

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

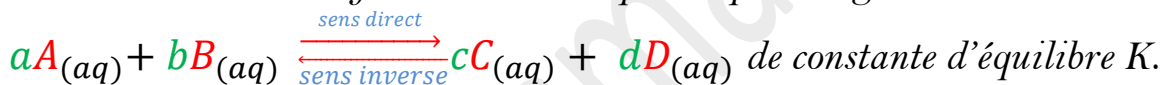
Rappel: Transformations d'oxydoréduction :



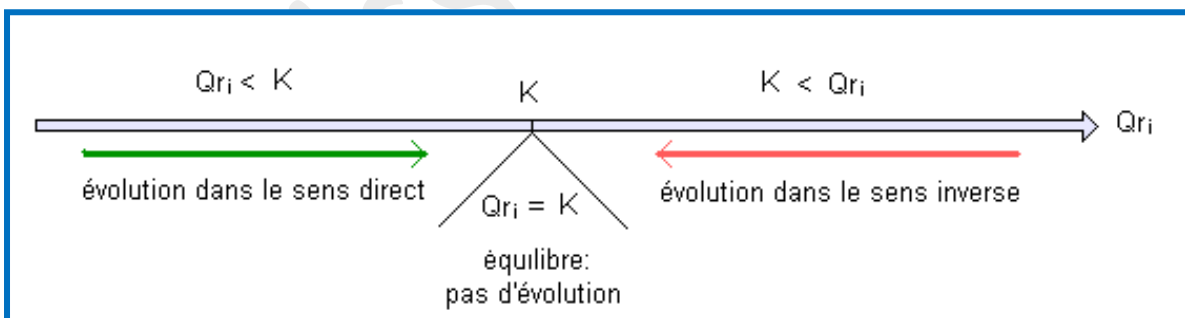
- Oxydant : toute espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.
- Réducteur : toute espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.
- Réduction : toute transformation chimique où il y a un gain d'électrons.
- Oxydation : toute transformation chimique où il y a une perte d'électrons.
- Oxydo-réduction : toute transformation chimique où il y a un échange d'électrons.

I- Sens d'évolution spontanée d'un système chimique :

On considère la transformation chimique d'équation générale suivante :



- Si $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation .
- Si $Q_{r,i} > K$: le système évolue dans le sens inverse de l'équation .
- Si $Q_{r,i} = K$: le système n'évolue pas car il est à l'équilibre.



II- Pile électrochimique :

1) Définition :

Une pile électrochimique est un générateur qui convertit l'énergie chimique dégagée par une réaction d'oxydoréduction spontanée en une énergie électrique.

2) Constitution d'une pile :

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

Une pile est constituée de deux demi-piles (deux compartiments séparés), qui comporte chacun une électrode, et d'un pont salin, reliant les deux demi-piles. Une demi pile est généralement formé d'une solution électrolytique contenant un cation M^{n+} et une partie solide, appelée électrode, constitué du métal M , plongeant dans la solution. Le cation M^{n+} et le métal M forment le couple Ox/Red : $M^{n+}_{(aq)}/M_{(s)}$.

3) Réactions d'électrode :

L'électrode qui est le siège d'une réduction est appelée cathode. On dit qu'il y a réduction cathodique.

L'électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée anode. On dit qu'il y a oxydation anodique.

*) Activité expérimentale : Pile Daniell (Pile Cuivre-Zinc) ;

a) Manipulation :

- Dans une solution de sulfate de zinc ($Zn^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$), on plonge une électrode de zinc.
- Dans une solution de sulfate de cuivre II ($Cu^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$), on plonge une électrode de cuivre.
- Un pont salin contenant des ions K^+ et NO_3^- assure la conduction électrique
- On relie les deux électrodes par un circuit comprenant une résistance et un ampèremètre.

b) Résultat expérimental :

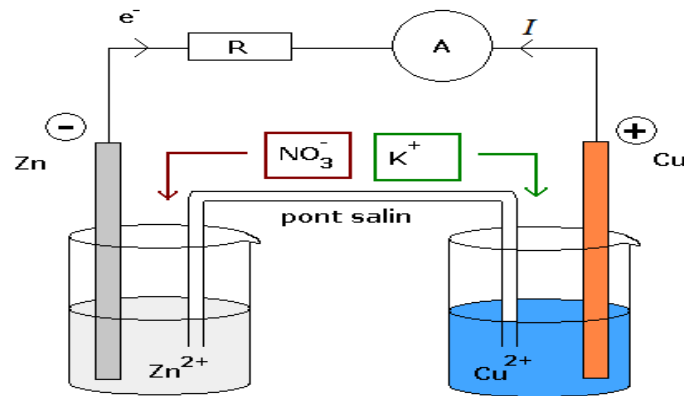
- ✓ L'expérience montre que les électrons vont de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre.

c) Conséquence :

⇒ Comme le sens conventionnel du courant est opposé aux mouvements des électrons, alors le courant I va de l'électrode de cuivre vers l'électrode de zinc.

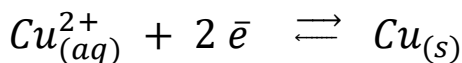
⇒ Comme le sens conventionnel du courant va du pôle positif (la cathode) vers le pôle négatif (l'anode) à l'extérieur de la pile, alors l'électrode de cuivre constitue la cathode et l'électrode de zinc constitue l'anode.

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

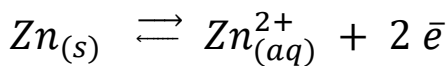


*) Les réactions aux électrodes et réaction globale :

- Au niveau de la cathode : Réduction cathodique ;



- Au niveau de l'anode : Oxydation anodique ;

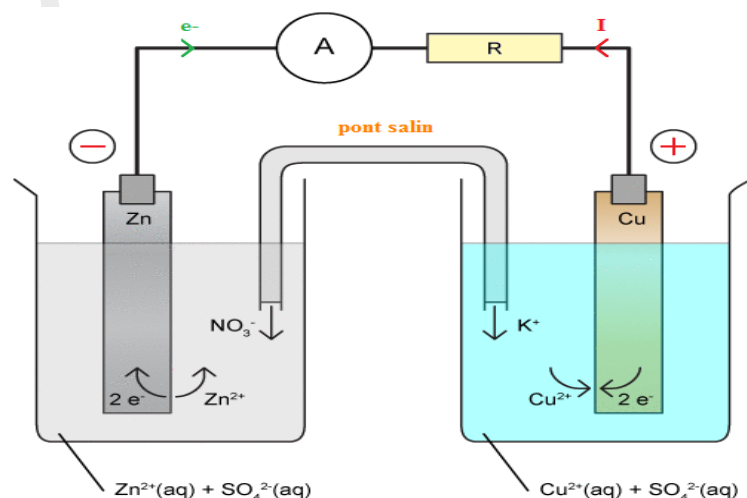


- Réaction globale :



⇒ Lors de la réaction d'oxydation : $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \bar{e}$, la quantité d'ions positifs $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ augmente. Pour assurer *l'électroneutralité*, les ions NO_3^- se déplacent vers le compartiment de gauche.

⇒ Lors de la réaction de réduction : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$, la quantité d'ions positifs $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ diminue. Pour assurer *l'électroneutralité*, les ions K^+ se déplacent vers le compartiment de droite.



Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

Remarque :

***) Rôle du pont salin :**

Le pont salin joue un double rôle :

- Permet de fermer le circuit électrique pour assurer le passage du courant dans la pile.
- Permet de maintenir l'électroneutralité des deux solutions, grâce au déplacement des ions qu'il contient, entre les deux demi-piles (*les cations vers la cathode et les anions vers l'anode*).

***) Mouvement des porteurs de charges :**

Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont :

- Les électrons ; circulent, dans les fils et dans les conducteurs, de la borne négative (*l'anode*) vers la borne positive (*la cathode*).

N.B : le sens conventionnel du courant est alors de la borne positive vers la borne négative.

- Les ions ; circulent, dans le pont salin et dans les solutions électrolytiques, telle que *les cations (ions positifs)* se déplacent vers la cathode et *les anions (ions négatifs)* vers l'anode (de telle sorte que les solutions restent électriquement neutres).

4) Force électromotrice :

La différence de potentiel mesurée aux bornes d'une pile lorsque celle-ci ne débite pas est sa force électromotrice (*fém*), notée *E*. La *fém* est un paramètre électrique caractéristique d'une pile. Elle s'exprime en volt (V).

La valeur de la *fém* d'une pile dépend de la réaction de pile, donc de la nature des couples oxydant/réducteur mis en jeu ; ainsi que des concentrations des espèces chimiques réactives en solution.

N.B :

On mesure la *fém* par un voltmètre, c'est un appareil polarisé (contient un pôle : positif (+) ou (V) et négatif (-) ou (COM)) ;

- Pour que la mesure donnée par le voltmètre soit positive, il faut que la borne «+» de la pile soit connectée à la borne V du voltmètre. Et inversement la borne COM du voltmètre doit être reliée à la borne « - » de la pile. Si les branchements sont à l'envers, le voltmètre affiche le signe « - » devant la valeur.

