

## **T.P.C8 : Transformations spontanées : application aux piles électrochimiques**

*Objectif : Utilisation d'une réaction d'oxydoréduction afin de récupérer l'énergie du transfert d'électrons. Comprendre le fonctionnement d'une pile électrochimique.*

### **I.- Transformation chimique spontanée par transfert direct d'électrons**

#### **1. Expérience**

##### **1.1. : Lames de cuivre et de zinc dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre II : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et de zinc $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ :**

E.1. : Mesurer avec les éprouvettes de 25 mL ou de 50 mL :

- 10 mL de solution de sulfate de cuivre de concentration molaire volumique  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- 10 mL de solution de sulfate de zinc de concentration molaire volumique  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

E.2. : Mélanger ces deux solutions dans un même bécher numéroté 1.

E.3. : Plonger une lame de zinc et une lame de cuivre dans le mélange précédent.

S.4. : Faire le schéma de cette expérience.

Q.5. : Qu'observe-t-on ?

##### **1.2. : Lame de cuivre et zinc en poudre dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre II : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et de zinc II : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$**

E.6. : Refaire l'expérience précédente en remplaçant la lame de zinc par le même métal en poudre. Agiter avec la lame de cuivre.

S.7. : Faire le schéma correspondant.

Q.8. : Qu'observe-t-on ?

E.9. : Laisser décanter puis filtrer la solution. Le filtrat sera recueilli dans un bécher numéroté 2.

#### **2.- Mise en évidence du produit formé**

E.10. : Verser dans deux tubes à essais, numérotés 1 et 2, environ 2 mL (ou 2 cm de hauteur) des solutions obtenues dans les béchers 1 et 2. Ajouter quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium (soude) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans chaque tube à essais.

Q.11. : Qu'observe-t-on ? Quelle est la couleur du ou des précipités observés ?

S.12. : Faire les schémas des tests correspondants.

E.13. : Dans deux tubes à essais numérotés 3 et 4, verser environ 2 mL (ou 2 cm de hauteur) des solutions

- de sulfate de zinc de concentration molaire volumique  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  (dans 3)
- de sulfate de cuivre de concentration molaire volumique  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  (dans 4). Puis ajouter quelques gouttes solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire volumique  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  dans chaque tube à essais.

Q.14. : Qu'observe-t-on ? Quelle(s) est (sont) la (les) couleur(s) du (des) précipité(s) ?

S.15. : Faire les schémas correspondants.

Q.16. : En déduire la nature du (des) précipités obtenus en E.10. ?

#### **3.- Sens d'évolution de la réaction**

Q.17. : Ecrire les équations-bilan des réactions qui ont lieu en E.16.

Q.18. : Quels sont les corps qui ont réagi en E.6. et E.9. ?

Q.19. : Quels sont les couples oxydant / réducteur en présence ?

Q.20. : Ecrire l'équation-bilan de la réaction ayant lieu en se basant sur les résultats des tests.

Q.21. : Ecrire les demi-équations électroniques associées aux deux couples.

Q.22. : Retrouver l'équation-bilan de Q.23.

Q.23. : Comment s'effectue le transfert d'électrons ?

Q.24. : Où s'effectue-t-il ?

Q.25. : Calculer la valeur du quotient de réaction initial  $Q_{r,i}$  pour la réaction réalisée en E.6. et E.9.

Q.26. : Connaissant la valeur de la constante de cet équilibre à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_R = 10^{37}$ , comparer  $Q_{r,i}$  et  $K_R$ , rappeler le critère d'évolution spontanée d'une réaction spontanée et en déduire le sens d'évolution spontanée de cette réaction.

Q.27. : Confronter la prévision précédente aux résultats expérimentaux. Conclure.

#### **4.- Aspect énergétique**

E.28. : Décrire l'expérience faite par le professeur où une solution de sulfate de cuivre de concentration molaire volumique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  réagit avec du zinc en poudre.

E.29. : Noter les températures :

- initiale :  $\theta = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$

- finale :  $\theta = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$

Q.30. : D'un point de vue énergétique, quel est le type de réaction entre les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  et le zinc métallique  $\text{Zn}(s)$  ?

### **II.- Séparation des couples oxydant / réducteur : transfert d'électrons spontané et indirect des électrons**

#### **1.- Etude du fonctionnement d'une pile en circuit ouvert**

##### **1.1. : Réalisation d'une pile :**

E.31. : Réaliser une pile formée de deux demi-piles composées de :

- une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc, de concentration molaire volumique  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ,

contenue dans un petit bécher : demi-pile  $Zn^{2+} (aq) / Zn (s)$ .  
 - une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, de concentration molaire volumique  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$   
 contenue dans un autre petit bécher : demi-pile  $Cu^{2+} (aq) / Cu (s)$ .

Un pont salin (tube en U imprégné de solution de nitrate de potassium gélifiée) relie les deux demi-piles en plongeant dans les solutions ioniques.

Enfin, on branche un voltmètre aux bornes (conducteurs métalliques) de la pile ainsi réalisée.

S.32. : Faire le schéma du montage réalisé.

### 1.2. : Caractéristiques de cette pile:

E.33. : Déterminer les polarités de la pile.

E.34. : Mesurer la f.é.m. E de la pile. Soit  $E = \dots \text{ V}$ . Préciser le calibre utilisé.

## 2.- Etude du fonctionnement d'une pile en circuit fermé

### 2.1. : Réalisation du circuit

E.35. : Relier les deux pôles de la pile précédemment réalisée par un circuit formé d'un conducteur ohmique de résistance  $R = 10 \Omega$  et d'un ampèremètre montés en série.

S.36. : Faire le schéma de ce montage.

### 2.2. : Caractéristiques de ce circuit

E.37. : Indiquer les polarités du voltmètre et de l'ampèremètre.

E.38. : En déduire le sens conventionnel du courant électrique à l'extérieur de la pile.

E.39. : Mesurer la tension  $U_{PN}$  aux bornes de la pile et l'intensité du courant électrique I qui parcourt le circuit

\*  $U_{PN} = \dots \text{ V}$ ; calibre utilisé : .....

\*  $I = \dots \text{ A}$ ; calibre utilisé : .....

Q.40. : Quel est le sens de déplacement des électrons dans les conducteurs métalliques à l'extérieur de la pile ?

Q.41. : D'où proviennent les électrons ?

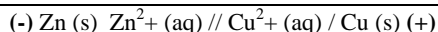
Q.42. : Quelle est la réaction qui a lieu dans la demi-pile  $Zn^{2+} (aq) / Zn (s)$  ?

Q.43. : Quelle est la réaction qui a lieu dans la demi-pile  $Cu^{2+} (aq) / Cu (s)$  ?

Q.44. : En déduire l'équation-bilan de la réaction chimique qui a lieu dans la pile.

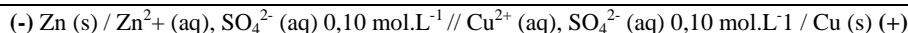
Q.45. : Où est dissipée l'énergie chimique libérée par la transformation chimique ?

Q.46. : Le schéma conventionnel aussi appelé **chaîne galvanique de la pile** constitué par les couples  $Zn^{2+} (aq) / Zn (s)$  et  $Cu^{2+} (aq) / Cu (s)$  peut s'écrire :



Rq. : le pôle négatif figure toujours à gauche (même s'il n'est pas toujours explicitement indiqué).

Les ions sulfate  $SO_4^{2-} (aq)$  spectateurs dans cette pile ne sont pas indiqués en général mais peuvent parfois être indiqués ainsi que les concentrations en cations:



Q.47. : Ecrire le schéma conventionnel de la pile constitué par les couples  $M_1^{n1+} / M_1$  et  $M_2^{n2+} / M_2$  mis en présence et où  $M_1$  est la borne négative.

## III.- Influence de la nature du couple oxydant / réducteur

### 1.- Couples oxydant / réducteur différents

E.48. : Réaliser en plus les demi-piles sont :  $Pb^{2+} (aq) / Pb (s)$  et  $Fe^{2+} (aq) / Fe (s)$ .

E.49. : Repérer le pôle positif de la pile, écrire les chaînes galvaniques et mesurer la f.é.m. Vérifier également qualitativement l'accord avec  $K_R$ .

| Equation                      | Chaîne galvanique | $U_{\text{mesuré}} (V)$ | $K_R$               |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------|
| $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$ |                   |                         | $4,2 \cdot 10^{36}$ |
| $Cu^{2+} + Pb = Cu + Pb^{2+}$ |                   |                         | $8,5 \cdot 10^{15}$ |
| $Pb^{2+} + Zn = Pb + Zn^{2+}$ |                   |                         | $2,9 \cdot 10^{21}$ |
| $Fe^{2+} + Zn = Fe + Zn^{2+}$ |                   |                         | $8,9 \cdot 10^{10}$ |
| $Cu^{2+} + Fe = Cu + Fe^{2+}$ |                   |                         | $2,7 \cdot 10^{26}$ |
| $Pb^{2+} + Fe = Pb + Fe^{2+}$ |                   |                         | $3,2 \cdot 10^{10}$ |

### 2.- Quelques piles usuelles

#### 2.1. : Pile Volta :

E.50. : Rechercher dans la littérature la description de cette pile et son mode de fonctionnement. Faire son schéma et écrire sa chaîne électrolytique.

#### 2.2. : Pile Daniell :

E.51. : Rechercher dans la littérature la description de cette pile et son mode de fonctionnement. Faire son schéma et écrire sa chaîne électrolytique.