BURHAN

Transformations spontanées dans les piles et récupération d'énergie

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/piles-et-recuperation-d-energie/resume

Chapitre	Semestre
Transformations spontanées dans les piles et récupération d'énergie	Semestre 2

Constitution d'une pile et rôle du pont salin

Remarque : Couples ion métallique / métal et demi-équations

Rappel : un couple associe un cation métallique, l'oxydant, et le métal, le réducteur. Sa demi-équation s'écrit avec la double flèche :

Lorsqu'un métal réagit spontanément avec les cations d'un autre couple au contact de sa lame, les électrons passent directement d'une espèce à l'autre et l'énergie libérée se dissipe en chaleur. La pile sépare les deux couples pour faire passer ces électrons par un circuit.

Définition : Pile électrochimique : demi-piles et pont salin

Une **pile électrochimique** est formée de deux **demi-piles** reliées par un **pont salin**. Chaque demi-pile contient l'oxydant et le réducteur d'un même couple. Pour un couple , c'est une lame du métal , appelée **électrode**, qui plonge dans une solution contenant les ions .

Le **pont salin** est un tube contenant une solution ionique, en général gélifiée, dont les ions ne réagissent avec aucune espèce de la pile (chlorure de potassium ou nitrate d'ammonium, par exemple). Il ferme le circuit, maintient l'électroneutralité de chaque solution et empêche les réactifs des deux couples de se mélanger.

Les deux électrodes sont reliées par un **circuit extérieur** (conducteur ohmique, lampe, moteur, ampèremètre). Les réactifs ne sont pas en contact : les électrons échangés passent par ce circuit.

Définition : Anode et cathode d'une pile

Dans une pile qui débite :

- l'**anode** est l'électrode où se produit une **oxydation** ;
- la **cathode** est l'électrode où se produit une **réduction**.

L'oxydation et la réduction ont lieu en même temps : leur somme est l'équation bilan du fonctionnement de la pile.

Exemple : Les deux demi-piles d'une pile nickel-argent

Une lame de nickel trempe dans une solution de sulfate de nickel (II), qui apporte les ions . Une lame d'argent trempe dans une solution de nitrate d'argent, qui apporte les ions . Les couples mis en jeu sont et .

Le pont salin contient du nitrate de potassium : ni ni ne réagissent avec les espèces des deux béchers. Un pont au chlorure de potassium ne convient pas ici : les ions précipiteraient les ions argent.

Attention : Ce que transportent les électrons et les ions

Aucun électron ne traverse une solution ni le pont salin : dans ces milieux, la charge est portée uniquement par des ions en mouvement. Les électrons restent cantonnés aux lames métalliques et aux fils qui les relient.

Polarité prévue par le critère d'évolution spontanée

Remarque : Quotient de réaction et sens d'évolution spontanée

Rappel : le quotient de réaction s'écrit avec les concentrations des ions dissous, chacune élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique ; les métaux solides et l'eau n'y figurent pas. Un système hors d'équilibre évolue spontanément dans le sens qui rapproche de la constante d'équilibre .

Propriété : Fonctionnement d'une pile et critère d'évolution spontanée

Dans une pile, on associe à la transformation l'équation écrite avec ses coefficients stœchiométriques :

de constante d'équilibre . Lorsque le circuit extérieur est fermé, le système évolue **spontanément** selon le critère d'évolution spontanée :

- si , il évolue dans le sens direct : est oxydé, l'électrode du couple est l'anode ;
- si , il évolue dans le sens inverse : est oxydé, l'électrode du couple est l'anode.

Le sens d'évolution donne l'anode, donc la polarité de la pile et le sens des porteurs de charge.

Méthode : Trouver l'anode d'une pile à partir de son état initial

1. **Équation et constante.** Écrire la réaction entre le métal d'une demi-pile et le cation de l'autre ; noter la valeur de fournie par l'énoncé.

2. **Quotient initial.** Évaluer avec les concentrations de départ des cations, sans faire apparaître les métaux.
3. **Sens.** Pour , la réaction avance dans le sens direct ; pour , dans le sens inverse.
4. **Électrodes.** Le métal qui se change en cations subit l'oxydation : sa lame est l'anode, reliée au pôle négatif. La seconde lame est la cathode, pôle positif.
5. **Porteurs.** En tirer le trajet des électrons dans les fils, le sens du courant, opposé, et la migration des ions du pont salin.