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

5) Schéma conventionnel d'une pile :

Exemple : Pour la pile Daniell ;



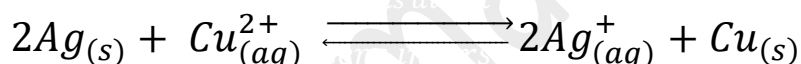
➤ Méthode :

- ✓ le signe moins à gauche, le signe plus à droite ;
- ✓ les métaux solides aux extrémités ;
- ✓ les ions métalliques au centre ;
- ✓ le pont salin est représenté au centre par les deux traits parallèles (\parallel) ;
- ✓ un trait indique un changement de phase (solide / liquide).

Application n° ① : Exercice n° ① ; Série n° ⑤

On réalise la pile argent cuivre contenant les couples oxydoréductions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(aq)}^{+} / \text{Ag}_{(s)}$. On utilise un pont salin formé par les ions $(\text{NH}_4^{+}_{(aq)} + \text{NO}_3^{-}_{(aq)})$.

On donne les concentrations : $[\text{Ag}^{+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_i = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction qui peut être produite :



A 25°C , la constante d'équilibre associée à cette transformation est : $K = 2,6 \cdot 10^{-16}$.

- 1- Calculer le quotient de réaction de ce système dans l'état initial.
- 2- Dans quel sens évolue le système ?
- 3- Quelle est la polarité de pile ?
- 4- Ecrire les équations qui se produisant au niveau de chaque électrode.
- 5- Quel est le schéma conventionnel de cette pile ?
- 6- Donner un schéma de cette pile.

Réponse :

--	--

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

III- Etude quantitative d'une pile :

1) Quantité d'électricité Q :

Une pile débitant un courant d'intensité constante I , pendant la durée Δt , fait circuler une quantité d'électricité Q telle que :

$$Q = I \cdot \Delta t \quad (1)$$

Avec :

Q : quantité d'électricité en coulomb (C)

I : intensité du courant continu en ampère (A)

Δt : durée en seconde (s)

Remarque :

La quantité d'électricité mise en jeu au cours du fonctionnement d'une pile est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés :

$$Q = n(\bar{e}) \cdot F \quad (2)$$

Avec :

$n(\bar{e})$: quantité de matière d'électrons échangés en mole (mol).

F : le faraday ; c'est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons, exprimé en (C/mol) ;

$$1 F = |N_A \cdot (-e)| \approx 96500 \text{ C / mol}$$

Application n°(2) : Exercice n° (2) ; Série n° 5

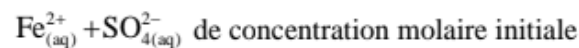
Partie II : Accumulateur Argent / Fer

Les accumulateurs sont des convertisseurs d'énergie. Contrairement aux piles, dont les réactifs se détruisent de manière irréversible au cours du fonctionnement, les réactifs des accumulateurs peuvent être régénérés par une opération de recharge.

Dans cet exercice on étudiera, d'une façon simplifiée, la décharge de l'accumulateur Argent/Fer.

On réalise l'accumulateur schématisé dans la figure 3 :

-S₁ est une solution aqueuse de sulfate de fer(II)



$C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$.

-S₂ est une solution aqueuse de nitrate d'argent $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$ de concentration molaire initiale

$C_2 = C_1$ et de volume $V_2 = V_1$.

Données : - Le faraday : $1F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$,

- Les couples Ox/Red: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$; $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$.

L'accumulateur est branché aux bornes d'une lampe à l'instant $t=0$. L'intensité du courant dans le circuit est considérée constante : $I=150\text{mA}$.

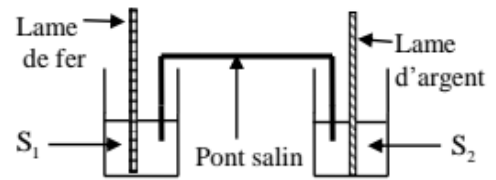


Figure 3

0,5 **1-** La réaction spontanée est la réduction des ions argent et l'oxydation du fer. Ecrire l'équation bilan lors du fonctionnement de l'accumulateur.

0,5 2- Montrer que la concentration $[Ag_{(aq)}^+]$ à un instant t de fonctionnement est :

$[Ag^+_{(aq)}]_t = 0,2 - 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot t$ avec t en seconde et la concentration en $mol.L^{-1}$ (on considérera que les espèces métalliques sont en excès).

