

L'évolution spontanée d'un système chimique

Cours

Sommaire

I Le modèle de l'équilibre dynamique d'une transformation chimique

- A L'état final d'un système
- B Le quotient de réaction
- C La constante d'équilibre
- D Le critère d'évolution spontanée d'un système chimique

II Les transformations spontanées modélisées par des réactions d'oxydoréduction

- A Les réactions d'oxydoréduction
- B Les oxydants et les réducteurs usuels

III Le principe de fonctionnement d'une pile électrochimique

- A Le dispositif d'une pile électrochimique
- B Les réactions chimiques aux électrodes et la réaction de fonctionnement

I Le modèle de l'équilibre dynamique d'une transformation chimique

Certaines transformations chimiques ne sont pas totales. Leur état final est alors un équilibre dynamique. Comparer le quotient de réaction Q_r à la constante d'équilibre K permet de prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique.

A L'état final d'un système

Une transformation chimique non totale est caractérisée par un état final où tous les réactifs et les produits sont présents. On dit que les réactifs et les produits sont en équilibre dynamique. La réaction est alors réversible et a lieu à la fois dans le sens direct et dans le sens indirect.

PROPRIÉTÉ

Certaines transformations chimiques ne sont pas totales. L'évolution macroscopique du système chimique cesse alors qu'aucun réactif n'a été complètement consommé. L'avancement final d'une transformation chimique non totale, ou partielle, est inférieur à l'avancement maximal.

EXEMPLE

Lors de la réaction de $2,7.10^{-4}$ mol d'acide éthanóïque CH_3COOH avec de l'eau H_2O , le système chimique cesse son évolution alors que ces deux réactifs ne sont pas complètement consommés. Les réactifs sont toujours présents à l'état final.

| État | Avancement | $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ | | | |
|---------------|----------------------------|--|---------------------------|------------------------|------------------------|
| | | Quantité de matière (en mol) | | | |
| Initial | $x_i = 0$ | $2,7.10^{-4}$ | En excès (car solvant) | 0 | 0 |
| Intermédiaire | x | $2,7.10^{-4} - x$ | En excès (car solvant) | x | x |
| Final | $x_f =$ 2.10^{-5} mol | $2,7.10^{-4} - x_f$ $= 2,5.10^{-4}$ | En excès (car solvant) | x_f $= 2.10^{-5}$ | x_f $= 2.10^{-5}$ |

Exemple d'une réaction non totale

FORMULE

Taux d'avancement

Le taux d'avancement τ d'une réaction chimique est le quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{max} . L'avancement final x_f est déterminé expérimentalement. L'avancement maximal x_{max} est déterminé à partir des quantités de matière initiales des réactifs. Il correspond à la quantité de matière du réactif totalement consommé en cas de réaction totale. Le taux d'avancement est sans unité et sa formule est :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

EXEMPLE

Lors de la réaction de l'acide éthanóïque CH_3COOH avec l'eau H_2O :

- Si la réaction est totale, tout l'acide éthanóïque est consommé donc l'avancement maximal est $x_{\text{max}} = 2,7.10^{-4}$ mol .
- L'avancement final, réellement atteint, est mesuré expérimentalement : $x_f = 2.10^{-5}$ mol .

Le taux d'avancement de cette transformation est donc :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

$$\tau = \frac{2.10^{-5}}{2,7.10^{-4}}$$

$$\tau = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2,7 \cdot 10^{-4}}$$

$$\tau = 0,074$$



Le taux d'avancement est une grandeur sans unité que l'on peut exprimer sous la forme d'un pourcentage.

REMARQUE

EXEMPLE

Soit une réaction dont le taux d'avancement est :

$$\tau = 0,074$$

En pourcentage, il suffit de multiplier le nombre décimal par cent. Le taux d'avancement s'écrit :

$$\tau = 7,4 \%$$

DÉFINITION

Équilibre dynamique

Un système est en **équilibre dynamique** lorsque les quantités de matière des espèces chimiques qui le composent n'évoluent plus à l'échelle macroscopique. Cependant, à l'échelle microscopique, des transformations chimiques se produisent.

EXEMPLE

Lors de la réaction de l'acide éthanóïque CH_3COOH avec l'eau H_2O , on aboutit à un équilibre dynamique. Les quantités de matière des espèces chimiques n'évoluent plus alors que ces deux réactifs sont toujours présents et continuent de réagir ensemble.

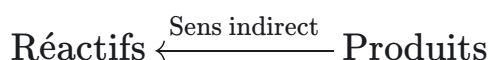
PROPRIÉTÉ

À l'échelle microscopique, l'état d'équilibre dynamique s'explique par des réactions chimiques réversibles qui se produisent selon deux sens opposés :

- Le sens direct, selon lequel les réactifs, écrits à gauche de l'équation de réaction, réagissent pour former les produits :



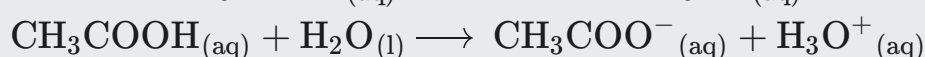
- Le sens indirect, selon lequel les produits, écrits à droite de l'équation de réaction, réagissent pour former les réactifs :



EXEMPLE

Lors de la réaction de l'acide éthanóïque CH_3COOH avec l'eau H_2O , on aboutit à un équilibre dynamique, car la réaction a lieu dans les deux sens.

Dans le sens direct, l'acide éthanóïque CH_3COOH et l'eau H_2O réagissent ensemble, formant l'ion éthanóate $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ et l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$:



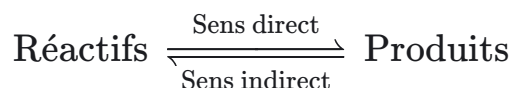
Dans le sens indirect, l'ion éthanoate $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ et l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ réagissent ensemble formant l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'eau H_2O :



Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles se compensent. C'est ainsi que l'on obtient l'état d'équilibre.

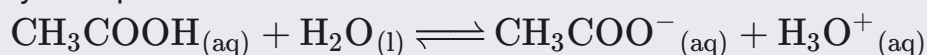
PROPRIÉTÉ

Dans l'équation de réaction d'une transformation chimique, on illustre les deux sens d'évolution par une double flèche \rightleftharpoons :



EXEMPLE

Lors de la réaction de l'acide éthanoïque CH_3COOH avec l'eau H_2O , on aboutit à un équilibre dynamique dont la réaction s'écrit :



B Le quotient de réaction

Le quotient de réaction Q_r d'une transformation chimique est une grandeur qui se calcule à partir des concentrations des réactifs et des produits. Le quotient de réaction permet de prévoir l'évolution du système chimique.

FORMULE

Quotient de réaction

Le quotient de réaction Q_r est une grandeur, sans unité, qui permet de prévoir l'évolution d'un système chimique où se produit une transformation chimique. Si la réaction a lieu en solution aqueuse, l'équation est la suivante :

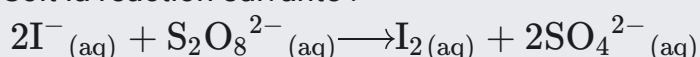


L'expression du quotient de réaction fait intervenir les concentrations des réactifs et des produits, exprimées en moles par litre (mol.L^{-1}) :

$$Q_r = \frac{[\text{C}]^\gamma \times [\text{D}]^\delta}{[\text{A}]^\alpha \times [\text{B}]^\beta}$$

EXEMPLE

Soit la réaction suivante :



Le quotient de réaction est :

$$Q_r = \frac{[\text{I}_2] \times [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{I}^-]^2 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$$



REMARQUE

Seules les concentrations des espèces dissoutes en solution doivent apparaître dans le quotient de réaction. Si la molécule d'eau, solvant des solutions aqueuses, est impliquée dans la réaction chimique, on remplace sa concentration (qui n'aurait pas de sens) par la valeur « 1 ».

EXEMPLE

Soit la réaction suivante :



L'expression de son quotient de réaction est :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}$$

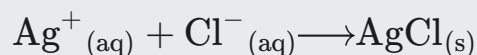


REMARQUE

Si un solide est impliqué dans la réaction chimique, on remplace sa concentration (qui n'aurait pas de sens) par la valeur « 1 » dans l'expression du quotient de réaction.

EXEMPLE

Soit la réaction suivante :



Le quotient de réaction est :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}$$

C La constante d'équilibre

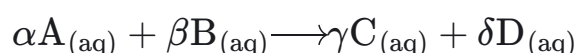
La constante d'équilibre K d'une transformation chimique correspond au quotient de réaction lorsque le système est à l'équilibre. Elle doit être connue pour permettre de prévoir l'évolution d'un système chimique en fonction de son quotient de réaction.

FORMULE

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre K correspond au quotient de réaction Q_r d'un système en équilibre dynamique.

