ag^+$), et ne pas faire circuler les électrons dans le pont salin.

L'essentiel à retenir

- Q_r = produit des concentrations des produits ÷ produit de celles des réactifs, avec exposants ; solides et solvant absents.
- $Q_{r,i} < K$: sens direct ; $Q_{r,i} > K$: sens inverse ; $Q_r = K$: équilibre. Q_r tend toujours vers K .
- Une pile convertit en énergie électrique l'énergie d'une transformation spontanée par transfert d'électrons, en séparant les deux couples.
- Anode = oxydation = pôle – ; cathode = réduction = pôle + ; les électrons vont de l'anode à la cathode dans le fil.
- Le pont salin ferme le circuit par les ions et assure l'électroneutralité.
- $Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$ avec $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; la pile est utilisée lorsque $Q_r = K$ ou qu'un réactif est épuisé.