

Corrigé exercice 17

ÉTUDE D'UNE PILE

On note : $e^0 = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 298 K.

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

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

$$E_D = E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log c' = -0,78 \text{ V}$$

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

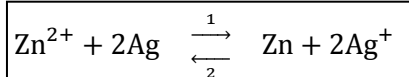
$$E_G = E_2^0 + e^0 \log c = +0,76 \text{ V}$$

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

La f.é.m. algébrique conventionnelle est :

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

La réaction de fonctionnement conventionnelle s'écrit dans le sens de la réduction pour le couple de droite :



2) Lorsqu'on ferme le circuit extérieur, les électrons 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 : c'est l'**anode**.

La réaction de fonctionnement évolue donc spontanément dans le **sens 2**.

Au cours du fonctionnement de la pile :

- électrode de zinc : 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 ! On supposera que ceci ne se produit pas, c'est-à-dire que le zinc est en excès, sinon on ne pourrait pas traiter le problème.

Si le zinc reste présent, alors le potentiel de l'électrode évolue progressivement selon la formule de Nernst :

$$E_D = E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

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 $-0,78 \text{ V}$.

- 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 :

$$E_G = E_2^0 + e^0 \log[\text{Ag}^+]$$

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

Pendant la durée de vie de la pile, sa f.é.m. 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 $[\text{Ag}^+] \rightarrow 0$.

Lorsque la pile est rigoureusement usée, sa f.é.m. est nulle, donc $E_D = E_G$.

L'exercice se traite alors comme un exercice de solutions aqueuses 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^{2+}	+	$2Ag$	\rightleftharpoons	Zn	+	$2Ag^+$	
apporté	0,075		présent		excès		0,018	
si totale	0,084		présent		présent		0	(quantités de matière en mol)

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

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

On trouve donc :

$$E_D = E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log[Zn^{2+}] = -0,77 \text{ V}$$

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 :

$$E_G = E_2^0 + e^0 \log[Ag^+] = -0,77 \text{ V} \Rightarrow [Ag^+] = 10^{\frac{-0,77 \text{ V} - E_2^0}{e^0}} = 2,5 \cdot 10^{-27} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

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.

Remarque : cette année, comme dans les chapitres précédents, 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.