

Sens d'évolution spontanée : équilibre, piles et électrolyse

Pourquoi une pile finit-elle par être « à plat » alors qu'il reste encore du métal dedans ? Et comment un chargeur arrive-t-il à faire marcher la chimie... à l'envers ?

Ce que tu vas savoir faire

- Calculer un taux d'avancement final et reconnaître une transformation totale ou non totale
- Écrire un quotient de réaction Q_r et prévoir le sens d'évolution spontanée en comparant Q_r à K
- Expliquer le fonctionnement d'une pile : pôles, électrodes, réactions, pont salin, rôle du circuit extérieur
- Calculer la capacité électrique d'une pile à partir de sa composition initiale
- Décrire une électrolyse et relier durée, intensité et quantités de matière formées
- Citer des dispositifs de conversion d'énergie chimique $\rightleftharpoons$ électrique (piles, accumulateurs, électrolyseurs, photosynthèse)

À revoir avant de commencer

- Tableau d'avancement, avancement maximal, réactif limitant (1re)
- Couples oxydant/réducteur, demi-équations électroniques, équation d'oxydoréduction (1re)
- Concentration molaire, quantité de matière $n = m/M$ et $n = c \cdot V$
- pH et concentration en ions oxonium (fiche 1)
- Intensité du courant, charge électrique (collège, 1re)

1 Le cours

1. Transformation totale ou non totale ?

En Première, une transformation s'arrêtait quand le **réactif limitant** était épuisé. Mais dissous de l'acide éthanoïque (l'acide du vinaigre) dans l'eau à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: si la réaction avec l'eau était totale, on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc un pH de 2,0. Or le pH-mètre affiche 3,4 ! Il s'est formé **beaucoup moins** d'ions oxonium que prévu, alors qu'il reste plein d'acide : la transformation s'est arrêtée « en route ».

Définitions – Avancement final, taux d'avancement final

- L'**avancement maximal** x_{max} (en mol) est celui qu'on atteindrait si le réactif limitant disparaissait totalement.
- L'**avancement final** x_f (en mol) est celui réellement atteint à la fin de la transformation (on le déduit d'une mesure : pH, conductivité, absorbance...).

- Le **taux d'avancement final** est le nombre sans unité : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$, avec $0 \leq \tau \leq 1$ (souvent exprimé en %).
- Si $\tau = 1$ (100 %), la transformation est **totale** ; si $\tau < 1$, elle est **non totale** (on dit aussi « limitée »).

Exemple résolu – L'acide éthanoïque dans l'eau

On prépare $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration apportée $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH mesuré vaut 3,4. Déterminer τ .

Solution

Équation : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. L'eau est le solvant (en excès), l'acide est limitant.

Avancement maximal : $x_{\max} = c \cdot V = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Avancement final : $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = c^\circ \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot V = 10^{-3,4} \times 0,100 = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

Taux : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{4,0 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-3}} = 0,040$, soit 4,0 %. Seules 4 molécules d'acide sur 100 ont réagi : la transformation est **très limitée**.

Définition – État d'équilibre chimique (modèle de l'équilibre dynamique)

Quand une transformation est non totale, l'état final contient **tous les réactifs et tous les produits**. On la modélise par **deux réactions opposées** (sens direct et sens inverse) qui se produisent simultanément. À l'état final, elles ont **la même vitesse** : les quantités de matière ne varient plus à l'échelle macroscopique, alors qu'à l'échelle microscopique les molécules continuent de réagir dans les deux sens. Le système est dans un **état d'équilibre chimique** ; on écrit le symbole $\rightleftharpoons$ dans l'équation.

Au labo – Prouver qu'il reste des réactifs

On mélange une solution d'ions fer(III) Fe^{3+} (jaune pâle) et une solution d'ions thiocyanate SCN^- (incolore) : il se forme l'ion FeSCN^{2+} , rouge sang : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$.

On répartit le mélange final dans trois tubes : le tube 1 sert de témoin ; dans le tube 2, on ajoute quelques gouttes de solution de Fe^{3+} ; dans le tube 3, quelques gouttes de SCN^- . **Les tubes 2 et 3 deviennent plus rouges** que le témoin. Conclusion : dans l'état final, il restait des ions SCN^- (qui ont réagi avec les Fe^{3+} ajoutés) **et** des ions Fe^{3+} . Aucun des deux réactifs n'avait disparu : la transformation était non totale.

2. Quotient de réaction et constante d'équilibre

Pour savoir « où en est » un système et dans quel sens il va évoluer, on calcule un nombre qui résume sa composition : le quotient de réaction.

Définition – Quotient de réaction Q_r

Pour une réaction d'équation $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D}$ en solution aqueuse, le quotient de réaction dans un état donné du système est :

$$Q_r = \frac{([C]/c^\circ)^c ([D]/c^\circ)^d}{([A]/c^\circ)^a ([B]/c^\circ)^b} \quad \text{noté plus simplement} \quad Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- $[X]$: concentration de l'espèce dissoute X en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la **concentration standard**. Q_r est donc **sans unité**.
- Le **solvant** (l'eau) et les **solides** n'apparaissent pas dans Q_r (on dit que leur « activité » vaut 1).
- Les coefficients stœchiométriques deviennent des **puissances** ; produits au numérateur, réactifs au dénominateur.

Exemple résolu – Écrire des quotients de réaction

Écrire Q_r pour : (a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$; (b) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$; (c) $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

Solution

(a) L'eau est le solvant : $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$. (b) Les métaux sont solides : $Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$.

(c) Attention au coefficient 2 : $Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$.

Loi – Constante d'équilibre $K(T)$

Lorsqu'un système atteint l'état d'équilibre, son quotient de réaction prend une valeur particulière, appelée **constante d'équilibre** et notée K :

$$Q_{r,\text{éq}} = K(T)$$

K est sans unité. Elle **ne dépend que de la réaction et de la température T** : elle ne dépend **pas** de la composition initiale du système.

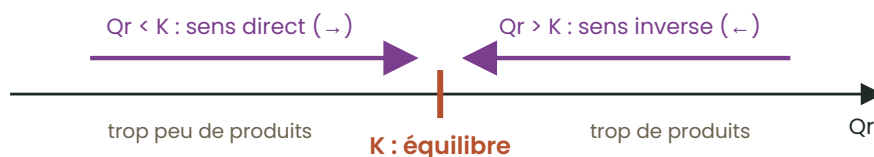
Au labo – Vérifier que $Q_{r,\text{éq}}$ ne dépend pas de l'état initial

On mesure à 25°C le pH de plusieurs solutions d'acide éthanoïque de concentrations apportées différentes. On en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$, puis $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ et $Q_{r,\text{éq}}$. Les taux τ sont tous différents (plus la solution est diluée, plus τ est grand), mais on trouve **toujours** $Q_{r,\text{éq}} \approx 1,7 \times 10^{-5}$: c'est K à 25°C .

Valeur de K : plus K est grande, plus l'état d'équilibre est riche en produits. Si $K > 10^4$, on considère souvent la transformation comme **totale** ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$: $K \approx 10^{37}$). Mais τ dépend aussi des quantités initiales, pas seulement de K .

3. Le critère d'évolution spontanée

Un système hors équilibre évolue **spontanément** (sans intervention extérieure) de manière à ce que Q_r se rapproche de K , jusqu'à l'atteindre.



Quel que soit l'état initial, Q_r évolue vers K : le système « court » vers l'équilibre.

Loi – Critère d'évolution spontanée

On calcule le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ et on le compare à $K(T)$:

- si $Q_{r,i} < K$: le système évolue spontanément dans le **sens direct** (formation des produits) ; Q_r augmente ;
- si $Q_{r,i} > K$: le système évolue spontanément dans le **sens inverse** ; Q_r diminue ;
- si $Q_{r,i} = K$: le système est **déjà à l'équilibre** ; sa composition ne change pas.

Méthode – Prévoir le sens d'évolution d'un système

(1) Écrire l'équation et Q_r (sans solvant ni solide). (2) Calculer les concentrations **dans le mélange** (le volume total change quand on mélange deux solutions !). (3) Calculer $Q_{r,i}$, le comparer à K et conclure par une phrase : « $Q_{r,i} < K$, donc le système évolue dans le sens direct ».

Exemple résolu – Argent, fer(II) et fer(III)

On considère la réaction $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, de constante $K = 3,2$ à 25°C . Dans un bécher contenant un fil d'argent, on a réalisé un mélange où $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans quel sens le système évolue-t-il ?

Solution

L'argent est solide, il n'apparaît pas : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i [\text{Fe}^{2+}]_i} = \frac{0,10}{0,10 \times 0,10} = 10$.

$Q_{r,i} = 10 > K = 3,2$: le système évolue spontanément dans le **sens inverse**. Le fil d'argent est oxydé en ions Ag^+ et des ions Fe^{3+} sont réduits en Fe^{2+} . Avec $[\text{Fe}^{3+}]_i = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on aurait $Q_{r,i} = 1,0 < K$: sens direct. C'est la composition qui décide !

Exemple résolu – Calculer l'état final à partir de K : l'estérification

On mélange $1,0 \text{ mol}$ d'acide éthanoïque et $1,0 \text{ mol}$ d'éthanol (sans solvant). Réaction :
acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau, $K = 4,0$. Ici l'eau est un **produit** (pas le solvant) : elle figure dans Q_r . Déterminer τ .

Solution

Tableau d'avancement : à l'équilibre, $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 1,0 - x_{\text{éq}}$ et $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = x_{\text{éq}}$.
Chaque concentration vaut n/V : le volume V se simplifie :

$$K = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(1,0 - x_{\text{éq}})^2} = 4,0 \implies \frac{x_{\text{éq}}}{1,0 - x_{\text{éq}}} = 2,0 \implies x_{\text{éq}} = \frac{2,0}{3,0} = 0,67 \text{ mol.}$$

Comme $x_{\text{max}} = 1,0 \text{ mol}$: $\tau = 0,67$, soit 67% . La fiche 8 montre comment dépasser ce « plafond ».

4. Transferts spontanés d'électrons : les piles

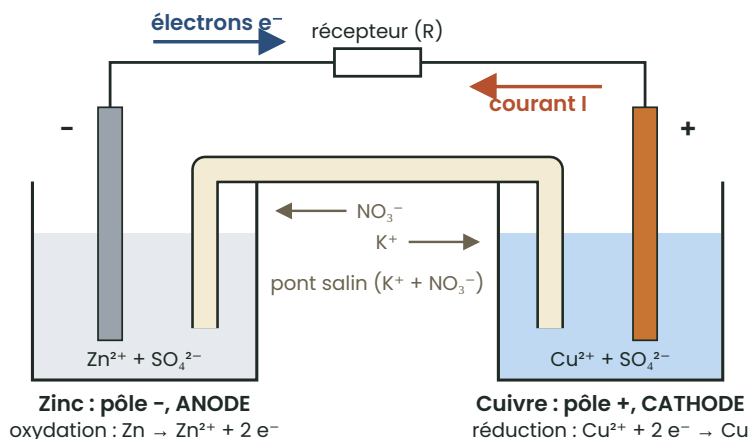
Plonge une lame de zinc dans une solution bleue de sulfate de cuivre : la lame se couvre de cuivre et la solution se décolore. Les électrons passent **directement** du zinc aux ions cuivre(II) :



L'idée géniale de la pile : **séparer** l'oxydant et le réducteur pour obliger les électrons à passer par un fil... et à faire fonctionner un appareil au passage.

Rappels – Oxydant, réducteur, oxydation, réduction

- Un **oxydant** peut **capter** des électrons, un **réducteur** peut en **céder** : couple $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$.
Oxydation = perte d'électrons (le réducteur est oxydé) ; **réduction** = gain d'électrons (l'oxydant est réduit).
- Oxydants usuels** : O_2 , Cl_2 , ion hypochlorite ClO^- (eau de Javel), ion permanganate MnO_4^- .
Réducteurs usuels : métaux, H_2 , acide ascorbique (vitamine C). Les métaux du **bloc s** (colonnes 1 et 2 : Li, Na, Mg...) sont de très bons réducteurs : ils perdent facilement 1 ou 2 électrons pour acquérir la structure du gaz noble qui les précède ($\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$).



La pile Daniell en fonctionnement : les électrons circulent dans le fil, les ions dans les solutions et le pont salin.

Définition – Constitution et fonctionnement d'une pile

- Une pile est formée de **deux demi-piles** (chacune = un conducteur métallique, l'électrode, plongeant dans une solution contenant l'autre espèce du couple) reliées par un **pont salin** (ou une membrane poreuse).
- L'**anode** est l'électrode où se produit une **oxydation** ; dans une pile, c'est le **pôle -** (elle « fournit » les électrons au circuit). La **cathode** est l'électrode où se produit une **réduction** ; c'est le **pôle +**.
- À l'extérieur de la pile, les **électrons** circulent dans les fils du pôle - vers le pôle + ; le **courant** circule en sens inverse (du + vers le -). Dans les solutions et le pont salin, ce sont les **ions** qui se déplacent.
- La **tension à vide** (ou force électromotrice, fem, notée E , en volts) est la tension mesurée entre les pôles quand la pile ne débite pas. Pile Daniell : $E \approx 1,1 \text{ V}$.
- Le **pont salin** (papier ou gel imbibé d'une solution ionique, ex. $\text{K}^+ + \text{NO}_3^-$) **ferme le circuit** (sans lui, $I = 0$), assure l'**électroneutralité** des solutions (les anions migrent vers l'anode où des cations Zn^{2+} apparaissent, les cations vers la cathode où des Cu^{2+} disparaissent) et empêche le **contact direct** oxydant/réducteur, qui gaspillerait l'énergie en chaleur.

Propriété – La pile, un système hors équilibre

La réaction qui a lieu dans la pile (bilan des deux demi-équations) est la transformation spontanée : pour la pile Daniell, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Pendant le fonctionnement, $Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ augmente et se rapproche de K . Quand $Q_r = K$, le système est à l'équilibre : il n'y a plus d'évolution, donc **plus de courant**. Une pile « usée » est une pile à l'équilibre (pour la pile Daniell, cela correspond en pratique à l'épuisement du réactif limitant, puisque K est énorme).

Propriété – Capacité électrique d'une pile

La **capacité** $Q_{\max}$ d'une pile est la charge électrique maximale qu'elle peut faire circuler dans le circuit au cours de sa vie :

$$Q_{\max} = n(e^-)_{\max} \cdot F = z \cdot x_{\max} \cdot F$$

- $Q_{\max}$ en coulombs (C) ; $n(e^-)_{\max}$ quantité maximale d'électrons échangés (mol) ; $x_{\max}$ avancement maximal (mol) ;
- z : nombre d'électrons échangés dans l'équation (sans unité) ; $F = N_A \cdot e \approx 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$: le **faraday**, charge d'une mole d'électrons.
- Si la pile débite un courant constant I (A), sa durée de fonctionnement est $\Delta t = \frac{Q_{\max}}{I}$ (s). On exprime aussi la capacité en ampère-heures : $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3\,600 \text{ C}$.

Établir l'expression de la capacité À SAVOIR ÉTABLIR

Une mole d'électrons porte une charge (en valeur absolue) $N_A \cdot e = 6,022 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}$: c'est F . Si z électrons sont échangés chaque fois que la réaction se produit une fois, alors pour un avancement x , il circule $n(e^-) = z x$ moles d'électrons, donc une charge $Q = z x F$. La charge est maximale quand $x = x_{\max}$ (réactif limitant épuisé) : $Q_{\max} = z x_{\max} F$.

Exemple résolu – Capacité d'une pile Daniell

Une pile Daniell contient $V = 100 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre à $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une lame de zinc de masse $m = 5,0 \text{ g}$ ($M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Calculer sa capacité, puis sa durée de fonctionnement si elle débite $I = 50 \text{ mA}$.

Solution

Quantités initiales : $n(\text{Cu}^{2+}) = c V = 0,10 \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n(\text{Zn}) = \frac{m}{M} = \frac{5,0}{65,4} = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Réactif limitant : coefficients 1 et 1, donc $x_{\max} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (ions Cu^{2+} limitants).

Capacité : $z = 2$ (demi-équation $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \longrightarrow \text{Cu}$), donc $Q_{\max} = 2 \times 1,0 \times 10^{-2} \times 9,65 \times 10^4 = 1,9 \times 10^3 \text{ C}$ (soit $\approx 0,54 \text{ A} \cdot \text{h}$).

Durée : $\Delta t = \frac{Q_{\max}}{I} = \frac{1,93 \times 10^3}{50 \times 10^{-3}} = 3,9 \times 10^4 \text{ s}$, soit environ 11 h.

Au labo – Réaliser une pile et trouver ses pôles

Protocole : lame de zinc décapée dans une solution de sulfate de zinc, lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre, béchers reliés par un pont salin (papier filtre imbibé de nitrate de potassium). Voltmètre : borne **COM** sur le zinc, borne **V** sur le cuivre.

Observations : $U \approx +1,1 \text{ V}$. Une valeur **positive** signifie que la borne V est reliée au pôle + : **le cuivre est le pôle +**. Sans pont salin, on ne mesure plus rien (circuit ouvert). Après un long fonctionnement, du cuivre s'est déposé et la solution bleue s'est décolorée.

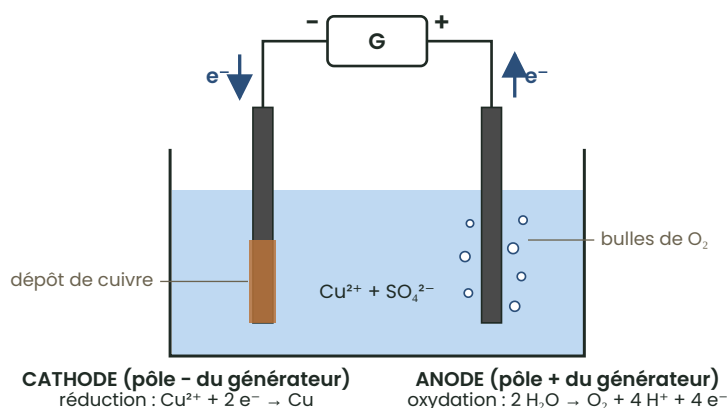
5. Forcer le sens d'évolution : l'électrolyse

Une transformation spontanée ne se fait que dans le sens qui rapproche Q_r de K . Pour la faire aller dans l'autre sens (par exemple pour **recharger** un accumulateur ou fabriquer du dihydrogène à partir d'eau), il faut **fournir de l'énergie** : c'est le rôle d'un générateur électrique.

Définition – Électrolyse

Une **électrolyse** est une transformation chimique **forcée**, provoquée par le passage d'un courant imposé par un générateur. Le système évolue alors dans le sens **contraire** de son sens d'évolution spontanée (Q_r s'éloigne de K). Le dispositif (cuve, deux électrodes, solution) s'appelle un **électrolyseur**.

- L'**anode** est toujours le siège d'une **oxydation** ; dans un électrolyseur, elle est reliée au **pôle +** du générateur.
- La **cathode** est toujours le siège d'une **réduction** ; elle est reliée au **pôle -** du générateur.
- Le générateur « pompe » les électrons de l'anode et les « pousse » vers la cathode.



Électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre entre deux électrodes de graphite : le générateur impose le sens de circulation des électrons.

Propriété – Quantité d'électricité et bilan de matière

Un générateur qui débite un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt fait circuler une charge :

$$Q = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot F \quad \Rightarrow \quad n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

Q en coulombs (C), I en ampères (A), Δt en secondes (s), $n(e^-)$ en mol, $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. On relie ensuite $n(e^-)$ à la quantité de produit formé grâce à la **demi-équation** de l'électrode concernée.

Méthode – Exploiter une électrolyse

(1) Repérer la cathode (reliée au pôle -, réduction) et l'anode (reliée au pôle +, oxydation) ; écrire les demi-équations. (2) Calculer $n(e^-) = \frac{I \Delta t}{F}$ (avec Δt en secondes !). (3) Utiliser la demi-équation : si $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$, alors $n(\text{Cu}) = \frac{n(e^-)}{2}$; si $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$, alors $n(\text{O}_2) = \frac{n(e^-)}{4}$; (4) convertir en masse ($m = n M$) ou en volume de gaz ($V = n V_m$).

Exemple résolu – Cuivrer une électrode

On réalise l'électrolyse schématisée ci-dessus avec $I = 0,50 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 30 \text{ min}$. Calculer la masse de cuivre déposée et le volume de dioxygène dégagé. Données : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C .

Solution

Électrons : $\Delta t = 30 \times 60 = 1800 \text{ s}$; $Q = I \Delta t = 0,50 \times 1800 = 9,0 \times 10^2 \text{ C}$; $n(e^-) = \frac{9,0 \times 10^2}{9,65 \times 10^4} = 9,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Cuivre (cathode) : $n(\text{Cu}) = \frac{n(e^-)}{2} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$, donc $m = n M = 4,66 \times 10^{-3} \times 63,5 = 0,30 \text{ g}$.

Dioxygène (anode) : $n(\text{O}_2) = \frac{n(e^-)}{4} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$, donc $V = n V_m = 2,33 \times 10^{-3} \times 24,0 = 5,6 \times 10^{-2} \text{ L} = 56 \text{ mL}$.

Bilan de l'électrolyse (on combine les demi-équations pour que les électrons s'éliminent) :

$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cu} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Spontanément, c'est la réaction inverse qui se ferait (K de cette réaction forcée est très petite).

Au labo – Électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre

Deux électrodes de graphite, générateur de tension continue (≈ 4 à 6 V), ampèremètre en série. Dépôt rouge de cuivre sur l'électrode reliée au pôle -, bulles sur l'autre (le gaz recueilli ravive une bûchette incandescente : dioxygène). En pesant la cathode avant et après, on vérifie que

$$m(\text{Cu}) = \frac{I \Delta t}{2F} M(\text{Cu}).$$

6. Stocker et convertir l'énergie chimique

Propriété – Conversions d'énergie

- **Pile** : énergie chimique $\rightarrow$ énergie électrique (transformation spontanée). Exemples : pile alcaline, pile à combustible H_2/O_2 (dans les véhicules à hydrogène : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).
- **Électrolyseur** : énergie électrique $\rightarrow$ énergie chimique (transformation forcée). Exemples : production de dihydrogène par électrolyse de l'eau, d'aluminium, de dichlore, dépôts métalliques (galvanoplastie : chromage, argenture).
- **Accumulateur** (batterie lithium-ion, batterie au plomb) : il fonctionne en **pile** lors de la **décharge** et en **électrolyseur** lors de la **charge**, où le chargeur force la transformation inverse et « remonte » le système loin de l'équilibre.

- **Photosynthèse** : les organismes chlorophylliens réalisent une transformation forcée grâce à l'énergie lumineuse : $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$. L'énergie des photons est stockée sous forme chimique (glucose), puis restituée par la respiration, spontanée.

Enjeux : l'électricité ne se stocke pas directement en grande quantité, alors que le solaire et l'éolien sont **intermittents**. On convertit l'énergie électrique excédentaire en énergie chimique (accumulateurs, dihydrogène « vert » produit par électrolyse) pour la restituer plus tard ou alimenter des appareils nomades.

2 Les pièges à éviter

Attention – Les erreurs classiques

- **Mettre l'eau (solvant) ou un solide dans Q_r** . Ils n'y figurent jamais. En revanche, dans une estérification sans solvant, l'eau est un produit : elle figure dans Q_r .
- **Oublier les puissances** : pour $2 \text{ Ag}^+ + \text{Cu}$, c'est $[\text{Ag}^+]^2$ au dénominateur. Et **oublier la dilution** lors d'un mélange : on calcule les concentrations dans le volume total.
- **Associer anode = pôle -** « par cœur ». C'est vrai pour une pile, mais dans un électrolyseur l'anode est reliée au pôle +. Ce qui ne change jamais : **anode = oxydation, cathode = réduction** (moyen mnémotechnique : Anode / Oxydation commencent par une voyelle, Cathode / Réduction par une consonne).
- **Confondre sens des électrons et sens du courant**. Dans les fils, les électrons vont du pôle - vers le pôle + (à l'extérieur du générateur) ; le courant va dans le sens contraire. Aucun électron ne traverse le pont salin ni les solutions.
- **Oublier le facteur z** : $Q_{\text{max}} = z x_{\text{max}} F$ et non $x_{\text{max}} F$; et relier $n(e^-)$ au produit avec le bon coefficient de la demi-équation.
- **Unités de charge et de durée** : Δt en secondes dans $Q = I \Delta t$; I en ampères ($50 \text{ mA} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ A}$) ; $1 \text{ mA} \cdot \text{h} = 3,6 \text{ C}$.

3 Ordres de grandeur et unités

Grandeur	Symbole et unité SI	Ordres de grandeur
Constante d'équilibre	K (sans unité)	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{eau}$: $1,7 \times 10^{-5}$; estérification : 4 ; Cu^{2+}/Zn : $\approx 10^{37}$
Capacité d'une pile	Q en C (ou A·h, $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$)	pile AA alcaline : $\approx 2,5 \text{ A} \cdot \text{h} \approx 9 \times 10^3 \text{ C}$; batterie de smartphone : $\approx 4 \text{ à } 5 \text{ A} \cdot \text{h}$
Tension à vide	E en V	Daniell : 1,1 V ; alcaline : 1,5 V ; plomb : 2,0 V par élément ; lithium-ion : 3,7 V
Électrolyse de l'eau	U en V	tension minimale théorique 1,23 V, en pratique 1,8 à 2 V

4 Exercices

Exercice 1 – Taux d'avancement et constante d'équilibre ★

On dispose de $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóïque de concentration apportée $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À 25°C , son pH vaut 3,04.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau et dresser le tableau d'avancement.
2. Calculer $x_{\max}$, x_f puis le taux d'avancement final τ . La transformation est-elle totale ?
3. Calculer $Q_{r,\text{éq}}$. Comparer à la valeur obtenue au labo pour $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($K = 1,7 \times 10^{-5}$) et conclure.

Exercice 2 – Pile cuivre-argent ★★

Une pile est formée d'une lame de cuivre dans une solution de nitrate de cuivre(II) et d'un fil d'argent dans $V = 50,0 \text{ mL}$ de nitrate d'argent à $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Un voltmètre (COM sur le cuivre, V sur l'argent) affiche $+0,46 \text{ V}$. Couples : Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag . Le cuivre est en large excès.

1. Identifier les pôles de la pile. En déduire l'anode et la cathode, et écrire les demi-équations aux électrodes, puis l'équation de fonctionnement.
2. Indiquer le sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit extérieur.
3. Le pont salin contient du nitrate de potassium. Pourquoi ne faut-il surtout pas utiliser du chlorure de potassium ici ? (les ions Ag^+ et Cl^- forment un précipité blanc de chlorure d'argent)
4. Calculer la capacité de la pile, puis sa durée de fonctionnement si elle débite $I = 10,0 \text{ mA}$.

Exercice 3 – Électrolyse de l'eau et hydrogène vert ★★

On électrolyse de l'eau rendue conductrice : à la cathode $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$; à l'anode $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. Il fonctionne sous $I = 2,0 \text{ A}$ pendant $1,0 \text{ h}$. Données : $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2) = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. À quel pôle du générateur la cathode est-elle reliée ? Écrire l'équation-bilan de l'électrolyse.
2. Calculer les volumes de dihydrogène et de dioxygène produits. Justifier le rapport entre ces volumes.
3. Sous $U = 2,0 \text{ V}$ (électrolyseur industriel), calculer la charge nécessaire pour produire $1,0 \text{ kg}$ de dihydrogène, puis l'énergie $\mathcal{E} = Q \cdot U$ en J et en kW·h ($1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$).

Exercice 4 – Type bac : de la pile Daniell à sa recharge ★★★

Document 1 – Constitution de la pile. Bécher 1 : lame de zinc de masse $m = 2,00 \text{ g}$ dans $V_1 = 100 \text{ mL}$ de sulfate de zinc à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Bécher 2 : lame de cuivre dans $V_2 = 100 \text{ mL}$ de sulfate de cuivre(II) à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux béchers sont reliés par un pont salin.

Document 2 – Données. Réaction $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $K = 1,6 \times 10^{37}$ à 25°C . $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Document 3 – Mesure. Un ampèremètre inséré dans le circuit indique que le courant circule dans le fil de la lame de cuivre vers la lame de zinc.

1. Calculer le quotient de réaction initial (on raisonnera sur les concentrations dans chaque bécher). Prévoir le sens d'évolution spontanée. Est-ce cohérent avec le document 3 ?
2. Écrire les réactions aux électrodes en précisant l'anode, la cathode et la polarité.

- Déterminer le réactif limitant et la capacité $Q_{\max}$ de la pile.
- La pile alimente un petit moteur qui absorbe $I = 20 \text{ mA}$. Combien de temps peut-il fonctionner ?
- Lorsque la pile est usée, que vaut Q_r ? En déduire la concentration résiduelle en ions Cu^{2+} ($[\text{Zn}^{2+}]$ vaut alors $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et commenter.
- On veut « recharger » la pile en redéposant $0,50 \text{ g}$ de zinc sur la lame de zinc grâce à un générateur débitant $I' = 0,20 \text{ A}$. À quel pôle du générateur faut-il relier la lame de zinc ? Justifier, puis calculer la durée nécessaire.

5 Teste-toi (QCM)

- Pour la réaction $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, les espèces qui figurent dans Q_r sont :
 A. les quatre espèces
 B. Cu^{2+} et Fe^{2+} seulement
 C. Fe et Cu seulement
 D. Fe^{2+} seulement
- Un système a un quotient de réaction initial $Q_{r,i} = 5 \times 10^3$ pour une réaction de constante $K = 2 \times 10^2$. Il évolue :
 A. dans le sens inverse
 B. dans le sens direct
 C. il n'évolue pas
 D. on ne peut pas savoir
- La constante d'équilibre K d'une réaction dépend :
 A. des quantités initiales de réactifs
 B. du volume de la solution
 C. uniquement de la température (pour une réaction donnée)
 D. du taux d'avancement final
- Dans une pile en fonctionnement, l'anode est :
 A. le pôle +, siège d'une réduction
 B. le pôle -, siège d'une réduction
 C. le pôle +, siège d'une oxydation
 D. le pôle -, siège d'une oxydation
- Une électrolyse sous $I = 1,0 \text{ A}$ dure 965 s . La quantité d'électrons échangée vaut :
 A. $1,0 \text{ mol}$
 B. 965 mol
 C. $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$
 D. $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

L'essentiel à retenir

- $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ (sans unité) : $\tau = 1$ totale ; $\tau < 1$ non totale, **équilibre dynamique**.
- $Q_r = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$ (concentrations divisées par $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sans unité) ; ni solvant ni solide.
- À l'équilibre : $Q_{r,\text{eq}} = K(T)$, indépendante de l'état initial.
- $Q_{r,i} < K$: sens direct ; $Q_{r,i} > K$: sens inverse ; $Q_{r,i} = K$: équilibre.
- Pile : anode = oxydation = pôle -, cathode = réduction = pôle + ; pile usée : $Q_r = K$.
- Pont salin : ferme le circuit, électroneutralité, sépare les réactifs.
- Capacité : $Q_{\max} = z x_{\max} F$ (C), $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta t = Q_{\max}/I$.
- Électrolyse (forcée) : anode reliée au +, cathode reliée au -.
- $Q = I \Delta t = n(e^-) F$ (I en A, Δt en s, Q en C).
- Accumulateur : pile à la décharge, électrolyseur à la charge.

6 Corrigés

Exercice 1

1. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. État initial : cV ; solvant ; 0 ; 0. État final : $cV - x_f$; solvant ; x_f ; x_f (on néglige les ions H_3O^+ dus à l'eau).

2. $x_{\max} = cV = 5,0 \times 10^{-2} \times 0,100 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,04} = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc $x_f = 9,1 \times 10^{-4} \times 0,100 = 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol}$. $\tau = \frac{9,1 \times 10^{-5}}{5,0 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^{-2}$, soit 1,8 % : transformation **non totale** (très limitée).

3. $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 9,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = 5,0 \times 10^{-2} - 9,12 \times 10^{-4} = 4,91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$Q_{r,\text{éq}} = \frac{(9,12 \times 10^{-4})^2}{4,91 \times 10^{-2}} = 1,7 \times 10^{-5}$. On retrouve la même valeur qu'avec $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (où $\tau = 4,0$ %) : le taux d'avancement dépend de l'état initial, mais pas $Q_{r,\text{éq}} = K$.

Exercice 2

1. La tension affichée est positive : la borne V est reliée au pôle +. **L'argent est le pôle +** (cathode, réduction) : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$. **Le cuivre est le pôle -** (anode, oxydation) : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$. Équation de fonctionnement (on multiplie la première par 2) : $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

2. Dans le circuit extérieur, les électrons vont du cuivre (-) vers l'argent (+) ; le courant va de l'argent vers le cuivre.

3. Les ions Cl^- du pont salin migreraient vers les solutions ; en rencontrant les ions Ag^+ , ils formeraient un précipité de AgCl qui consommerait l'oxydant de la pile et boucherait le pont salin. On choisit donc un pont salin dont les ions ne réagissent avec aucune espèce de la pile.

4. $n(\text{Ag}^+) = cV = 0,100 \times 50,0 \times 10^{-3} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Ag^+ est limitant (cuivre en excès), et chaque ion Ag^+ capte un électron : $n(\text{e}^-)_{\max} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (ou $x_{\max} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ avec $z = 2$). $Q_{\max} = 5,00 \times 10^{-3} \times 9,65 \times 10^4 = 4,83 \times 10^2 \text{ C}$. Durée : $\Delta t = \frac{4,83 \times 10^2}{1,00 \times 10^{-2}} = 4,83 \times 10^4 \text{ s}$, soit 13,4 h.

Exercice 3

1. La cathode (réduction) est reliée au **pôle -**. Pour éliminer les électrons, on multiplie la demi-équation cathodique par 2 : $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$, puis on additionne : $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2$, soit $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

2. $\Delta t = 3600 \text{ s}$; $n(\text{e}^-) = \frac{I \Delta t}{F} = \frac{2,0 \times 3600}{9,65 \times 10^4} = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $n(\text{H}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$,

$V(\text{H}_2) = 3,73 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,90 \text{ L}$. $n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{4} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$, $V(\text{O}_2) = 0,45 \text{ L}$. On obtient deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène, conformément aux coefficients 2 et 1 de l'équation-bilan (même V_m pour les deux gaz).

3. $n(\text{H}_2) = \frac{1,0 \times 10^3}{2,0} = 5,0 \times 10^2 \text{ mol}$, donc $n(\text{e}^-) = 2n(\text{H}_2) = 1,0 \times 10^3 \text{ mol}$ et $Q = n(\text{e}^-) F = 1,0 \times$

$10^3 \times 9,65 \times 10^4 = 9,7 \times 10^7 \text{ C}$. Énergie : $\mathcal{E} = QU = 9,65 \times 10^7 \times 2,0 = 1,9 \times 10^8 \text{ J}$, soit $\frac{1,93 \times 10^8}{3,6 \times 10^6} = 54 \text{ kW} \cdot \text{h}$ par kilogramme de dihydrogène.

Exercice 4

1. $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{0,100}{0,100} = 1,00$. Comme $Q_{r,i} < K = 1,6 \times 10^{37}$, le système évolue dans le **sens direct** : le zinc est oxydé et les ions Cu^{2+} réduits. Les électrons vont donc du zinc vers le cuivre dans le fil, et le courant du cuivre vers le zinc : c'est bien ce qu'indique le document 3.

2. Lame de zinc : **anode**, pôle -, $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Lame de cuivre : **cathode**, pôle +, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$.

3. $n(\text{Zn}) = \frac{2,00}{65,4} = 3,06 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n(\text{Cu}^{2+}) = 0,100 \times 0,100 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Coefficients 1:1, donc Cu^{2+} est limitant et $x_{\text{max}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $Q_{\text{max}} = 2 x_{\text{max}} F = 2 \times 1,00 \times 10^{-2} \times 9,65 \times 10^4 = 1,93 \times 10^3 \text{ C}$.

4. $\Delta t = \frac{Q_{\text{max}}}{I} = \frac{1,93 \times 10^3}{20 \times 10^{-3}} = 9,7 \times 10^4 \text{ s}$, soit environ 27 h.

5. Pile usée : système à l'équilibre, $Q_r = K$. Donc $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}}{K} = \frac{0,200}{1,6 \times 10^{37}} = 1,3 \times 10^{-38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est tellement petit (moins d'un ion dans tout le bécher !) que la transformation peut être considérée comme **totale** : l'équilibre coïncide ici avec l'épuisement du réactif limitant.

6. Pour redéposer du zinc, il faut réaliser la réduction $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$ sur la lame de zinc, qui devient la **cathode** de l'électrolyse : elle doit être reliée au **pôle -** du générateur (qui lui envoie les électrons). $n(\text{Zn}) = \frac{0,50}{65,4} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n(\text{e}^-) = 2 n(\text{Zn}) = 1,53 \times 10^{-2} \text{ mol}$, $Q = n(\text{e}^-) F = 1,48 \times 10^3 \text{ C}$. $\Delta t = \frac{Q}{I'} = \frac{1,48 \times 10^3}{0,20} = 7,4 \times 10^3 \text{ s}$, soit environ 2 h 3 min.

QCM

1. **B** : les métaux solides n'apparaissent pas dans $Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$. · 2. **A** : $Q_{r,i} > K$, donc sens inverse. · 3. **C** : K ne dépend que de T . · 4. **D** : anode = oxydation, pôle - dans une pile. · 5. **C** : $Q = 1,0 \times 965 = 965 \text{ C}$ et $n(\text{e}^-) = \frac{965}{9,65 \times 10^4} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (la réponse D provient d'une erreur de puissance de 10).