

Chapitre 8

Les piles, une évolution spontanée

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Spontanéité Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre.

Quotient Vous devez savoir écrire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r et savoir calculer sa valeur dans un état donné du système.

Critère Critère d'évolution spontanée : au cours du temps, la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K .

$Q_r < K \Leftrightarrow$ Évolution sens direct $\rightarrow$;
 $Q_r > K \Leftrightarrow$ Évolution sens indirect $\leftarrow$;
 $Q_r = K \Leftrightarrow$ Équilibre.

Pile Une pile est un dispositif mettant en jeu des transformations chimiques spontanées permettant de récupérer de l'énergie électrique. Cette récupération est rendue possible en séparant les espèces chimiques, espèces connues comme donnant lieu à une transformation chimique spontanée.

Demi-pile Chaque demi-pile est constituée des deux espèces du couple (Ox/Réd) considéré. Si les deux espèces sont en solution, on rajoute une électrode inerte (graphite ou tungstène) afin de pouvoir connecter le circuit électrique.

Pont salin Le pont salin assure l'électroneutralité des solutions, en permettant le transfert de charges entre les deux demi-piles.

Schématisation Vous devez être capable de donner le schéma d'une pile : deux demi-piles, pont salin, circuit électrique. Vous devez être capable de donner le schéma formel :

$\ominus$ Réd 1/Ox 1 || Ox 2/Réd 2 $\oplus$

Électrodes L'électrode où a lieu la réduction est appelée cathode, l'anode étant l'électrode où a lieu l'oxydation.

Fonctionnement Vous devez être capable de tout retrouver sur le fonctionnement d'une pile à partir de la donnée d'un seul renseignement. Une seule

MOTS CLÉS

Équilibre	Constante d'équilibre	Polarité	Système hors-équilibre
Évolution spontanée	Pile	Porteurs de charge	Faraday
Quotient de réaction	Pont salin	Force électromotrice	Capacité

EXERCICES

N'oubliez pas les exercices résolus pages 189 et 210.

Évolution spontanée	Piles en fonctionnement
8.1 N°2 p. 190	8.7 N°14 p. 212 : Usure d'une pile cadmium-argent
8.2 N°15 p. 192 : La méthylamine	8.8 N°13 p. 212 : Fonctionnement d'une pile zinc-fer
8.3 N°18 p. 192 : Formation de l'éthanoate d'éthyle	Piles usuelles
8.4 N°22 p. 193 : Équilibre de précipitation	8.9 N°18 p. 213 : Piles boutons
Constitution d'une pile	8.10 N°19 p. 213 : Alimentation d'une radio
8.5 N°10 p. 211 : Indications de l'ampèremètre	Capacité
8.6 N°11 p. 212 : Variations des concentrations des ions	8.11 N°22 p. 215 : Capacité d'une pile zinc-argent
	8.12 N°23 p. 215 : Fonctionnement d'une pile fer-aluminium

★ ★

Corrigé 8

Les piles, une évolution spontanée

EXERCICES

Évolution spontanée	3. Conservation de la matière :
8.1 N°2 p. 190	$[CH_3NH_2] + [CH_3NH_3^+] = c$
a. Le quotient de réaction Q_r peut être initialement nul, par exemple dans le cas où les concentrations des produits de la réaction sont initialement nulles.	L'équation de la méthylamine sur l'eau est la réaction prépondérante, comme l'indique l'énoncé, donc les ions hydroxyde OH^- et méthylammonium $CH_3NH_3^+$ apparaissent en quantités équivalentes :
b. Oui, le système évolue bien dans le sens direct quand Q_r augmente.	$[HO^-] = [CH_3NH_3^+] = 10^{pH-pK_e} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
c. Lorsque $Q_r = K$, il y a équilibre chimique, équilibre qui est dynamique puisque au niveau microscopiques, les deux réactions directe et inverse continuent à avoir lieu, mais avec les mêmes vitesses. Le bilan global est une absence d'évolution des concentrations des réactifs et des produits.	$\Rightarrow [CH_3NH_2] = c - [CH_3NH_3^+] = 2,00 \cdot 10^{-1} - 10^{-2} = 0,19 \text{ mol.L}^{-1}$
d. Oui, lorsque $Q_r > K$, le sens d'évolution spontanée est le sens inverse, ou indirect.	4. Ajout d'eau = ajout de réactif
8.2 N°15 p. 192 : La méthylamine	$\Rightarrow$ évolution dans le sens direct.
1. La méthylamine est une base faible ($7 < pH < 14$) :	Ajout de $NaCH_3NH_3(s)$ = ajout de produit $CH_3NH_3^+$
$CH_3NH_2(aq) + H_2O = CH_3NH_3^+(aq) + HO^-(aq)$	$\Rightarrow$ évolution dans le sens inverse.
2. $K = \frac{[CH_3NH_3^+][HO^-]}{[CH_3NH_2]}$	
$K = 5,25 \cdot 10^{-4}$	

8.3 N°18 p. 192 : Formation de l'éthanoate d'éthyle

1. a. Quotient de réaction initial pour la réaction d'estérification considérée :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_i}{[\text{H}_2\text{O}]_i [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_i}$$

Les volumes communs se simplifient dans l'écriture :

$$Q_{r,i} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH},i} n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},i}}{n_{\text{H}_2\text{O},i} n_{\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3,i}}$$

Application numérique dans la situation n°1 :

$$Q_{r,i}(1) = \frac{0,2 \times 0,2}{0,2 \times 0,2} = 1$$

Application numérique dans la situation n°2 :

$$Q_{r,i}(1) = \frac{0,1 \times 1,0}{0,1 \times 0,1} = 10$$

Application numérique dans la situation n°3 :

$$Q_{r,i}(1) = \frac{0,2 \times 0,2}{0,1 \times 0,1} = 4$$

- b. Dans la situation n°1, $Q_{r,i} < K$ donc évolution dans le sens direct ;
 Dans la situation n°1, $Q_{r,i} > K$ donc évolution dans le sens indirect ou sens inverse ;
 Dans la situation n°1, $Q_{r,i} = K$ donc évolution équilibre.

2. Tableau d'avancement ci-dessous :

$$\begin{cases} Q_r, \text{eq} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{(0,2 + x_f)^2}{(0,2 - x_f)^2} \\ Q_r, \text{eq} = K = 4 \end{cases}$$

Identification & racine carrée des deux membres :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{0,2 + x_f}{0,2 - x_f} &= 2 \\ \Rightarrow x_f &= 0,067 \text{ mol} \end{aligned}$$

D'où la composition dans l'état final :

$$\begin{cases} n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 0,267 \text{ mol} \\ n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,133 \text{ mol} \end{cases}$$

Cet équilibre est typique d'une réaction d'estérification d'un alcool primaire, dans laquelle on obtient toujours 1/3 d'acide et d'alcool, et 2/3 d'ester et d'eau.

8.4 N°22 p. 193 : Équilibre de précipitation

1. $K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc on peut dissoudre $n_0 = 1,26 \cdot 10^{-5}$ mol de AgCl dans 1 litre d'eau.

Masse molaire du chlorure d'argent :

$$M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_0 = n_0 M = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

2. $10 m_1 > m_0$ donc solution saturée (le 10 viens du fait que l'on raisonne sur 100 mL, à multiplier par dix pour avoir 1 litre).
 3. a. $Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i$

$$[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = \frac{n_i}{V_{\text{tot}}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-6}}{0,200}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q_{r,i} = 4 \cdot 10^{-11}$$

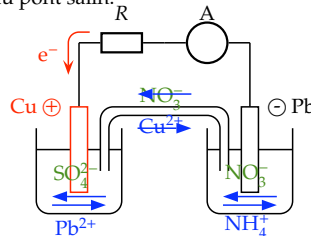
- b. On constate que $Q_{r,i} < K$.
 c. Donc évolution dans le sens direct.

Constitution d'une pile

8.5 N°10 p. 211 : Indications de l'ampèremètre

8.6 N°11 p. 212 : Variations des concentrations des ions

1. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ C'est une réduction.
 2. Oxydation à l'électrode de plomb : $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$
 Fonctionnement de la pile : $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Cu} + \text{Pb}^{2+}$
 3. a. $[\text{Cu}^{2+}] \searrow$ et $[\text{Pb}^{2+}] \nearrow$.
 b. Décoloration de la solution bleue de sulfate de cuivre (II).
 4. Grâce au pont salin.
 5.

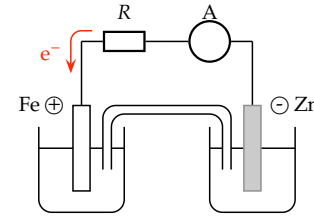


Piles en fonctionnement

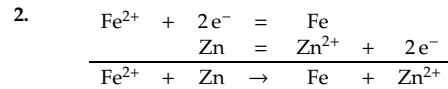
8.7 N°14 p. 212 : Usure d'une pile cadmium-argent

8.8 N°13 p. 212 : Fonctionnement d'une pile zinc-fer

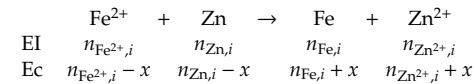
1. a.



- b. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ sur l'électrode de fer : réduction, pôle $\oplus$.



3. Tableau d'avancement :



Au bout d'une heure : $m_{\text{Fe}} = 56 \text{ mg}$, donc :

$$n_{\text{Fe}} = x = \frac{m_{\text{Fe}}}{M(\text{Fe})} = \frac{56 \cdot 10^{-3}}{56}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,0 \text{ mmol}$$

4. Masse de zinc consommée :

$$n_{\text{Zn}} = x = \frac{m_{\text{Zn}}}{M(\text{Zn})} \Leftrightarrow m_{\text{Zn}} = x M(\text{Zn})$$

$$\Rightarrow m_{\text{Zn}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 65 = 65 \text{ mg}$$

5. $I = \frac{|\Delta Q|}{\Delta t}$ et $|\Delta Q| = xy\mathcal{F}$
 $\Rightarrow |\Delta Q| = I \Delta t = xy\mathcal{F} \Delta t$

6. $y = 2$ électrons échangés, $\Delta t = 1 \text{ heure} = 3600 \text{ s}$, donc :

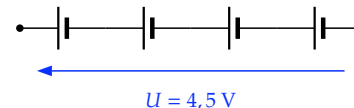
$$I = \frac{xy\mathcal{F}}{\Delta t} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \times 2 \times 96500}{3600} = 54 \text{ mA}$$

Piles usuelles

8.9 N°18 p. 213 : Piles boutons

8.10 N°19 p. 213 : Alimentation d'une radio

1. Les quatre piles sont en série :



La force électromotrice de l'ensemble vaut $e = 4 \times 1,5 = 4,5 \text{ V}$.

2. $I = 30 \text{ mA}$ et $C = 2,5 \text{ A.h}$, donc :

$$C = I\tau \Leftrightarrow \tau = \frac{C}{I} = \frac{2,5}{30 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \tau = 80 \text{ heures.}$$

3. Énergie électrique disponible : $W_{\text{elec}} = \mathcal{P}\tau$ avec $\mathcal{P}$ la puissance électrique : $\mathcal{P} = UI$;

$$\Rightarrow W_{\text{elec}} = UI\tau = 4,5 \times 30 \cdot 10^{-3} \times 80 \times 3600$$

$$\Rightarrow W_{\text{elec}} = 52 \text{ kJ}$$

Capacité

8.11 N°22 p. 215 : Capacité d'une pile zinc-argent

8.12 N°23 p. 215 : Fonctionnement d'une pile zinc-aluminium

1. $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{Al} = 3\text{Fe} + 2\text{Al}^{3+}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{122}$
 $K_2 \gg 1$ donc la réaction est quasi-totale dans le sens direct ;

Calculons le quotient de réaction initial :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_i^2}{[\text{Fe}^{2+}]_i^3} = \frac{0,5^2}{0,5^3} = 2 \Rightarrow Q_{r,i} < K_2$$

donc évolution dans le sens direct ($\rightarrow$).

2. a. Électrode de fer : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$
 Électrode d'aluminium : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
 Réduction à l'électrode de fer, oxydation à celle d'aluminium.
 b. Fer = cathode, aluminium = anode.

3. Tableau d'avancement, en millimoles :



EI	25	$n_{\text{Al},i}$	25
Ec	$25 - 3x$	$n_{\text{Al},i} - 2x$	$25 + 2x$
EF	0	$n_{\text{Al},i} - 2x_f$	41,7

Calcul des quantités pour remplir le tableau :

$$n_i = C_i V = 0,50 \times 50 \cdot 10^{-3} = 25 \text{ mmol}$$

Avancement maximal :

$$25 - 3x_f = 0 \Leftrightarrow x_f = \frac{25}{3} \approx 8,3 \text{ mmol}$$

4. Au minimum, il faut :

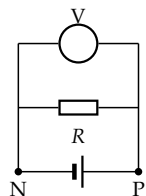
$$n_{\text{Al},i} - 2x_f = 0 \Leftrightarrow n_{\text{Al},i} = 2x_f \approx 16,7 \text{ mmol}$$

Masse d'aluminium correspondante :

$$m_{\text{Al},i} = n_{\text{Al},i} M(\text{Al}) = 16,7 \times 27$$

$$\Rightarrow m_{\text{Al},i} = 0,45 \text{ g}$$

5. a. Pour la pile : $U_{\text{PN}} = E - rI$ avec r sa résistance interne.
 Ainsi $U_{\text{PN}} < E$ dès lors que $I > 0$ (pile « chargée »).
 b.



$$\text{c. } I = \frac{|\Delta Q|}{\Delta t} \quad \text{et} \quad |\Delta Q| = x_f y \mathcal{F}$$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{|\Delta Q|}{I} = \frac{x_f y \mathcal{F}}{I}$$

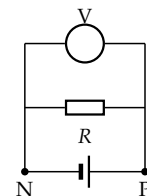
$y = 6$ électrons échangés ;

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{6 \times 8,3 \cdot 10^{-3} \times 96\,500}{0,110} = 43\,700 \text{ s}$$

c'est-à-dire environ 12 heures, 8 minutes.

	CH ₃ COOH + CH ₃ CH ₂ OH = H ₂ O + CH ₃ COOCH ₂ CH ₃			
EI (mol)	0,2	0,2	0,2	0,2
EC (mol)	0,2 - x	0,2 - x	0,2 - x	0,2 - x
EF (mol)	0,2 - x _f	0,2 - x _f	0,2 + x _f	0,2 + x _f

Tableau d'avancement pour l'exercice **8.4**



$$\text{c. } I = \frac{|\Delta Q|}{\Delta t} \quad \text{et} \quad |\Delta Q| = x_f y \mathcal{F}$$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{|\Delta Q|}{I} = \frac{x_f y \mathcal{F}}{I}$$

$y = 6$ électrons échangés ;

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{6 \times 8,3 \cdot 10^{-3} \times 96\,500}{0,110} = 43\,700 \text{ s}$$

c'est-à-dire environ 12 heures, 8 minutes.

	CH ₃ COOH + CH ₃ CH ₂ OH = H ₂ O + CH ₃ COOCH ₂ CH ₃			
EI (mol)	0,2	0,2	0,2	0,2
EC (mol)	0,2 - x	0,2 - x	0,2 - x	0,2 - x
EF (mol)	0,2 - x _f	0,2 - x _f	0,2 + x _f	0,2 + x _f

Tableau d'avancement pour l'exercice **8.4**