



Évolution spontanée Générateurs électrochimiques

chap.5

Jallu Laurent

I.	Critère d'Évolution spontanée.....	2
•	Exemple d'une transformation entre deux couples acide/base	2
•	Mise en œuvre de cette transformation dans 3 situations différentes.....	2
•	Conclusion générale : Critère d'évolution spontanée d'un système chimique.....	5
➤	Critère d'évolution spontanée	5
II.	Application aux Générateurs électrochimiques.....	5
•	Réalisation d'une pile Cuivre - Zinc.....	5
•	Fonctionnement de la pile Cuivre - Zinc	6
	Remarque	7
•	Définition.....	7
➤	Réactions aux électrodes	7
➤	Notation de la pile Cuivre – Zinc.....	8
•	Généralisation.....	8
➤	Symbole de la pile.....	8
➤	Capacité de la pile	9
III.	La recherche de la performance	10



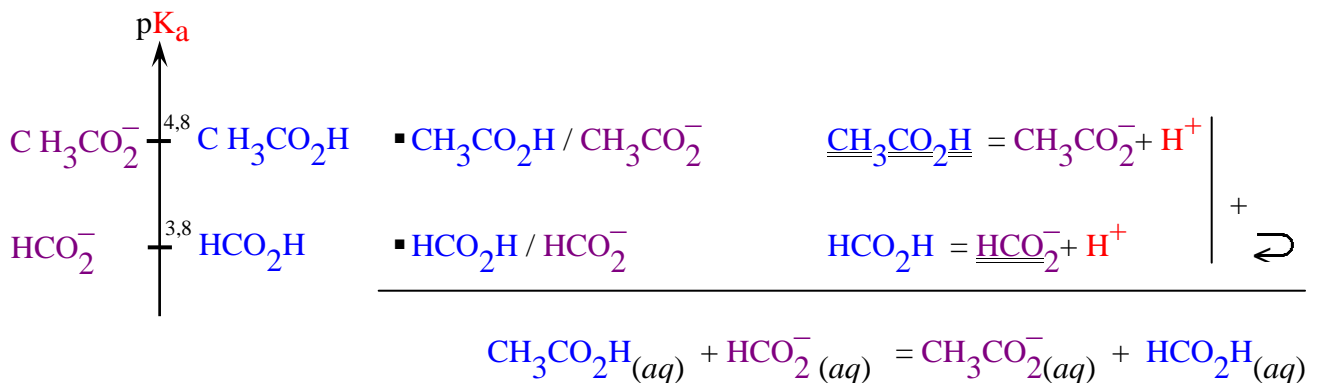
L'évolution spontanée : *Générateurs électrochimiques*

I. Critère d'Évolution spontanée

- Exemple d'une transformation entre deux couples acide/base



Le sens d'évolution du système n'est a priori pas connu, la transformation est écrite dans un sens arbitraire :



Son Quotient réactionnel est à tout instant :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times [\text{HCO}_2^-]}$$

Sa valeur à l'équilibre :

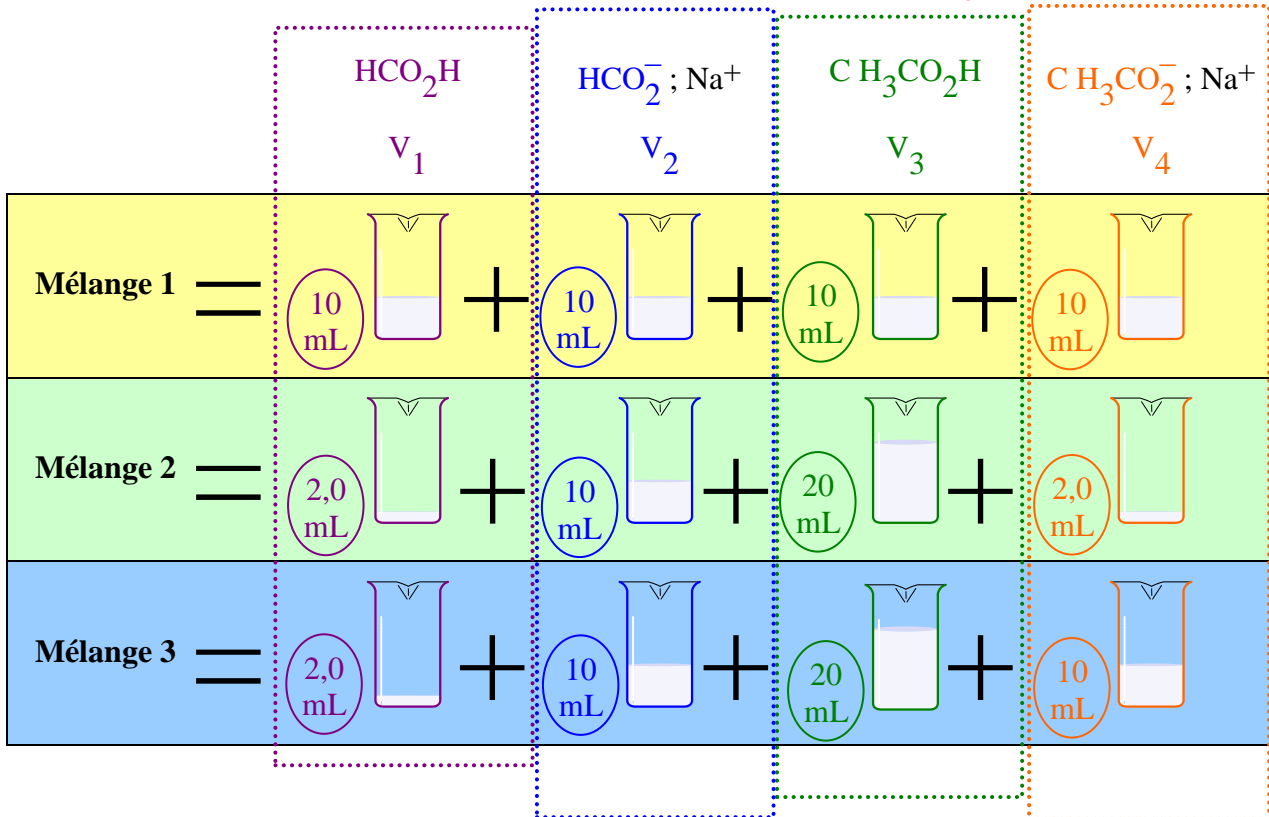
$$Q_{r,eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]^{eq} \times [\text{HCO}_2\text{H}]^{eq}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^{eq} \times [\text{HCO}_2^-]^{eq}} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,8}} = 10^{-1} = \mathbf{0,10}$$

- Mise en œuvre de cette transformation dans 3 situations différentes



A l'instant initial d'avancement nul ($x = 0$), on mélange les 4 solutions :

LES CONCENTRATIONS INITIALES SONT TOUTES IDENTIQUES : C



→ Il s'agit donc de 3 situations initialement différentes avec les 4 espèces présentes dès l'instant t_0 du mélange. Elles se distinguent par des valeurs différentes de $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]^i \times [\text{HCO}_2\text{H}]^i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^i \times [\text{HCO}_2^-]^i} = \frac{\frac{CV_4}{V_T} \times \frac{CV_1}{V_T}}{\frac{CV_3}{V_T} \times \frac{CV_2}{V_T}} = \frac{V_4 V_1}{V_3 V_2}$$

Par ailleurs pour chacun d'eux, on a :

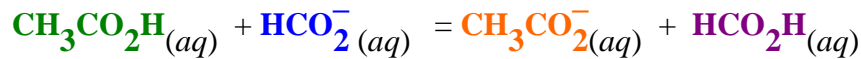
$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]^i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^i} = \frac{\frac{CV_4}{V_T}}{\frac{CV_3}{V_T}} = \frac{V_4}{V_3}, \quad (3) \quad \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]^{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^{\text{eq}}} = 10^{(\text{pH} - \text{pKa}_2)}$$

$$\frac{[\text{HCO}_2^-]^i}{[\text{HCO}_2\text{H}]^i} = \frac{\frac{CV_2}{V_T}}{\frac{CV_1}{V_T}} = \frac{V_2}{V_1}, \quad (4) \quad \frac{[\text{HCO}_2^-]^{\text{eq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]^{\text{eq}}} = 10^{(\text{pH} - \text{pKa}_1)}$$

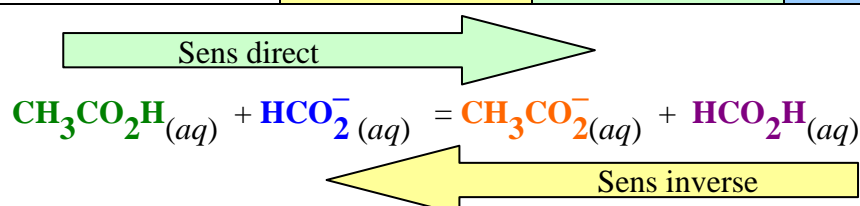
Seule constante, $Q_{r,\text{eq}} = 0,10$ quotient réactionnel à l'équilibre, est commune aux 3.



De la mesure du pH des 3 équilibres, on déduit les évolutions des rapports (3) et (4), $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$ et $\frac{[\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2^-]}$ au cours des transformations, depuis l'instant initial jusqu'à l'équilibre. Le sens d'évolution de chaque transformations est déduit des variations ainsi calculées.



	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
$Q_{r,i} = \frac{V_4 V_1}{V_3 V_2}$	1	0,02	0,1
$Q_{r,eq}$	0,10	0,10	0,10
pH (mesuré à l'équilibre)	4,3	4,1	4,5
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]^i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^i} = \frac{V_4}{V_3}$	1,0	0,10	0,50
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]^{eq}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^{eq}} = 10^{(\text{pH} - 4,8)}$	$10^{(4,3 - 4,8)}$ $= 10^{-0,5}$ = 0,32	$10^{(4,1 - 4,8)}$ $= 10^{-0,7}$ = 0,20	$10^{(4,5 - 4,8)}$ $= 10^{-0,3}$ = 0,50
Variations de CH_3CO_2^-	↓	↑	<i>Pas de variation</i>
Variations de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	↑	↓	<i>Pas de variation</i>
$\frac{[\text{HCO}_2^-]^i}{[\text{HCO}_2\text{H}]^i} = \frac{V_2}{V_1}$	1,0	5,0	5,0
$\frac{[\text{HCO}_2^-]^{eq}}{[\text{HCO}_2\text{H}]^{eq}} = 10^{(\text{pH} - 3,8)}$	$10^{(4,3 - 3,8)}$ $= 10^{+0,5}$ = 3,2	$10^{(4,1 - 3,8)}$ $= 10^{+0,3}$ = 2,0	$10^{(4,5 - 3,8)}$ $= 10^{+0,7}$ = 5,0
Variations de HCO_2^-	↑	↓	<i>Pas de variation</i>
Variations de HCO_2H	↓	↑	<i>Pas de variation</i>
Évolution de la transformation	Sens inverse	Sens direct	Pas d'évolution



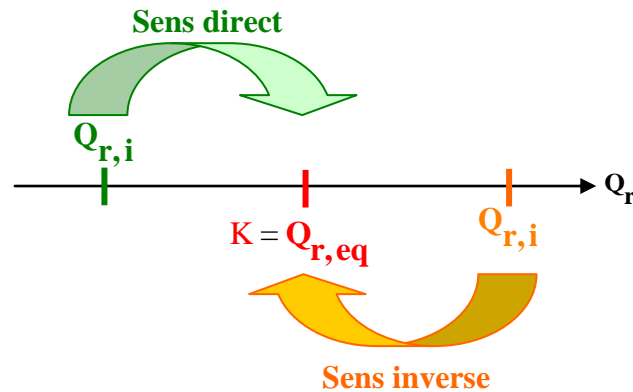


• Conclusion générale : Critère d'évolution spontanée d'un système chimique

➤ Critère d'évolution spontanée

Le sens spontané d'évolution d'un système chimique fait évoluer le quotient réactionnel initial vers la constante d'équilibre $K = Q_{r,eq}$ de sorte que :

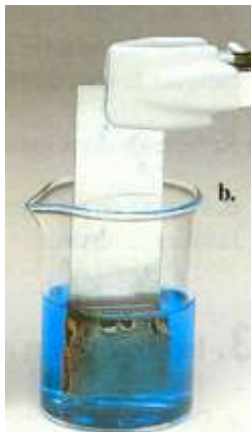
- la transformation évolue dans le « **SENS DIRECT** » si $Q_{r,i} < K$,
- la transformation évolue dans le « **SENS INVERSE** » si $Q_{r,i} > K$.



II. Application aux Générateurs électrochimiques

• Réalisation d'une pile Cuivre - Zinc

La réaction spontanée d'oxydation du Zinc par une solution de Cuivre II, échange des électrons depuis la lame de Zinc vers les cations Cu^{2+} de la solution : un dépôt de Cuivre métal apparaît sur la lame de Zinc.



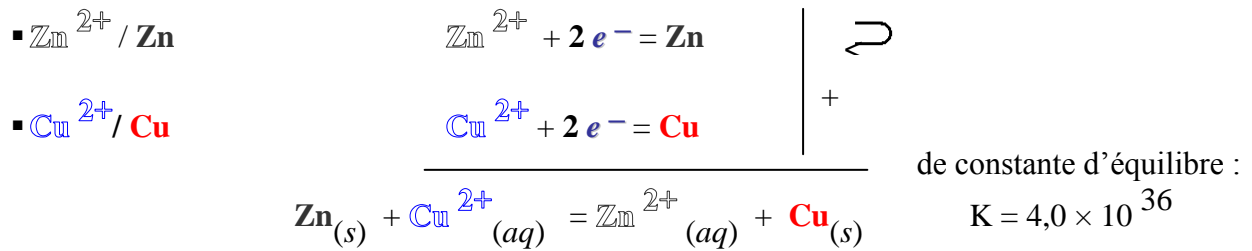
Réalisation et étude d'une pile : La pile Daniell



Le dispositif ainsi constitué, les électrons ne peuvent transiter que par le circuit extérieur. La « pile » génère un courant électrique lorsque la lame de Zinc, par le biais de conducteurs externes, est reliée à la solution de cuivre II.



En fonctionnement, la pile est un système hors d'état d'équilibre :

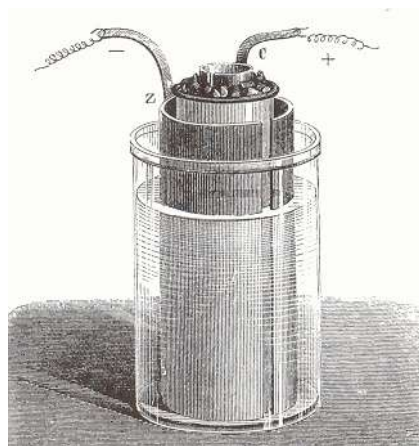


Selon les conditions initiales, les solutions de Cuivre II et de Zinc II sont à la même concentration $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, les volumes prélevés sont tous deux de 20 mL. Il vient :

$$Q_{r,i} = \frac{\left[\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} \right]^i}{\left[\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} \right]^i} = \frac{\frac{n}{V} \text{Zn}^{2+}}{\frac{n}{V} \text{Cu}^{2+}} = \frac{n^i \text{Zn}^{2+}}{n^i \text{Cu}^{2+}} = 1,0 \quad \text{et} \quad Q_{r,eq} = \frac{\left[\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} \right]^{eq}}{\left[\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} \right]^{eq}} = 4,0 \times 10^{36}$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le sens spontané est le sens direct : Les cations Cuivre II capturent les électrons du Zinc métallique.

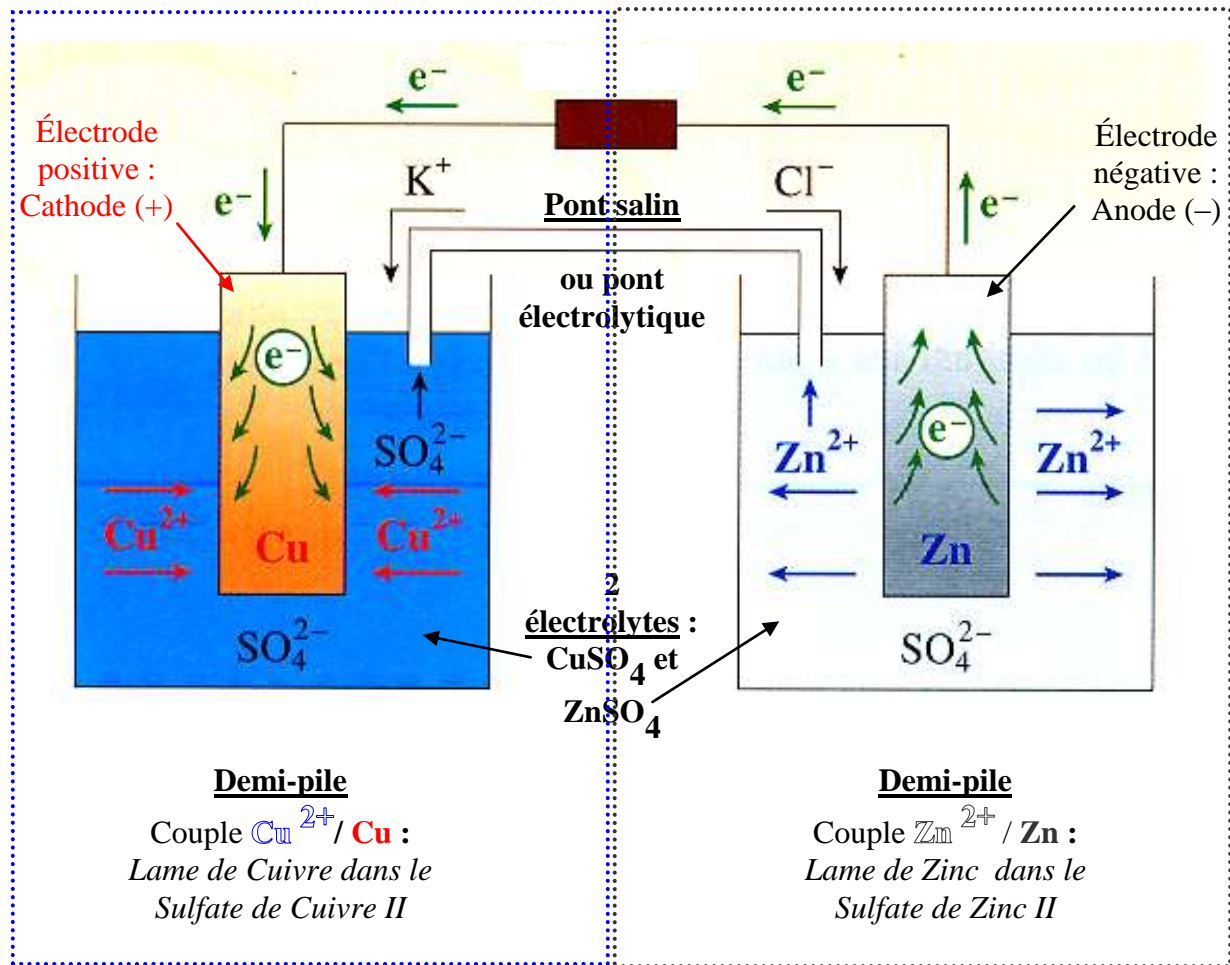
C'est le principe de la « **pile Daniell** » (1836) aux bornes de laquelle la tension mesurée entre les deux électrodes vaut **1,1 V** dans les « conditions normales ». Le **Cuivre** est le **pôle positif (Cathode)** de la pile et le **Zinc** est le **pôle négatif (Anode)**.



Définition

Une pile électrochimique génère un courant issu de la transformation de l'énergie chimique (évolution spontanée d'un système hors d'équilibre) en énergie électrique.

- Fonctionnement de la pile Cuivre - Zinc



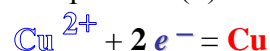
Remarque : Le pont salin, par la double circulation des ions spectateurs qu'il contient, assure l'électroneutralité de chaque demi-pile, indispensable à l'évolution du système : Les ions Cuivre II sont réduits en Cuivre métal à la cathode, tandis qu'à l'anode le zinc métal s'oxyde en ions Zinc II. L'apport de K^+ dans l'une, et de Cl^- dans l'autre, compensent l'oxydoréduction du Cuivre et du Zinc.

- **Définition**

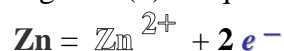
La « tension à vide » de la pile, lorsqu'elle ne débite aucun courant, s'appelle la « force électromotrice » de la pile (f.e.m). Cette f.e.m. E dépend des concentrations des solutions électrolytiques ainsi que des couples redox utilisés. Dans les conditions normales (pression, température et concentration), soit 1 mol.L^{-1} pour les électrolytes, $E = 1,1\text{V}$ pour la pile Cuivre - Zinc.

➤ **Réactions aux électrodes**

La **Cathode** (électrode de Cuivre), borne positive (+) de la pile, est le siège d'une **réduction** :



L'**Anode** (électrode de Zinc), borne négative (-) est quant à elle, le siège d'une **oxydation** :



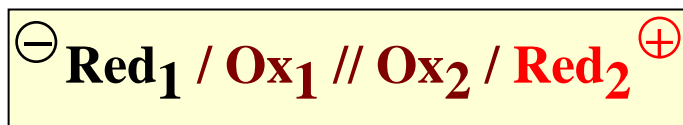


➤ Notation de la pile Cuivre – Zinc



• Généralisation

- Par extension à deux couples rédox distincts Red_1/Ox_1 et Red_2/Ox_2 disposés selon *deux demi-piles* couplées par un *pont électrolytique* et composés de sorte que le quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$ de l'oxydoréduction spontanée entre eux les place « **hors de l'équilibre** », il est possible de former le **générateur électrochimique** :



Si toutefois Red_1 ou/et Red_2 ne peuvent constituer l'électrode solide nécessaire au montage, il est fait appel à une « *électrode inerte* » (platine, carbone graphite ...) comme intermédiaire pour conduire les électrons :



(On a supposé ici une électrode négative en Platine dans la demi-pile Red_1/Ox_1)

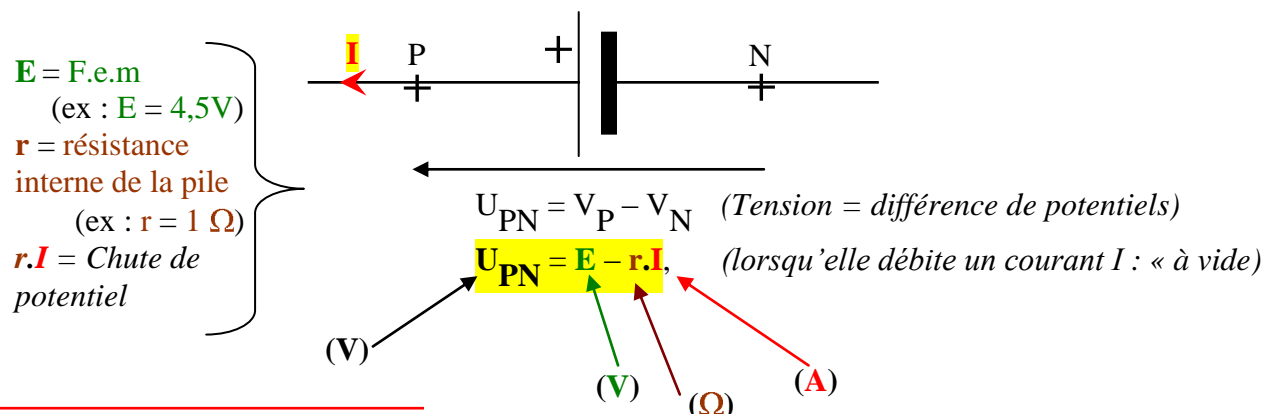
Il y a toujours :

Une oxydation anodique (perte d' e^-) : À la **borne négative** \ominus on a $\text{Red}_1 = \text{Ox}_1 + n e^-$.

Une réduction cathodique (gain d' e^-) : À la **borne positive** \oplus on a $\text{Ox}_2 + n e^- = \text{Red}_2$.

➤ Symbole de la pile

(**E, r**) caractéristiques du générateur électrochimique





Bien entendu, le **courant I** que la pile génère est fonction des récepteurs qui composent le circuit extérieur. Il est considéré comme constant du fait de sa grande stabilité et **circule de la borne positive à la borne négative hors du générateur**. Ce sens est contraire de celui des électrons.

La **force électromotrice E** (« tension à vide » : inscrite sur le corps de la pile) dépend quant à elle des couples intervenants mais aussi des conditions de Pression, Température et Concentration.

➤ Capacité de la pile

Une pile en fonctionnement (« qui débite un courant I ») est un système chimique qui évolue jusqu'à atteindre **spontanément** son équilibre $K = Q_{r,eq}$.

Par l'avancement « x » il est possible de connaître à un instant « t » la quantité d'électrons ayant circulé dans le circuit durant la transformation. Cette quantité **N** d'électrons (**nombre de moles d'électrons**) représente une charge **Q (en Coulomb)** puisque chaque électron porte en Coulomb « $q_{e-} = -e$ » avec $e = 1,60 \times 10^{-19} C$ charge élémentaire :

$$Q = N \times (N_A \times q_{e-}), \text{ où } N_A \text{ est le nombre d'Avogadro } (N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

Définition : $F = N_A \times |q_{e-}| = N_A \times e = 6,022\ 141\ 99 \times 10^{23} \times 1,602\ 176\ 53 \times 10^{-19}$

$F = 96,5 \times 10^3 C \cdot \text{mol}^{-1}$ est la **constante de Faraday**. C'est la charge globale (souvent **96 500 C**) d'une mole de charges élémentaires.

Et $Q = -N \times F$, charge négative des **N** moles d'électrons échangés au cours de la transformation.

Exemple de la pile Cuivre – Zinc du TP

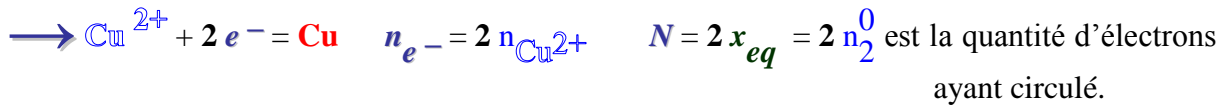
	Avancement	$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$			
État initial t_0	$x = 0$	n_1^0	n_2^0	n_3^0	n_4^0
État intermédiaire t	x	$n_1^0 - x$	$n_2^0 - x$	$n_3^0 + x$	$n_4^0 + x$
État final	x_{eq}	$n_1^0 - x_{eq}$	$n_2^0 - x_{eq}$	$n_3^0 + x_{eq}$	$n_4^0 + x_{eq}$

Si l'avancement à l'État d'équilibre aboutit à la **disparition du réactif limitant** ($x_{eq} = x_{max}$ la transformation est totale), celui-ci sera le plus souvent le « **cation électrolytique** » (ici : $Cu^{2+}_{(aq)}$ disparaît). L'électrode solide ($Zn_{(s)}$) est en large excès.



$$\rightarrow n_2^0 - x_{eq} = 0$$

$x_{eq} = n_2^0$ est la quantité consommée d'ions Cuivre.



$$Q = -N \times F = -2 n_2^0 F.$$

(AN du TP) : $n_2^0 = C.V = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

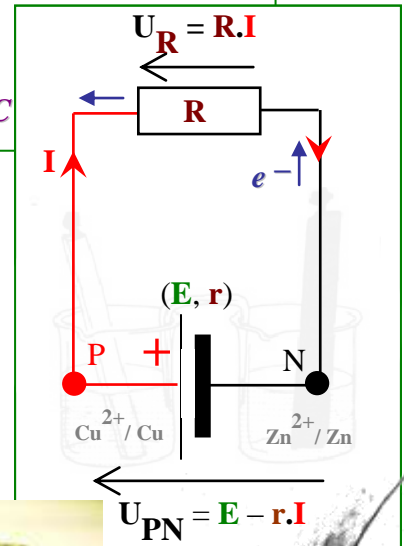
et $Q = -2 n_2^0 F = -2 \times 2,0 \cdot 10^{-3} \times 96\,500 = -3,9 \cdot 10^3 \text{ C}$

Si le temps ΔT de circulation de cette charge Q est connu : $I = \frac{|Q|}{\Delta T}$.

Ou bien $|Q| = I \times \Delta T$.
(C) (A) (s)
(IC = 1A × 1s)
(3 600 C = 1A × 1h = 1 A.h)

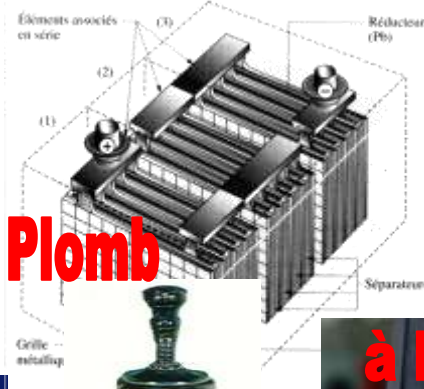
La Capacité χ d'une pile est la charge maximale mesurée en « A.h » qu'elle peut fournir (1 A.h = 3600 C).

Exemple : $\chi = \frac{|Q|}{3600} = \frac{3,9 \cdot 10^3}{3600} = 1,1 \text{ A.h} = \ll 1\,100 \text{ mA.h} \gg$



III. La recherche de la performance

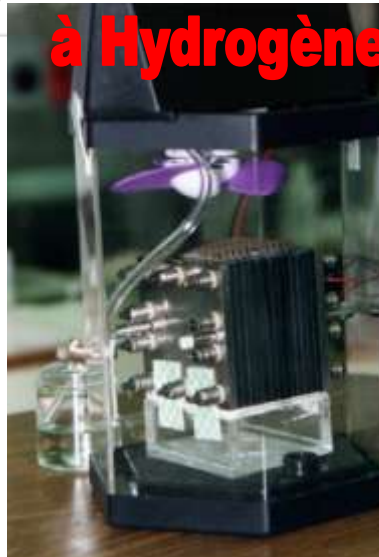
Alcaline



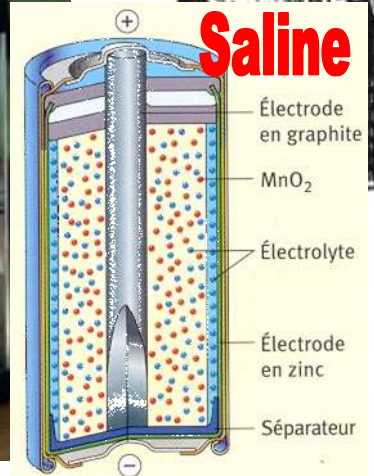
Plomb



à Hydrogène



Saline



Volta