Exemple : Polarité d'une pile nickel-argent neuve

À , la réaction d'équation

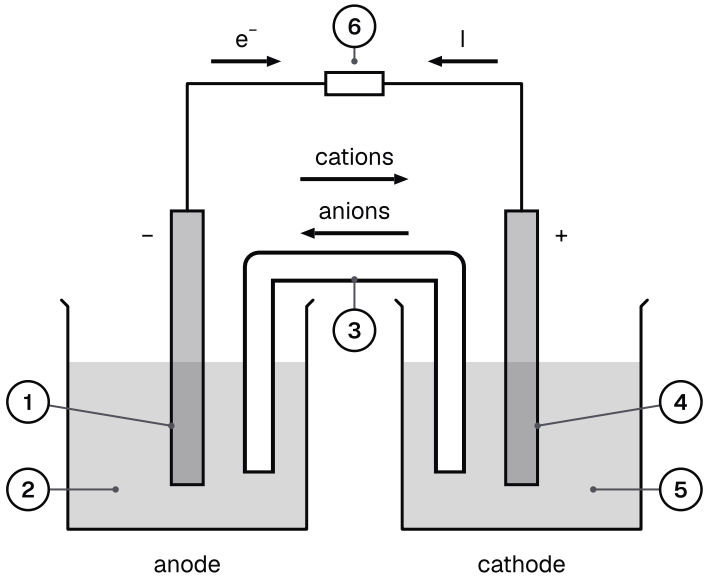
a pour constante . La pile est préparée avec et :

Comme , l'évolution se fait dans le sens direct : le nickel est oxydé. La lame de nickel est l'anode et le pôle négatif ; la lame d'argent est la cathode et le pôle positif.

Propriété : Polarité d'une pile et sens des porteurs de charge

Dans une pile qui débite :

- l'anode est le **pôle négatif** et la cathode le **pôle positif** ;
- dans le circuit extérieur, les **électrons** circulent de l'anode vers la cathode, et le **courant** circule en sens inverse, de la cathode vers l'anode ;
- dans les solutions et le pont salin, le courant est porté par les **ions** : les cations se déplacent vers la cathode, les anions vers l'anode.



Pile nickel-argent neuve qui débite dans un conducteur ohmique : pôles, électrodes et sens des porteurs de charge.

1 : lame de nickel
2 : solution de sulfate de nickel (II)
3 : pont salin au nitrate de potassium
4 : lame d'argent
5 : solution de nitrate d'argent
6 : conducteur ohmique

Exemple : Porteurs de charge de la pile nickel-argent

Les électrons cédés par le nickel quittent la lame de nickel, parcourent le conducteur ohmique et arrivent sur la lame d'argent, où les ions les captent. Le courant parcourt le conducteur ohmique dans l'autre sens, de la lame d'argent vers la lame de nickel.

Dans le pont salin, les ions migrent vers le bécher d'argent, où des cations disparaissent ; les ions migrent vers le bécher de nickel, où des cations apparaissent. Chaque solution reste ainsi électriquement neutre.

Attention : Anode : une oxydation et un pôle négatif

On identifie l'anode par la réaction qui s'y déroule : une oxydation. Dans une pile qui débite, cette électrode est reliée au pôle négatif : la placer au pôle positif fausse ensuite le trajet des porteurs et le schéma conventionnel.

Réactions aux électrodes et équation bilan

Méthode : Des deux demi-équations au bilan sans électron

1. **Oxydation.** À l'anode, écrire la demi-équation du métal qui cède des électrons, avec la double flèche.

2. **Réduction.** À la cathode, écrire la demi-équation du cation qui capte des électrons, avec la double flèche.
3. **Électrons équilibrés.** Multiplier l'une des demi-équations, ou les deux, par un entier, afin que les électrons cédés et captés soient en même nombre .
4. **Addition.** Ajouter membre à membre : les électrons s'éliminent. Le bilan prend une seule flèche, orientée dans le sens de l'évolution spontanée.

Exemple : Équations de fonctionnement de la pile nickel-argent

À l'anode, le nickel est oxydé :

À la cathode, les ions argent sont réduits :

Pour capter les deux électrons cédés par un atome de nickel, cette demi-équation est multipliée par 2 :

La somme donne l'équation bilan, sans électron :

Deux électrons sont échangés : .

Attention : Double flèche aux électrodes, flèche unique au bilan

Une demi-équation décrit un couple : elle garde la double flèche. Le bilan décrit ce qui se passe réellement dans la pile : il prend une flèche unique, orientée dans le sens spontané, et ne fait apparaître aucun électron.

À retenir : Nombre d'électrons échangés dans le bilan

Le nombre se lit dans l'équation bilan écrite avec les plus petits entiers : c'est le nombre d'électrons cédés par l'anode, égal à celui que capte la cathode. Pour la pile nickel-argent, , alors que chaque ion argent ne capte qu'un électron.

Force électromotrice, schéma conventionnel et interprétation

Définition : Force électromotrice d'une pile

La **force électromotrice** d'une pile, ou f.é.m., notée , est la tension entre son pôle positif et son pôle négatif lorsqu'elle ne débite aucun courant :

est positive et s'exprime en volts. Elle se mesure avec un voltmètre de très grande résistance branché directement entre les deux électrodes : si le voltmètre affiche une valeur positive, sa borne est reliée au pôle positif et sa borne au pôle négatif.

Définition : Schéma conventionnel d'une pile

Le **schéma conventionnel** d'une pile s'écrit avec le pôle négatif (anode) à gauche et le pôle positif (cathode) à droite. Une barre verticale sépare une électrode de la solution où elle plonge ; une double barre représente le pont salin. Pour une pile dont l'anode est en métal et la cathode en métal :

Méthode : Du dessin au schéma conventionnel

1. **Dessin.** Tracer les deux béchers, chaque lame dans la solution de ses cations, le pont salin entre les solutions et le dipôle qui relie les lames ; nommer chaque partie.
2. **Pôles.** Marquer l'anode du signe moins et la cathode du signe plus.
3. **Flèches.** Orienter les électrons et le courant dans les fils, puis les cations et les anions dans le pont salin.
4. **Écriture.** Placer à gauche la demi-pile du pôle négatif ; séparer chaque lame de sa solution par un trait vertical et représenter le pont salin par un double trait.

Exemple : Schéma conventionnel et f.é.m. de la pile nickel-argent

L'anode en nickel s'écrit à gauche :

Pour mesurer la f.é.m., on branche le voltmètre seul entre les lames. Borne sur la lame d'argent et borne sur la lame de nickel, la valeur affichée est positive et vaut . Bornes permutées, l'affichage devient négatif, de même valeur absolue.

Méthode : Lire une information et en déduire l'anode

1. **Information.** Repérer ce que donne l'énoncé : sens du courant, signe d'une tension, pôles, réaction vue sur une lame ou trajet d'un porteur.
2. **Anode.** La traduire en anode : lame d'où partent les électrons, pôle négatif, métal qui se dissout.

3. **Équations.** Écrire les deux demi-équations, puis le bilan.
4. **Contrôle.** Si l'énoncé fournit et les concentrations, vérifier que le critère d'évolution spontanée prévoit le même sens.

Exemple : Lire le fonctionnement à partir du sens du courant

Un ampèremètre placé dans le circuit d'une pile nickel-argent montre que le courant quitte la lame d'argent par les fils. Cette lame est donc le pôle positif : les électrons y arrivent et les ions y sont réduits, c'est la cathode.

La lame de nickel, d'où partent les électrons, est l'anode. Ce sens est bien celui que prévoit le critère pour cette pile neuve, puisque .

Fonctionnement prolongé et pile usée

Propriété : Pile usée

Pendant le fonctionnement d'une pile, le quotient de réaction évolue vers la constante d'équilibre . Lorsque , le système est à l'équilibre : la pile ne débite plus aucun courant, elle est **usée**.

Si est très grande, l'état d'équilibre est pratiquement celui où le réactif limitant a entièrement réagi.

Exemple : Quotient de réaction de la pile nickel-argent qui s'use

Pendant le fonctionnement, des ions apparaissent et des ions disparaissent : le quotient de réaction croît à partir de . Les deux solutions ont le même volume ; quand les ions argent sont pratiquement épuisés, vaut . L'équilibre fixe alors la concentration restante en ions argent :

$$\sqrt{}\sqrt{}$$

Cette concentration est négligeable : la pile est usée lorsque les ions argent ont pratiquement disparu.

Attention : Une pile usée peut encore contenir des réactifs

Une pile usée a atteint l'équilibre, : rien n'évolue plus, donc aucun courant ne circule. Lorsque est modeste, ses deux compartiments renferment pourtant encore des cations oxydants et du métal réducteur.

Quantité d'électricité, électrons échangés et avancement

Remarque : Quantité de matière, masse et concentration

Rappel : la quantité de matiere d'un solide se calcule par —, celle d'un ion dissous par .
Dans un tableau d'avancement, chaque quantité s'exprime en fonction de l'avancement et du coefficient stœchiométrique de l'espèce.

Définition : Quantité d'électricité et faraday

La **quantité d'électricité** débitée par une pile pendant une durée , sous une intensité constante , est :

avec en coulombs ( ), en ampères ( ) et en secondes ( ). Le **faraday** $\mathcal{F}$ est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons : $\mathcal{F}$. On prend :

$$\mathcal{F}$$

Propriété : Quantité d'électricité et avancement

Une pile débite un courant d'intensité constante pendant . La quantité de matière d'électrons échangés vérifie :

$$\mathcal{F}$$

Soit le nombre d'électrons échangés dans l'équation bilan écrite avec les plus petits coefficients entiers. L'avancement de la transformation vérifie , donc :

$$\mathcal{F}$$

Méthode : Relier intensité, durée, avancement et masse

1. **Charge.** Former le produit , avec la durée en secondes et l'intensité en ampères.
2. **Électrons.** Diviser cette charge par $\mathcal{F}$ pour obtenir ; lire dans le bilan pour passer à l'avancement.
3. **Tableau.** Écrire le tableau d'avancement, avec une colonne pour les électrons échangés, et y lire les quantités formées ou consommées.
4. **Grandeur demandée.** Passer à une masse par la masse molaire, ou à une concentration par le volume de la solution.
5. **Phrase finale.** Rédiger le résultat avec son unité et autant de chiffres significatifs que la donnée la moins précise.

Exemple : Masses transformées en trente minutes dans la pile nickel-argent

La pile nickel-argent débite pendant , soit :

$$\overline{\mathcal{F}}$$

État					
initial					
en cours					

L'argent déposé correspond à , avec :

$$\overline{\mathcal{F}}$$

La lame d'argent s'alourdit de ; dans le même temps, la lame de nickel perd , avec .

Attention : Électrons échangés et avancement ne se confondent pas

Pour un bilan qui échange électrons, vaut fois l'avancement. Avec , prendre égal à conduit à des masses deux fois trop grandes.

Capacité, durée de fonctionnement et énergie fournie

Propriété : Quantité d'électricité maximale et durée de fonctionnement

On considère une pile dont la constante d'équilibre est très grande. Soit l'avancement maximal, fixé par le réactif limitant. La quantité d'électricité maximale que la pile peut débiter, appelée **capacité** de la pile, est :

$$\mathcal{F}$$

Sous une intensité constante , sa durée de fonctionnement maximale est :

Exemple : Capacité de la pile nickel-argent neuve

Chaque solution a un volume de ; la pile neuve contient d'ions et d'ions , et sa lame de nickel est en excès. Comme est très grande, la pile s'arrête quand les ions argent sont épuisés :

État					
initial	excès				
final	excès				

Les ions argent s'épuisent pour :

$$\mathcal{F}$$

Sous , la durée maximale vaut —— , soit environ .

Remarque : Énergie électrique fournie par une pile

Rappel : un dipôle soumis à la tension et parcouru par un courant d'intensité pendant reçoit l'énergie électrique , en joules. La pile tire cette énergie de la transformation spontanée qui se produit en elle : à tension donnée, elle en fournit d'autant plus que sa capacité est grande.

Mesures sur une pile au laboratoire

Remarque : Mesurer la f.é.m., l'intensité et une masse de lame

- **Force électromotrice** : voltmètre seul entre les deux lames, sans autre dipôle dans le circuit.
- **Intensité** : ampèremètre en série avec un conducteur ohmique ; le courant doit entrer par sa borne pour un affichage positif.
- **Masse d'une lame** : la sortir, la rincer à l'eau distillée, la sécher, la peser, puis la replacer.
- **Sécurité** : blouse, gants et lunettes ; les solutions de cations métalliques sont récupérées dans un bidon prévu à cet effet.

À retenir : Masse déposée proportionnelle à la durée

À intensité constante, la quantité d'électricité croît proportionnellement à la durée, donc aussi la masse de métal déposée sur la cathode. Pour un cation qui capte deux électrons, cette masse vaut $\frac{}{\mathcal{F}}$: la courbe de la masse en fonction du temps est une droite, dont la pente permet de retrouver .