0,5 **3-Déterminer la durée t_d de fonctionnement de l'accumulateur et la concentration finale des ions fer(II) :** $\left[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right]_f$.

Réponse :

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

2) Quantité d'électricité maximale Q_{\max} :

La quantité d'électricité maximale Q_{\max} débitée par la pile est :

$$Q_{\max} = I \cdot \Delta t_{\max} \quad (1)$$

et

$$Q_{\max} = n(\bar{e})_{\max} \cdot F \quad (2)$$

Avec :

Δt_{\max} : durée de vie de la pile (la durée maximale de fonctionnement)

$n(\bar{e})_{\max}$: la quantité de matière maximale des électrons qui circulent dans la piles durant Δt_{\max} .

Remarque :

Durant Δt_{\max} la pile est usée est l'avancement de la réaction est maximale

Application n°(4) : Exercice n° (4) ; Série n° 5

الصفحة 3 8	RS30 F	الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة الاستدراكية 2017 - الموضوع - مادة: الفيزياء والكيمياء - شعبة العلوم الرياضية (أ) و (ب) - خيار فرنسية
Deuxième partie : Etude de la pile Cadmium - Argent		
On étudie la pile Cadmium - Argent qui fait intervenir les deux couples ox/red : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cd}_{(\text{s})}$.		
Données :		
<ul style="list-style-type: none">- Le faraday : $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$- La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction : $2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cd}_{(\text{s})} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 2\text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} \quad \text{est } K \approx 5 \cdot 10^{40} \text{ à } 25^\circ \text{C}.$- La masse molaire du Cadmium : $M(\text{Cd}) = 112,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,- La partie immergée de l'électrode consommable est en excès.		

Application n°(5) : Exercice n° (5) ; Série n° 5

الصفحة 2 8	RS31F	الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة الاستدراكية 2016 - الموضوع - مادة: الفيزياء والكيمياء - مسلك العلوم الرياضية (أ) و (ب) - المسالك الدولية (خيار فرنسية)
------------------	-------	--

Partie I : Etude de la pile Aluminium - Zinc

Les piles électrochimiques sont l'une des applications des réactions d'oxydoréduction. Au cours de leur fonctionnement, une partie de l'énergie chimique produite par ces réactions est transformée en énergie électrique.

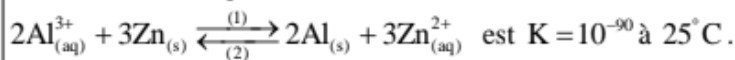
On réalise la pile Aluminium - Zinc en plongeant une plaque d'aluminium dans un bécher contenant un volume $V = 100\text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure d'aluminium $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$ de concentration molaire initiale $C_1 = [\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une plaque de zinc dans un autre bécher contenant un volume $V = 100\text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de zinc $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ de concentration molaire initiale $C_2 = [\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On relie les deux solutions par un pont salin. On monte entre les pôles de la pile, un conducteur ohmique (D), un ampèremètre et un interrupteur k (figure 1).

Données :

- La masse de la partie de la plaque d'aluminium immergée dans la solution de chlorure d'aluminium, à l'instant de la fermeture du circuit, est $m_0 = 1,35 \text{ g}$,
- La masse molaire de l'aluminium $M(\text{Al}) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$,
- La constante de Faraday : $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.

La constante d'équilibre associée à la réaction :



On ferme l'interrupteur k à l'instant $t=0$; un courant d'intensité considérée constante : $I=10\text{ mA}$ circule dans le circuit.

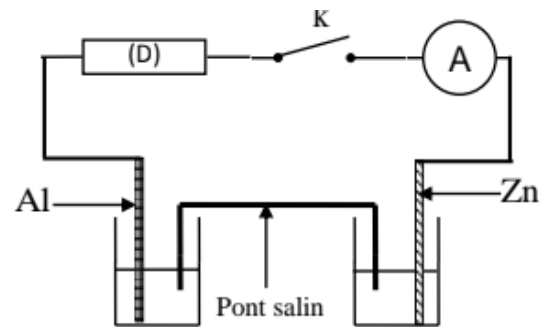


Figure 1

- 0,5 1-Calculer le quotient de réaction Q_{ri} à l'état initial et en déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique.
- 0,5 2-Représenter le schéma conventionnel de la pile étudiée en justifiant sa polarité.
- 0,75 3-Trouver, lorsque la pile est totalement épuisée :
- 0,75 3-1- la concentration des ions aluminium dans la solution de chlorure d'aluminium.
- 0,75 3-2- la durée Δt du fonctionnement de la pile.

Réponse :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie