

PILES ET ÉLECTROLYSES

ÉVOLUTIONS SPONTANÉE ET FORCÉE D'UN SYSTÈME OXYDANT-REDUCTEUR

1) Les piles :

a – Constitution et fonctionnement :

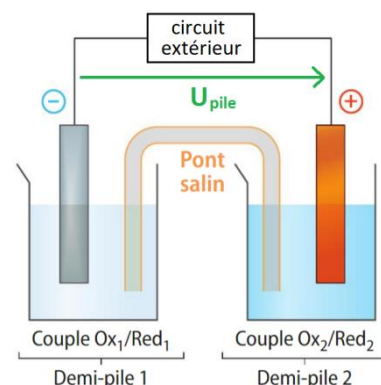
Le principe d'une pile est de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction spontanée :

Lorsqu'un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 sont mis en contact, il se produit un transfert spontané d'électrons du réducteur vers l'oxydant. Si ces deux espèces sont séparées par l'intermédiaire d'un fil électrique, le transfert d'électrons se fait indirectement via ce fil et de l'énergie électrique est ainsi produite.

Une pile est constituée de deux compartiments séparés (**demi-piles**) qui comportent chacun un couple oxydant-réducteur et une électrode où a lieu le transfert d'électrons. Si le réducteur est métallique (souvent le cas), il constitue l'électrode.

Les deux compartiments sont reliés par un **pont salin** qui assure la continuité électrique du circuit et qui maintient l'électroneutralité dans chaque compartiment grâce à un échange d'ions (inertes) entre les solutions.

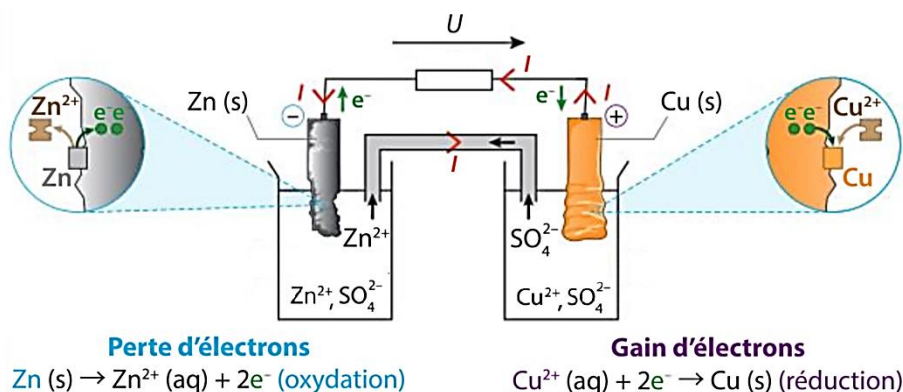
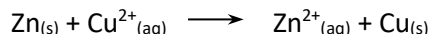
La **tension à vide** de la pile (mesurée lorsque la pile ne débite pas) est mesurée entre les deux électrodes. Elle dépend des couples rédox et de leurs concentrations.



Exemple de la pile Daniell :

Expérience PROF

La réaction de fonctionnement de cette pile met en jeu les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu . L'équation de sa réaction de fonctionnement est :



Une pile est un système chimique hors équilibre qui évolue spontanément vers son état d'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, la réaction est terminée et la pile est usée.

b - Capacité d'une pile :

- La **capacité électrique** de la pile correspond à la **quantité d'électricité maximale** Q_{\max} qu'elle peut faire circuler jusqu'à l'équilibre chimique.

La quantité d'électricité Q est la charge électrique (en valeur absolue) de l'ensemble $N_{(e^-)}$ des électrons ayant traversé le circuit pendant la durée Δt :

$$Q : \text{quantité d'électricité transférée en coulomb (C)} \rightarrow \boxed{Q = N_{(e^-)} \times e} \leftarrow \begin{array}{l} e : \text{charge électrique élémentaire} \\ e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \end{array}$$

Autre notation: $N_{(e^-)} = N_A \times n_{(e^-)}$ N_A : constante d'Avogadro qui vaut $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$F = N_A \times e \quad F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ est la constante de Faraday}$$

$$\boxed{Q = n_{(e^-)} \times N_A \times e = n_{(e^-)} \times F}$$

- La **capacité électrique** de la pile peut également s'exprimer à partir de l'intensité du courant débité par la pile :

$$Q : \text{quantité d'électricité transférée en coulomb (C)} \rightarrow \boxed{Q = I \times \Delta t} \leftarrow \begin{array}{l} I : \text{intensité du courant en ampère (A)} \\ \Delta t : \text{durée de fonctionnement en seconde (s)} \end{array}$$

EXEMPLE Dans le cas de la pile cuivre-argent, pour exprimer la quantité d'électrons échangés lors du fonctionnement, on ajoute une colonne au tableau d'avancement faisant intervenir les électrons transférés dans l'équation chimique :

Avancement		$\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$				$n_{\text{électrons échangés}}$
État initial	$x = 0$	n_1	n_2	n_3	n_4	0
État final	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$	$n_3 + x_f$	$n_4 + 2x_f$	$2x_f$

On en déduit : $n(e^-) = 2x_f \Rightarrow Q_{\max} = 2x_f \times N_A \times e$

Exercices : n°56,57,58,65(vidéo) p197/199

2) Électrolyses : ACTIVITÉ 1

Il est possible de forcer un système chimique à évoluer dans un sens non spontané en lui fournissant de l'énergie électrique : cette **transformation forcée** est appelée **électrolyse** et se fait dans un **électrolyseur**.

Exemple de l'électrolyse de $(\text{Zn}^{2+} + 2\text{I}^-)$: Expérience PROF

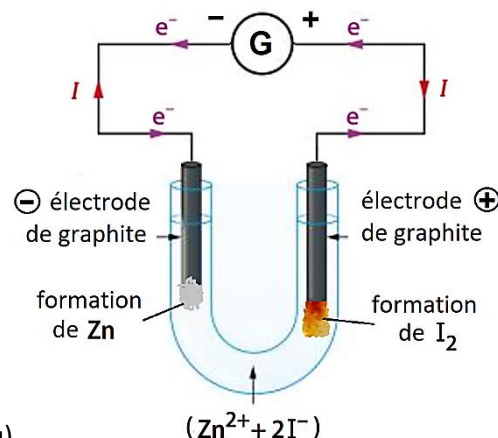
Avec les couples I_2/I^- et Zn^{2+}/Zn , la réaction spontanée a pour équation : $\text{Zn(s)} + \text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Si l'on introduit une solution de $(\text{Zn}^{2+} + 2\text{I}^-)$ dans l'électrolyseur, la transformation se fait dans le sens inverse :

- Les électrons libérés par la borne négative du générateur sont captés par les ions zinc Zn^{2+} au niveau de l'électrode \ominus et se transforment en métal zinc Zn. Cette **réduction** est modélisée par la demi-équation : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn(s)}$
- Les électrons qui entrent par la borne positive du générateur sont libérés au niveau de l'électrode \oplus par les ions iodure I^- pour se transformer en diiode I_2 . Cette **oxydation** est modélisée par la demi-équation : $2\text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

⇒ En lui fournissant de l'énergie électrique, le système évolue dans le sens opposé à celui de la transformation spontanée :

Sens de la réaction forcée : $2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn(s)} + \text{I}_2(\text{aq})$

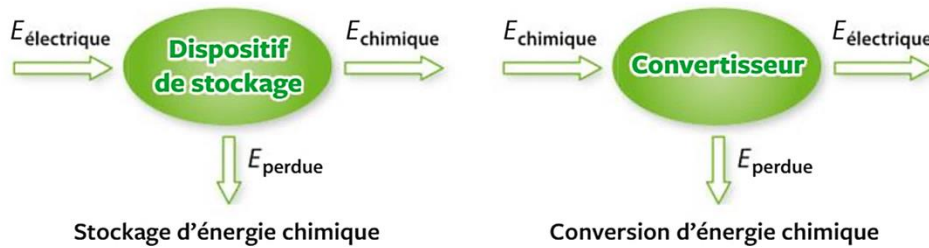


Lors de l'électrolyse, le générateur impose un transfert d'électrons dans le sens contraire de celui qui aurait lieu de manière spontanée et **le système s'éloigne donc de son équilibre.**

Exercices : n°24,28,31,33 p248/253

3) Stockage et conversion d'énergie chimique :

Une des formes d'énergie stockée dont nous disposons au quotidien, est l'énergie chimique (dans les piles par exemple). Lors du stockage de l'énergie électrique sous forme chimique, le dispositif de stockage est siège d'une transformation forcée. Lors de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, le convertisseur est siège d'une transformation spontanée.



Les accumulateurs

Un accumulateur est un dispositif permettant de stocker de l'énergie sous forme d'énergie chimique. Ce que certains appellent « pile rechargeable » est en réalité un accumulateur.

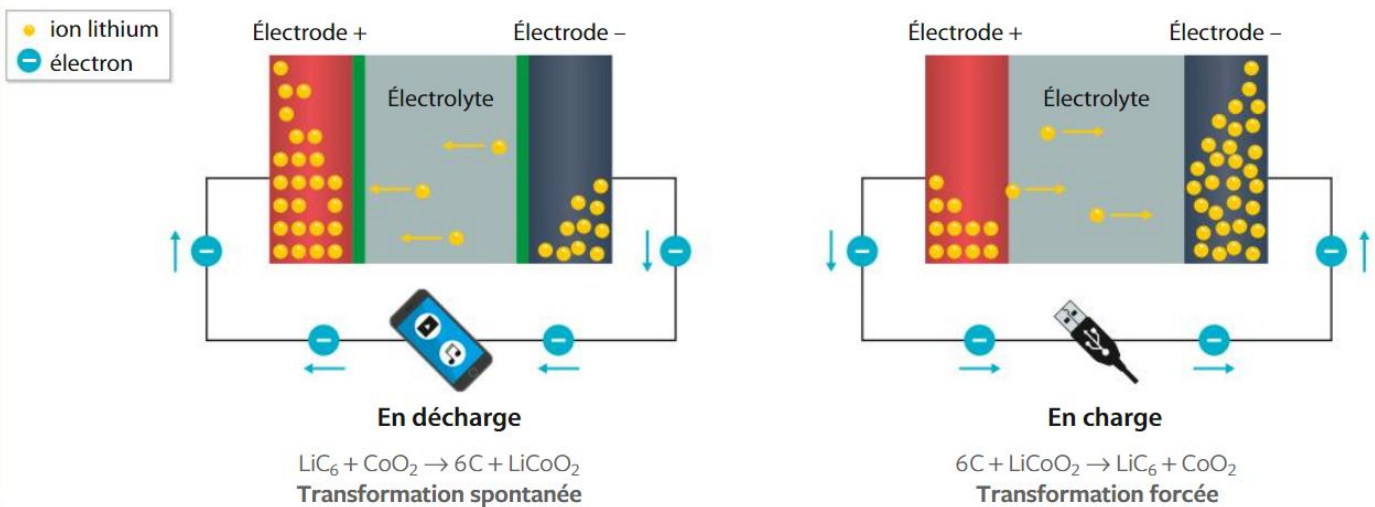
Les voitures à moteur thermique sont équipées de batterie d'accumulateurs au plomb pour le démarrage du moteur. Les smartphones ou les voitures électriques sont équipés d'accumulateurs au lithium qui ont une énergie massique plus intéressante, mais qui sont difficiles à recycler.



Voiture électrique fonctionnant avec des batteries lithium-ion.

La charge d'un accumulateur met en jeu une transformation chimique forcée.
La décharge d'un accumulateur une transformation chimique spontanée.

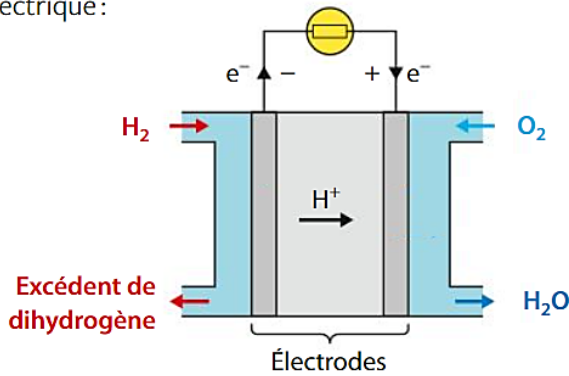
EXEMPLE Charge et décharge d'un accumulateur Li-Ion



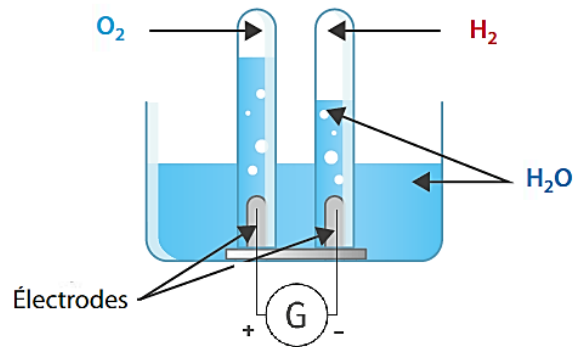
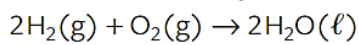
La pile à hydrogène

Le dihydrogène est un combustible qui réagit avec le dioxygène. La transformation est exothermique et modélisée par l'équation : $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

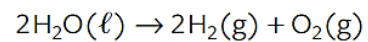
Cette transformation spontanée peut être mise en jeu dans une pile à combustible : le dihydrogène et le dioxygène, présents dans des compartiment séparés, réagissent par l'intermédiaire d'un circuit extérieur, en fournissant de l'énergie électrique :



Transformation spontanée



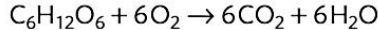
Transformation forcée



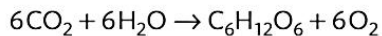
Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau : l'énergie électrique apportée est alors convertie en énergie chimique, stockée dans le dihydrogène. La transformation est alors l'inverse de celle spontanée.

Les organismes chlorophylliens

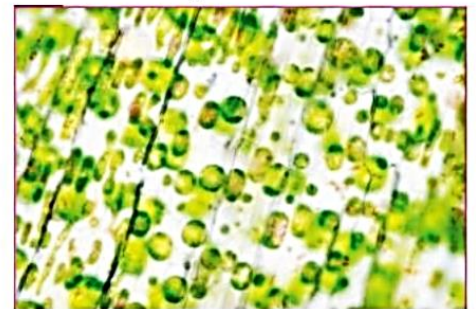
Tous les organismes vivants ont besoin d'énergie. Ils l'obtiennent majoritairement à partir des sucres comme le glucose. Les transformations chimiques sont complexes, mais tout se passe comme si les sucres étaient oxydés par le dioxygène ; il y a libération d'énergie, et formation d'eau et de dioxyde de carbone :



Durant la nuit, les végétaux consomment ces sucres pour obtenir de l'énergie. Lorsque la lumière du Soleil les éclaire, les végétaux chlorophylliens réalisent la transformation inverse : c'est la photosynthèse. Grâce à l'énergie transportée par la lumière du Soleil, l'eau et le dioxyde de carbone sont transformés en sucres et en dioxygène, ce qui leur permet de stocker de l'énergie sous forme chimique :



Chloroplastes



Exercices : n°44 p253