Soit une réaction en solution aqueuse selon l'équation type suivante :

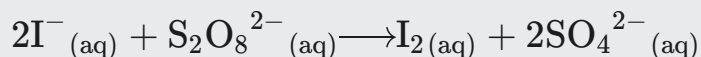


L'expression de la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[C]_{(eq)}^{\gamma} \times [D]_{(eq)}^{\delta}}{[A]_{(eq)}^{\alpha} \times [B]_{(eq)}^{\beta}}$$

EXEMPLE

Soit la réaction suivante :



L'expression de la constante d'équilibre fait intervenir les concentrations des espèces chimiques à l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{I}_2]_{(eq)} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{(eq)}^2}{[\text{I}^{-}]_{(eq)}^2 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{(eq)}}$$



L'indice (éq) précise que les concentrations des différentes espèces chimiques sont celles du système en équilibre dynamique.

REMARQUE

PROPRIÉTÉ

Contrairement au quotient de réaction Q_r , la constante d'équilibre K ne dépend pas de la composition du système chimique. Elle est caractéristique de la réaction chimique et ne dépend que de la température.

EXEMPLE

Soit la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



La valeur de la constante d'équilibre ne dépend pas de la composition du système chimique mais seulement de la température :

- À 25 °C : $K_{25\text{ °C}} = 1,0 \times 10^{-14}$
- À 0 °C : $K_{0\text{ °C}} = 2,5 \times 10^{-15}$

PROPRIÉTÉ

Plus la constante d'équilibre est élevée, plus l'avancement final de la réaction se rapproche de l'avancement maximal et la réaction a un caractère total. Au contraire, plus la constante d'équilibre est faible, plus la réaction est limitée :

- Si $K < 10^{-4}$, alors la réaction est très **peu avancée**.
- Si $10^{-4} < K < 10^4$, alors il y a un **état d'équilibre**.
- Si $K > 10^4$, alors la réaction est **totale**.

EXEMPLE

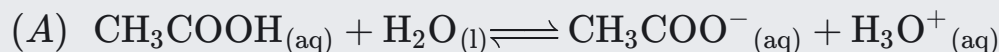
La constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau est $K = 1,74 \times 10^{-5}$. On a $K < 10^{-4}$, donc cette réaction est très limitée. Ainsi, peu de molécules d'acide éthanoïque réagissent effectivement avec l'eau.

Des réactions chimiques inverses ont des constantes d'équilibre inverses. Ainsi, si une réaction est très limitée dans son sens direct, elle est quasi totale dans son sens indirect.

EXEMPLE

La réaction de l'ion éthanoate avec l'ion oxonium est l'inverse de celle de l'acide éthanoïque avec l'eau. Les constantes d'équilibre de ces deux réactions sont l'inverse l'une de l'autre :

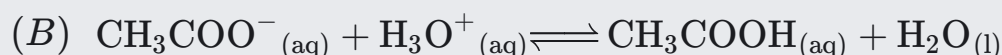
Pour :



On a :

$$K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Pour :



On a :

$$K_b = \frac{1}{K_1} = 5,74 \times 10^4$$

On a $K_a < 10^{-4}$ et $K_b > 10^4$. La réaction (A) est très limitée, tandis que la réaction (B) est quasi totale.

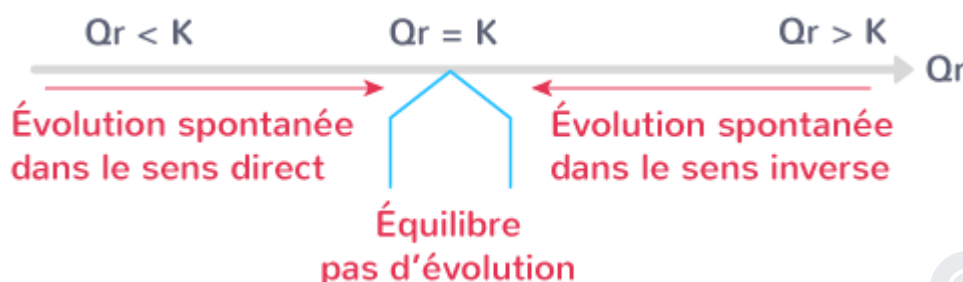
D Le critère d'évolution spontanée d'un système chimique

Un système où se produit une transformation chimique évolue spontanément si son quotient de réaction Q_r est inférieur à la constante d'équilibre K .

LOI

Critère d'évolution spontanée d'un système chimique

Un système chimique, où se produit une transformation chimique, évolue de manière à ce que le quotient de réaction Q_r tende vers la constante d'équilibre K :



Critère d'évolution spontanée d'un système chimique

Ainsi :

- Si $Q_r < K$, le système évolue dans le sens **direct** de l'équation de la réaction. Cette évolution s'arrête lorsque le quotient de la réaction Q_r est égal à la constante d'équilibre K ;
- Si $Q_r = K$, le système chimique est à l'**équilibre**. D'un point de vue macroscopique, il n'évolue pas.
- Si $Q_r > K$, le système évolue dans le sens **indirect**. Cette évolution s'arrête lorsque le quotient de la réaction Q_r est égal à la constante d'équilibre K .

EXEMPLE

La constante d'équilibre d'une réaction est :

$$K = 1,0 \times 10^{-14}$$

Le quotient de réaction, déterminé à partir des concentrations des espèces chimiques impliquées, est :

$$Q_r = 3,7 \times 10^{-12}$$

On compare ce quotient de réaction à la constante d'équilibre :

$$Q_r > K$$

Ainsi, le système n'est pas en équilibre et va évoluer selon le sens indirect de l'équation de réaction. Cette évolution va faire diminuer le quotient de réaction Q_r jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur de la constante d'équilibre K .

PROPRIÉTÉ

Une analyse des quantités de matière initiales d'un système, siège d'une réaction chimique, permet d'étudier son évolution. Pour cela, Il faut déterminer les concentrations initiales, calculer le quotient de réaction du système et le comparer à la constante d'équilibre de la réaction chimique.

EXEMPLE

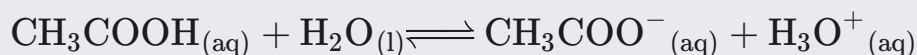
On introduit $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanóique dans 100 mL d'eau. La concentration initiale de cette solution en acide éthanóique est :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction suivante se réalise :



Le pH de la solution obtenue, mesuré très rapidement après la dissolution, est $pH = 5,1$. Pour savoir si le système a déjà atteint son état d'équilibre, on exprime le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Pour calculer sa valeur, on détermine les concentrations des différentes espèces chimiques :

- celle de l'ion **oxonium** à partir de la valeur du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-pH} = 10^{-5,1} = 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

- celle de l'ion **éthanóate** d'après l'équation de la réaction :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^{-}] = [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

- celle de l'acide **éthanoïque** d'après l'équation de conservation de la matière :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Pour la concentration de l'acide éthanoïque, on a :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_i - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2,0 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où :

$$Q_r = \frac{7,9 \cdot 10^{-6} \times 7,9 \cdot 10^{-6}}{1,9 \cdot 10^{-2}}$$

$$Q_r = 3,3 \times 10^{-9}$$

Or, la constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = 1,74 \times 10^{-5}$$

On a :

$$Q_r < K$$

Le système n'est pas en équilibre et va évoluer selon le sens direct de l'équation de réaction. Cette

évolution va augmenter les concentrations des ions éthanoïque CH_3COO^- et oxonium H_3O^+ et

diminuer celle de l'acide éthanoïque CH_3COOH . Cette évolution des concentrations va augmenter le quotient de réaction Q_r . Dès que Q_r aura atteint la valeur de K , l'évolution cessera et le système sera en équilibre dynamique.

II Les transformations spontanées modélisées par des réactions d'oxydoréduction

Dans le cas des transformations spontanées, les réactions d'oxydoréduction sont couramment employées. Ces réactions sont dues à un échange d'électrons entre un réducteur et un oxydant. Les oxydants et réducteurs usuels sont fréquents dans les produits ménagers.

A Les réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction a lieu lorsque le réducteur d'un couple d'oxydo-réduction cède des électrons à l'oxydant d'un autre couple.

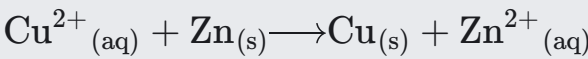
DÉFINITION

Réaction d'oxydoréduction

Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction chimique dans laquelle s'effectue un échange d'électrons entre un réducteur, donneur d'électrons, et un oxydant, accepteur d'électrons, de deux couples redox différents.

EXEMPLE

Le zinc métallique (Zn), réducteur du couple Zn^{2+}/Zn , et l'ion cuivre II (Cu^{2+}), oxydant du couple Cu^{2+}/Cu réagissent ensemble selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



Où le zinc métallique (Zn) cède deux électrons à l'ion cuivre II (Cu^{2+}).

PROPRIÉTÉ

Pour obtenir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction entre un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 , il faut suivre les étapes suivantes :

| Étapes | Explications | Représentations |
|---|---|---|
| <p>Étape 1</p> <p>Définir les deux couples rédox</p> | <p>Oxydant : espèce suceptible de capter des électrons.</p> <p>Réducteur : espèce suceptible de céder des électrons.</p> | |
| <p>Étape 2</p> <p>Écrire les demi-équations électroniques</p> | <p>Oxydation : libération d'électrons.</p> <p>Réduction : gain d'électrons.</p> <p>Équilibrer :</p> <ol style="list-style-type: none"> Tous les atomes avec un coefficient stœchiométrique, sauf H et O. O avec H_2O H avec H^+ La charge électrique avec des électrons. | |
| <p>Étape 3</p> <p>Écrire l'équation d'oxydoréduction</p> | <ol style="list-style-type: none"> Écrire les deux demi-équations électroniques dans le sens réactif vers produit (donné par le contexte). Multiplier les demi-équations pour que le nombre d'électrons échangés soit le même. Simplifier les espèces chimiques présentes des deux côtés de la réaction. Réduire les coefficients stoechiométriques s'il existe un multiple commun. | $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$ |



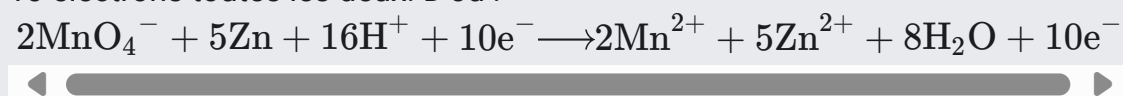
EXEMPLE

Pour écrire la réaction d'oxydation du zinc métallique (Zn) par les ions permanganate (MnO_4^-), on écrit d'abord les demi-équations des deux couples, dans le sens réactif vers produit :

| Couple redox | Demi-équation électronique |
|-----------------------------------|---|
| $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ | $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ |

La réaction des ions permanganates fait intervenir 4 atomes d'oxygène en réactifs dans MnO_4^- . On les compense avec deux molécules H_2O en produits. On a donc 4 atomes d'hydrogène H en produit qui doivent être équilibrés par des réactifs, on ajoute donc 4 ions H^+ dans les réactifs.

Ici, il faut multiplier la première demi-équation par 2 et la deuxième par 5 pour qu'elles aient 10 électrons toutes les deux. D'où :



Après simplification des électrons présents des deux côtés, on obtient :



B Les oxydants et les réducteurs usuels

On peut trouver des oxydants et des réducteurs dans des produits ménagers et dans certains aliments.

PROPRIÉTÉ

On peut trouver facilement des oxydants et des réducteurs autour de nous :

- L'air contient du dioxygène O_2 qui est un oxydant puissant.
- L'eau de Javel contient des ions hypochlorite ClO^- qui sont de bons oxydants.
- Le dichlore Cl_2 est un oxydant qui est utilisé pour désinfecter les eaux de ville et de piscine.
- L'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, appelé aussi « vitamine C », est un réducteur que l'on trouve dans de nombreux fruits et légumes.
- Le dihydrogène H_2 est un réducteur qui peut être produit par électrolyse de l'eau.

EXEMPLE

Le dichlore est le produit le plus couramment utilisé pour traiter et maintenir propre l'eau d'une piscine. Il a une action oxydante. Il élimine toutes les bactéries de la piscine et permet de lutter contre les algues.

PROPRIÉTÉ

Les métaux du bloc s de la classification périodique ont :

- un électron de valence sur leur couche électronique externe s'ils sont dans la première colonne ;
- deux électrons de valence sur leur couche électronique externe s'ils sont dans la deuxième colonne.

Le caractère réducteur de ces métaux du bloc s s'explique par leur capacité à céder le seul ou les deux électron(s) de valence qu'ils possèdent, afin d'obtenir une configuration électronique stable.

Bloc S

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|--|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| Cs | Ba | 57-71 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | 89-103 | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo | |
| | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |



.. s^1 : 1 électron de valence



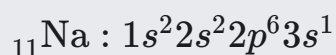
.. s^2 : 2 électrons de valence

Métaux du bloc s



EXEMPLE

Le sodium Na est un métal du bloc s. Sa configuration électronique montre une couche externe qui se termine en « s^1 » :



Pour obtenir la configuration électronique stable « $1s^2 2s^2 2p^6$ », ce métal cède son unique électron de valence lors de réactions d'oxydoréduction souvent violentes. C'est un réducteur puissant.

Dans une pile électrochimique se réalise une réaction d'oxydoréduction spontanée. Ce dispositif fait intervenir deux couples d'oxydoréduction. Chaque couple est présent dans une des demi-piles de la pile électrochimique. Les réactions chimiques se produisent aux électrodes. Le bilan de ces réactions permet d'établir la réaction de fonctionnement de la pile. La capacité influence la durée de vie d'une pile électrochimique.

A Le dispositif d'une pile électrochimique

Une pile électrochimique est composée de deux demi-piles. Chaque demi-pile est une solution dans laquelle on vient plonger une électrode. Les deux demi-piles sont liées par un pont salin.

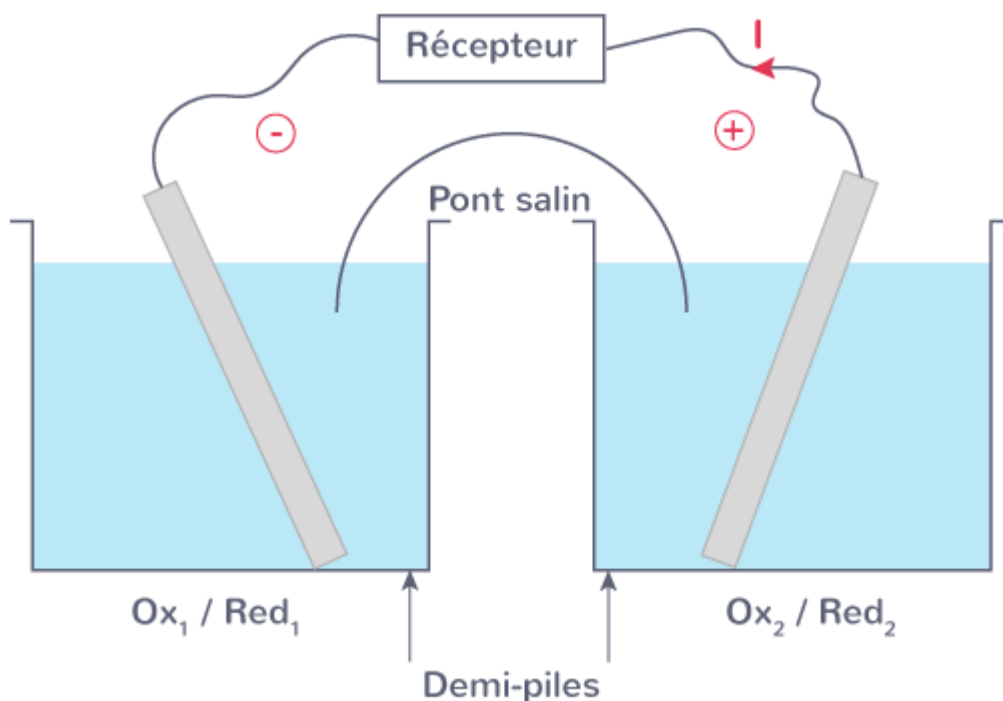
DÉFINITION

Pile électrochimique

Une **pile électrochimique** convertit l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction d'oxydoréduction.

Elle est constituée :

- de deux **demi-piles** contenant chacune les deux espèces d'un couple d'oxydoréduction. Généralement, le réducteur est sous la forme d'une électrode métallique et l'oxydant est sous la forme d'un ion dissous dans une solution ;
- d'un **pont salin** constitué d'un milieu dans lequel des ions positifs et négatifs peuvent se déplacer.



Montage d'une pile électrochimique

EXEMPLE

Dans une pile cuivre-zinc (appelée pile Daniell) :

- les électrodes sont constituées par des lames métalliques de cuivre et de zinc plongées respectivement dans des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc ;
- un pont salin, généralement du papier imbibé d'une solution de nitrate d'ammonium, lie les deux demi-piles et ferme le circuit électronique.

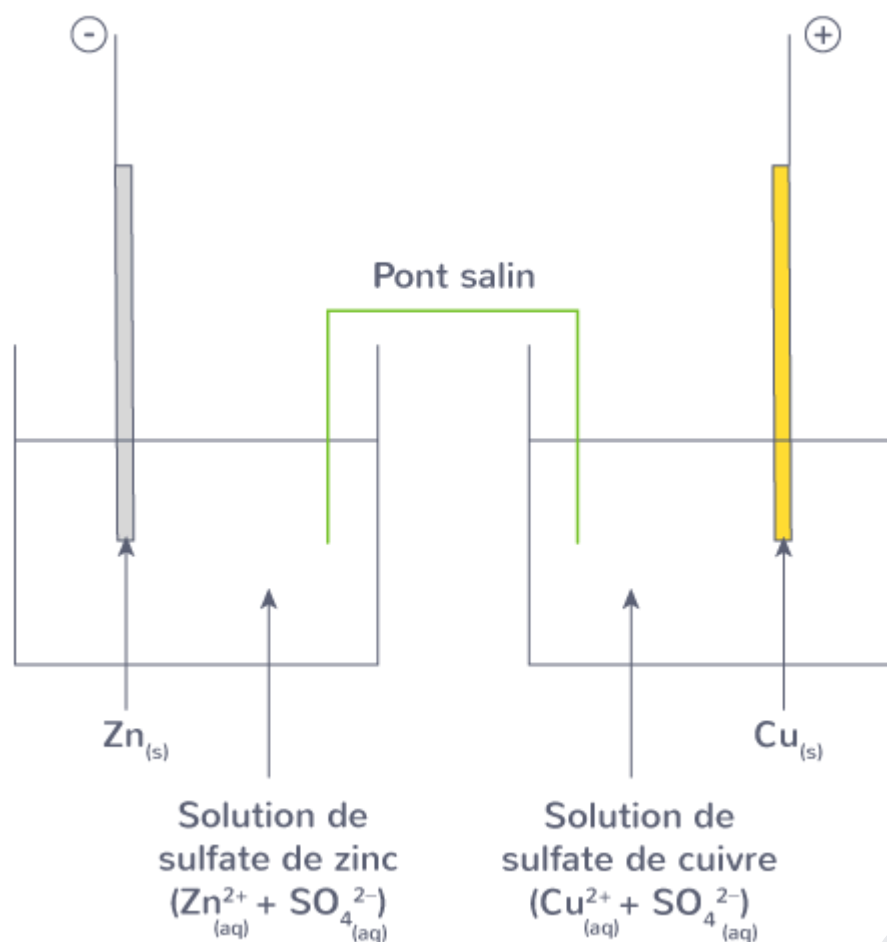


Schéma d'une pile Daniell



REMARQUE

Le pont salin, constitué d'ions positifs et négatifs, a deux rôles :

- fermer le circuit en assurant le passage du courant électrique d'un compartiment à l'autre ;
- permettre à chaque solution de rester électriquement neutre alors que des ions y sont consommés ou formés.

C'est le déplacement des ions qui permet au pont salin d'assurer ces deux rôles.

B Les réactions chimiques aux électrodes et la réaction de fonctionnement

Les deux électrodes d'une pile sont le siège de réactions d'oxydo-réduction. Une oxydation se produit à l'anode et une réduction à la cathode. La réaction de fonctionnement de la pile s'obtient en faisant le bilan de ces réactions.

PROPRIÉTÉ

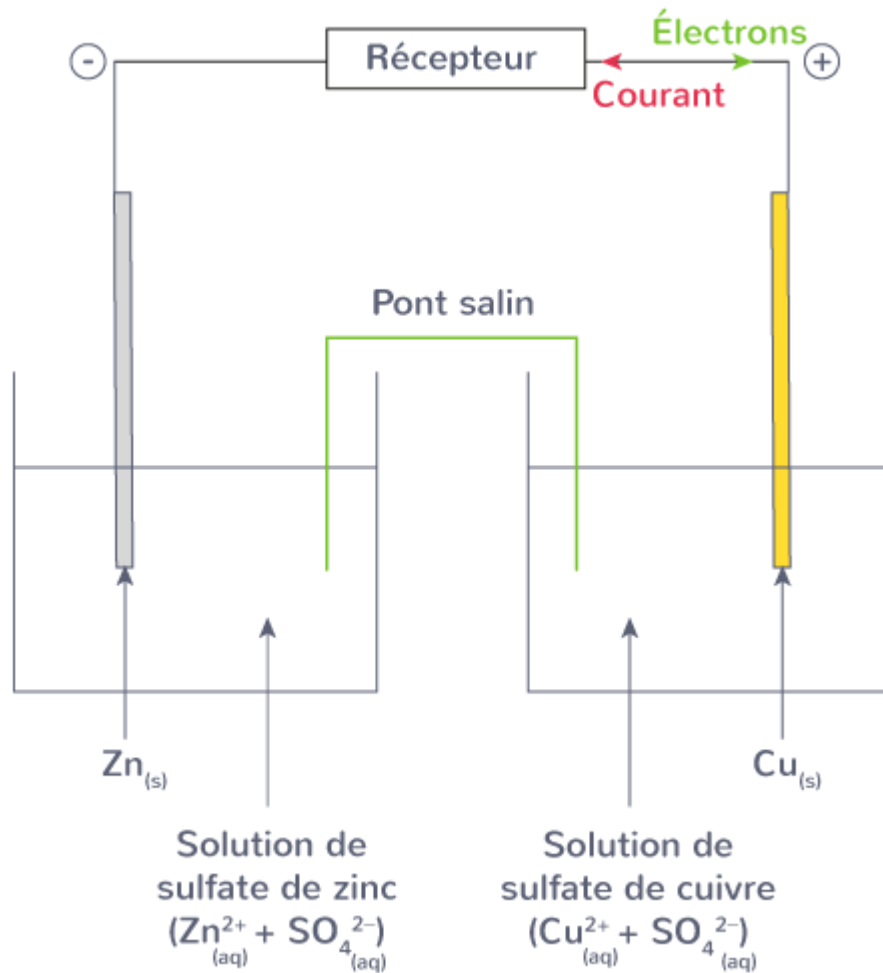
Dans une pile électrochimique, c'est au niveau des électrodes que se réalisent les réactions d'oxydoréduction. Les noms des électrodes dépendent de la nature de la réaction. On appelle :

- **anode** l'électrode subissant une oxydation ;
- **cathode** l'électrode subissant une réduction.

EXEMPLE

Dans la pile Daniell, les électrons circulent de l'électrode de zinc, la borne négative, à l'électrode de cuivre, la borne positive. Ainsi :

- L'électrode de zinc cède des électrons. Elle subit une oxydation, donc c'est l'anode.
- L'électrode de cuivre capte des électrons. Elle subit une réduction, donc c'est la cathode.



Circulation des électrons dans une pile Daniell

DÉFINITION

Réaction de fonctionnement

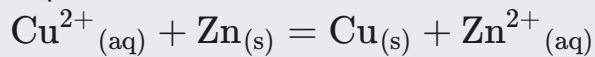
La réaction de fonctionnement d'une pile électrochimique s'obtient en faisant le bilan des réactions qui se déroulent à ses électrodes. C'est la réaction spontanée qui se déroulerait si l'oxydant et le réducteur étaient l'un avec l'autre.

EXEMPLE

Dans la pile Daniell :

- Au niveau de l'électrode de zinc, il se réalise une oxydation d'équation
$$\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
- Au niveau de l'électrode de cuivre se réalise une réduction d'équation
$$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} = \text{Cu}_{(s)}$$

L'équation de la réaction de fonctionnement de cette pile est :



C'est la réaction spontanée qui se déroulerait si les réactifs $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})}$ étaient en contact l'un avec l'autre.



REMARQUE

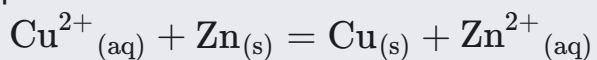
On peut déterminer le sens de la réaction de fonctionnement de la pile en mettant en évidence l'évolution des quantités de matière de chaque demi-pile. Cela permet de déterminer la nature des réactions qui se déroulent au niveau de chaque électrode.

EXEMPLE

Lorsque la pile Daniell fonctionne, on peut mettre en évidence :

- Une diminution de la concentration en ion cuivre II et une augmentation de la masse de l'électrode de cuivre une demi-pile. Cette demi-pile produit du cuivre, l'électrode subit une réduction. Il s'agit bien de la cathode, la borne positive.
- Une diminution de la masse de l'électrode de zinc et une augmentation de la concentration en ions zinc dans l'autre demi-pile. Elle produit donc de l'ion zinc, l'électrode subit une oxydation. Il s'agit bien de l'anode, la borne négative.

Ces observations valident le sens de la réaction de fonctionnement de la pile, car du cuivre est produit et du zinc est consommé :



REMARQUE

Le fait de séparer l'oxydant et le réducteur dans les deux demi-piles impose aux électrons de circuler entre les deux bornes. Cette circulation libère l'énergie chimique de la pile qui a été convertie en énergie électrique.