

C.2 - Les piles et la production d'énergie.

(6H / TP)

Pré requis	Objectifs
• Les réactions d'oxydoréduction. • Le courant électrique et la charge électrique. • La tension électrique et l'énergie électrique. • Critère d'évolution spontanée d'un système chimique.	• La pile met en jeu une transformation spontanée. • La circulation des porteurs de charge dans une pile en fonctionnement. • Savoir schématiser une pile. • Réaction aux électrodes et évolution des quantités de matière. • Durée de fonctionnement d'une pile.

I. Constitution d'une pile.....	2
Réaction spontanée.....	2
Constitution d'une pile.....	2
II. Pile en fonctionnement (cas de la pile Daniell).....	3
Mouvement des porteurs de charge.....	3
Polarité et force électromotrice (f.e.m).....	3
Évolution spontanée d'une pile.....	4
Quantité d'électricité débitée.....	4
Durée de vie.....	5
III. Les piles usuelles.....	5
La pile saline ou la pile Leclanché.....	5
La pile alcaline.....	5

IV. Constitution d'une pile

1. Réaction spontanée.

Une plaque de zinc immergée dans une solution de sulfate de cuivre ($SO_4^{2-}(aq) + Cu^{2+}(aq)$) se recouvre d'un dépôt métallique. Dans le même temps la solution se décolore. Un test à la soude fait apparaître un précipité blanc qui caractérise la présence d'ions zinc $Zn^{2+}(aq)$. La réaction se fait sans apport d'énergie, elle est spontanée.

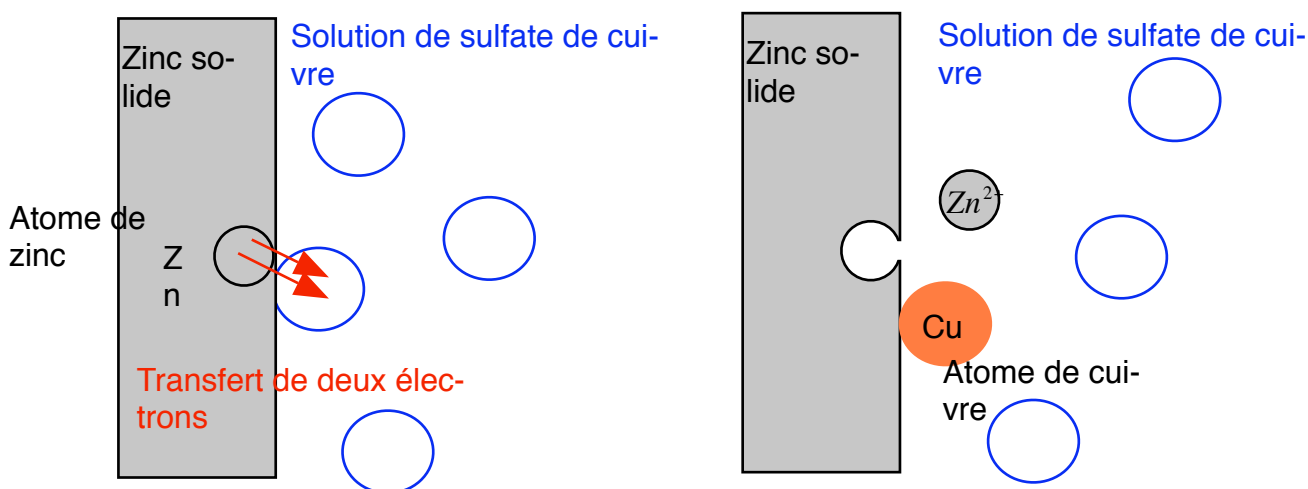
$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ la constante d'équilibre vaut $K = 2,0 \times 10^{37}$

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i}$$

le quotient de réaction s'écrit

A l'instant initial, il n'y a pas d'ions zinc, le quotient de réaction est très inférieur à la constante d'équilibre (il est même nulle), la réaction évolue dans le sens direct.

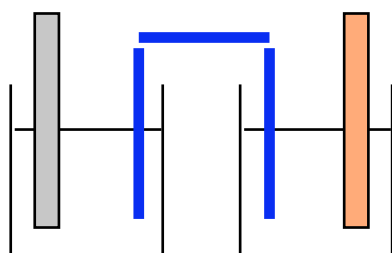
Le schéma ci dessous ne fait apparaître les ions sulfates qui sont en même nombre que les ions cuivre.



2. Constitution d'une pile

Afin de récupérer les électrons issus de la réaction d'oxydoréduction et les obliger à emprunter un fil conducteur, on sépare les constituants dans deux compartiments appelés demi piles. Chaque demi pile contient le métal réducteur et son oxydant conjugué. Toute solution étant neutre, il faut qu'il existe un moyen de compenser la disparition ou l'apparition d'ions dans chaque demi pile. C'est le rôle du pont salin.

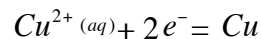
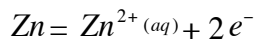
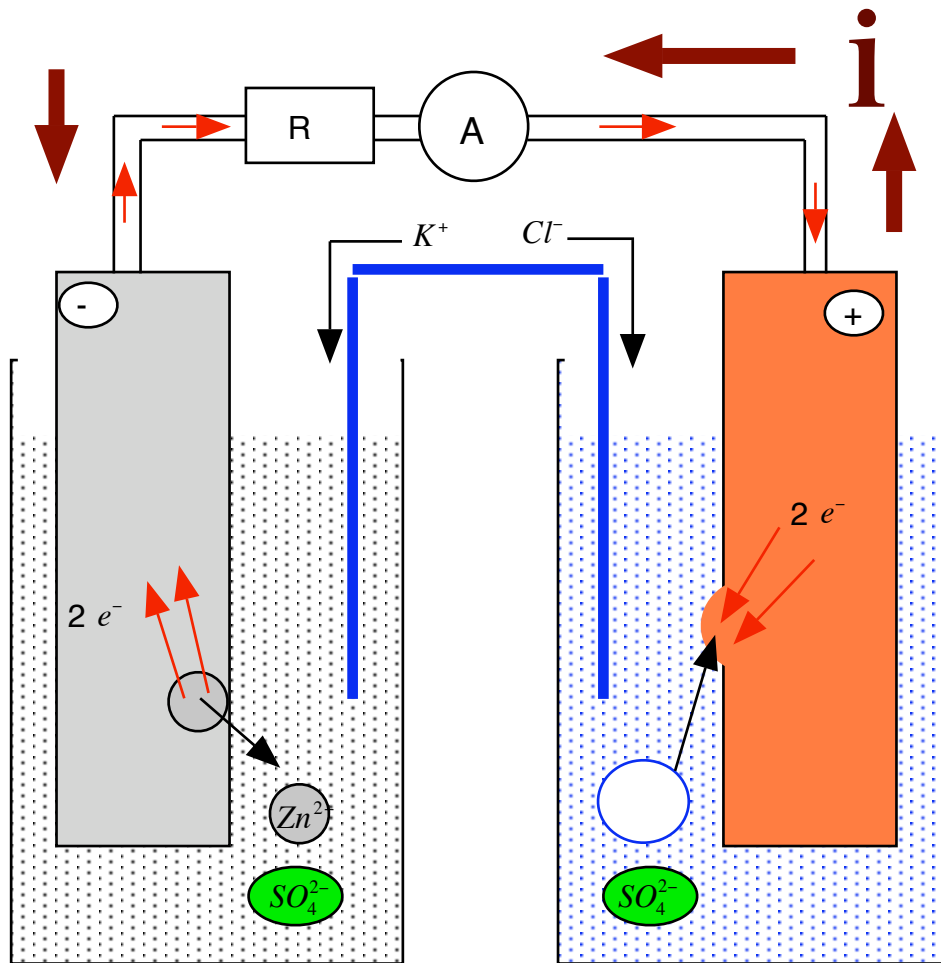
Le pont salin relie les solutions contenues dans chaque bêcher



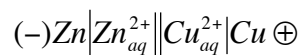
Chaque demi pile est le siège de transformations mettant en jeu des électrons (réactions d'oxydoréduction). Ceux-ci transiteront d'un métal à l'autre solution par l'intermédiaire de fils conducteurs, à l'extérieur de la pile.

II. Pile en fonctionnement (cas de la pile Daniell)

1. Mouvement des porteurs de charge.



On schématise la pile par la représentation:



Parfois le couple oxydant réducteur mis en jeu dans une demi pile, a ses constituants en solution. On lui associe alors, une électrode inerte, en platine, qui prend le potentiel de ce couple. exemple: $-\text{Zn}|\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}||\text{H}_{\text{aq}}^{+}|\text{H}_2|\text{pt} \oplus$

2. Polarité et force électromotrice (f.e.m)

Les électrons sont produits par l'électrode où a lieu l'oxydation. L'électrode constitue le pôle - appelé anode. Les électrons sont captés par l'électrode où a lieu la réduction. L'électrode constitue le pôle + appelé cathode.

Oxydation

Réduction

Rappelez-vous: l'Intensité Arrive à l'Anode

N
O
D
E

A
T
H
O
D
E

Un voltmètre branché entre les deux électrodes permet de mesurer la tension à vide de la pile aussi appelée force électromotrice. On la note E. Cela permet de retrouver les polarités et le sens du mouvement des porteurs de charge. Lorsque la pile fournit du courant, la tension à ses bornes chute. La pile ne peut fournir des charges et maintenir une tension constante à moins que cette pile soit parfaite !

(L'expression de la tension aux bornes d'une pile est de type $U=E-r \cdot I$ ou r est la résistance interne de la pile.)

3. Évolution spontanée d'une pile.

Reprenons la pile daniell schématisée par: $-Zn|Zn^{2+}_{aq}||Cu^{2+}_{aq}|Cu \oplus$

l'équation bilan de la réaction est: $Zn + Cu^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu$ de constante d'équilibre $K = 2,0 \times 10^{37}$

Supposons que les solutions dans chaque bêcher soit molaire on a $[Cu^{2+}_{(aq)}] = [Zn^{2+}_{(aq)}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$$

le quotient de réaction s'écrit:

Le valeur du quotient est inférieure à la constante d'équilibre, la réaction a lieu dans le sens direct.

$Q_{r,i} \longrightarrow K$

+

Lorsque la pile fournit du courant, le système chimique n'est pas en équilibre. Lorsque le système chimique atteint l'équilibre, les concentrations n'évoluent plus, la pile ne fournit plus de courant, on dit qu'elle est usée.

Si $Q_{r,i} = K$ alors $i=0$ A

4. Quantité d'électricité débitée

Reprenons la pile daniell schématisée par: $-Zn|Zn^{2+}_{aq}||Cu^{2+}_{aq}|Cu \oplus$

A l'anode $Zn = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

A la cathode $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu$

bilan: $Zn + Cu^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu$

Le nombre d'électrons échangés pour un atome de zinc qui réagit est de 2.

Dressons le tableau d'avancement:

		+	=	+	nombre d'électrons échangés
A l'instant initial $t=0$, $x=0$ mol	$n^{\circ}()$	$n^{\circ}()$	$n^{\circ}()$	$n^{\circ}()$	0
A l'instant t , x mol	$n^{\circ}()-x$	$n^{\circ}()-x$	$n^{\circ}()+x$	$n^{\circ}()+x$	$2 \cdot x$
A l'instant final t_f , x_f	$n^{\circ}()-x_f$	$n^{\circ}()-x_f$	$n^{\circ}()+x_f$	$n^{\circ}()+x_f$	$2 \cdot x_f$

Le nombre de moles d'électrons échangés au cours de la réaction est $n(e^-) = 2 \cdot x_f$

Le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction est $n(e^-) = 2 \cdot x_f \cdot N_A$ ou N_A est le nombre d'Avogadro.

L'électron transporte une charge de $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C

La quantité d'électricité échangée est $Q = 2 \cdot x_f \cdot N_A \cdot e$

Comme $N_A \cdot e$ sera toujours une constante (c'est la charge transportée par une mole d'électron que l'on appelle Faraday (F)) on pose $1F = N_A \cdot e$ ou F est le Faraday

$$1F = (6,02 \times 10^{23}) \times (1,6 \times 10^{-19}) \quad 1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

La charge électrique transportée vaut $Q = 2 \cdot x_f \cdot F$

Q la charge en coulomb (C) **x_f** l'avancement final en mole (mol) **F** la charge électrique transportée par une mole d'électrons en C.mol^{-1}

On retiendra que la charge électrique transportée au cours d'une transformation chimique est $Q = n \cdot x_f \cdot F$ ou n est le nombre d'électrons échangés dans l'équation de la réaction

5. Durée de vie

Une pile susceptible de fournir au maximum une charge électrique Q grâce à un courant I aura une vie t tel que:

$$t = \frac{Q}{I}$$

on retrouve l'expression bien connue en électricité: $Q = I \times t$

Q la charge en coulomb (C) I l'intensité en ampère (A) t la durée de vie en seconde (s)

III. Les piles usuelles

1. La pile saline ou la pile Leclanché

Leur f.e.m varie de 1,5 V, leur énergie volumique de 0,18 W.h/cm³

Le pôle (+) est constitué d'une barre en graphite (du "charbon"). Elle n'intervient pas chimiquement dans la réaction mais collecte les électrons pour les emmener jusqu'à l'électrolyte, du dioxyde de manganèse, dans lequel elle est immergée qui est réellement le siège de la réduction. Le pH de cette solution étant de 4, il est déconseillé de l'ouvrir et de la jeter mais de préférer la faire recyclée.

Le pont salin est une solution de chlorure d'ammonium: ($NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$). Ces composés ioniques, sont solubles et appelés "sels" qui ont donné le nom de pile saline.

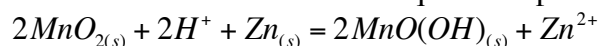
Le pôle (-) est constitué de zinc et sert de boîtier à la pile. A son contact se trouve une solution gélifiée de chlorure de zinc: ($Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$)

Le schéma conventionnel de la pile s'écrit: $(-)Zn|Zn^{2+}||NH_4^+, Cl^-||MnO(OH)|MnO_2|C(+)$

A l'**anode** se produit une **oxydation**: $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

A la **cathode** se produit une **réduction**: $2MnO_2 + H^+ + e^- = MnO(OH)$

La réaction de fonctionnement qui correspond au sens direct est:



On constate que le zinc est consommé, or le zinc constitue le boîtier de la pile. Ce réactif doit être en excès par rapport au dioxyde de manganèse afin que le boîtier ne se perce pas.

2. La pile alcaline

Elles fournissent une intensité beaucoup plus importante que les piles salines. Leur f.e.m varie de 1,3 V à 1,6 V, leur énergie volumique de 0,24 W.h/cm³ à 0,50 W.h/cm³

Le schéma conventionnel de la pile s'écrit: $(-)Zn|Zn(OH)_4^{2-}||K^+, OH^-||MnO(OH)|MnO_2|Acier(+)$

A l'**anode** se produit une **oxydation**: $Zn + 4HO^- = Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$

A la **cathode** se produit une **réduction**: $MnO_2 + H_2O + e^- = MnO(OH) + HO^-$

La réaction de fonctionnement qui correspond au sens direct est:

