

Corrigé exercice 4

ÉTUDE D'UNE PILE

1) On applique la formule de Nernst pour déterminer les **potentiels d'électrode** :

Électrode de droite : $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$

$$E_D = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log c' = -0,78 \text{ V}$$

Électrode de gauche : $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

$$E_G = E^\circ_2 + e^\circ \log c = +0,76 \text{ V}$$

$E_G > E_D$: le pôle + de la pile est donc l'électrode de gauche (argent) et le pôle - l'électrode de droite (zinc).

La tension à vide algébrique conventionnelle est :

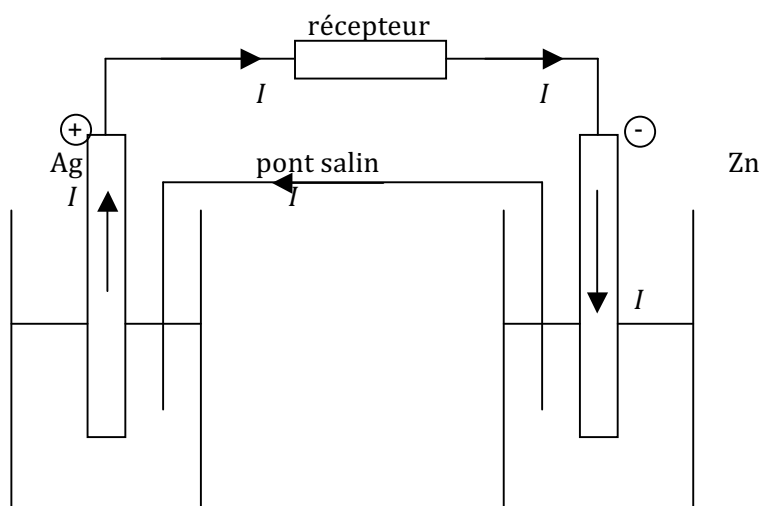
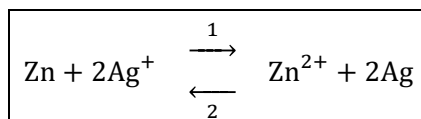
$$E_{\text{pile}} = E_D - E_G = -1,54 \text{ V}$$

2) Lorsqu'on ferme le circuit extérieur, les électrons y circulent du pôle - (zinc) vers le pôle + (argent) :

Les électrons sont donc libérés par la réaction $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$. Le zinc est **oxydé** : l'électrode de droite est donc l'**anode**.

Les ions Ag^+ sont **réduits** selon $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ à l'électrode de gauche, qui est donc la **cathode**.

La réaction de fonctionnement modélise l'ensemble des deux phénomènes, en éliminant les électrons entre les deux demi-équations électroniques. Elle se produit dans le sens direct (sens 1) suivant lorsque la pile fonctionne :



Sur le schéma ci-dessus, les flèches indiquent le sens du courant :

- dans le circuit extérieur, les porteurs de charge sont les **électrons**, qui se déplacent dans le **sens contraire du courant** ;

- dans les solutions aqueuses et dans le pont salin, les porteurs de charge sont les **ions** : **les cations se déplacent dans le sens du courant et les anions dans le sens inverse** ;

- aux interfaces, ce sont les **demi-équations électroniques** qui assurent le passage du courant (et qui constituent la force motrice) : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ à l'anode et $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ à la cathode.

3) Au cours du fonctionnement de la pile :

- électrode de zinc (anode) : le zinc est consommé progressivement et la concentration en Zn^{2+} augmente. Si le métal est en quantité insuffisante, alors il va s'épuiser avant les ions Ag^+ et disparaître. Comme c'est lui qui assure le contact avec le circuit extérieur, le circuit va s'ouvrir : la pile s'arrête alors de fonctionner !

Si le zinc reste présent, alors le potentiel de l'électrode évolue progressivement selon la formule de Nernst (applicable si on ouvre le circuit extérieur) :

$$E_D = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{2} \log[Zn^{2+}]$$

Comme la concentration en ions Zn^{2+} augmente mais ne peut pas changer d'ordre de grandeur, on en déduit de cette expression logarithmique que E_D doit augmenter très peu et rester voisin de la valeur initiale de $-0,78$ V.

- électrode d'argent (cathode) : les ions Ag^+ sont réduits en argent métallique qui se dépose sur l'argent déjà présent. Le potentiel d'électrode vérifie (si on ouvre le circuit extérieur) :

$$E_G = E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log[Ag^+]$$

Tant que la concentration en ions Ag^+ reste du même ordre de grandeur, E_G reste voisin de la valeur initiale $+0,76$ V.

Pendant la durée de vie de la pile, sa tension à vide reste donc quasiment constante.

Mais **lorsque les ions Ag^+ sont quasiment épuisés, alors leur concentration change d'ordre de grandeur**. En fin de vie de la pile, **E_G chute brusquement**, car $[Ag^+] \rightarrow 0$.

Lorsque la pile est rigoureusement usée, sa tension à vide est nulle, donc $E_D = E_G$.

L'exercice se traite alors comme un exercice de détermination d'équilibre traditionnel : on suppose que la réaction de fonctionnement est quasi-totale lorsque la pile est usée, on fait donc un bilan de matière en la considérant comme totale pour trouver la quantité d'ions Zn^{2+} , espèce majoritaire.

Attention : les deux volumes sont différents, il faut impérativement faire le bilan de matière en quantité de matière et non pas en concentrations !

La réaction évolue dans le sens 2 :

	Zn	+	2Ag ⁺	⇌	Zn ²⁺	+	2Ag	
apporté	présent		0,018		0,075		présent	
si totale	présent		traces		0,084		présent	(quantités de matière en mol)

La concentration de Zn^{2+} est alors :

$$[Zn^{2+}] = \frac{0,084 \text{ mol}}{V'} = 0,336 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On trouve donc :

$$E_D = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{2} \log[Zn^{2+}] = -0,77 \text{ V}$$

Comme prévu, ce potentiel d'électrode est quasiment inchangé par rapport à l'état initial.

Pour trouver la concentration résiduelle en ions Ag^+ , et ainsi vérifier qu'on avait bien raison de supposer la réaction de fonctionnement comme quasi-totale, on utilise $E_D = E_G$ pour la pile usée, d'où :

$$E_G = E^{\circ}_2 + e^{\circ} \log[Ag^+] = -0,77 \text{ V} \Rightarrow [Ag^+] = 10^{\frac{-0,77 \text{ V} - E^{\circ}_2}{e^{\circ}}} = 2,5 \cdot 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il reste donc seulement $2,5 \cdot 10^{-28}$ mol d'ion Ag^+ dans le compartiment de gauche lorsque la pile est usée !!! La réaction de fonctionnement a donc bien été quasi-totale.

La quantité d'électricité débitée correspond à la charge qui a circulé dans le circuit extérieur pendant le fonctionnement de la pile. Chaque ion Ag^+ a accepté un électron. Il a donc circulé 0,018 mol d'électrons, soit une charge :

$$Q_{\text{débitée}} = (0,018 \text{ mol}) \times \mathcal{F} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ C}$$

*Remarque : cette année, on recherche uniquement l'état final du système (la pile usée). La cinétique de l'évolution, et donc la **puissance** que peut délivrer la pile, dépendent de nombreux paramètres, notamment la cinétique des processus aux électrodes et la nature de l'électrolyte support. Ces questions seront abordées en seconde année dans le chapitre sur les courbes intensité / potentiel.*