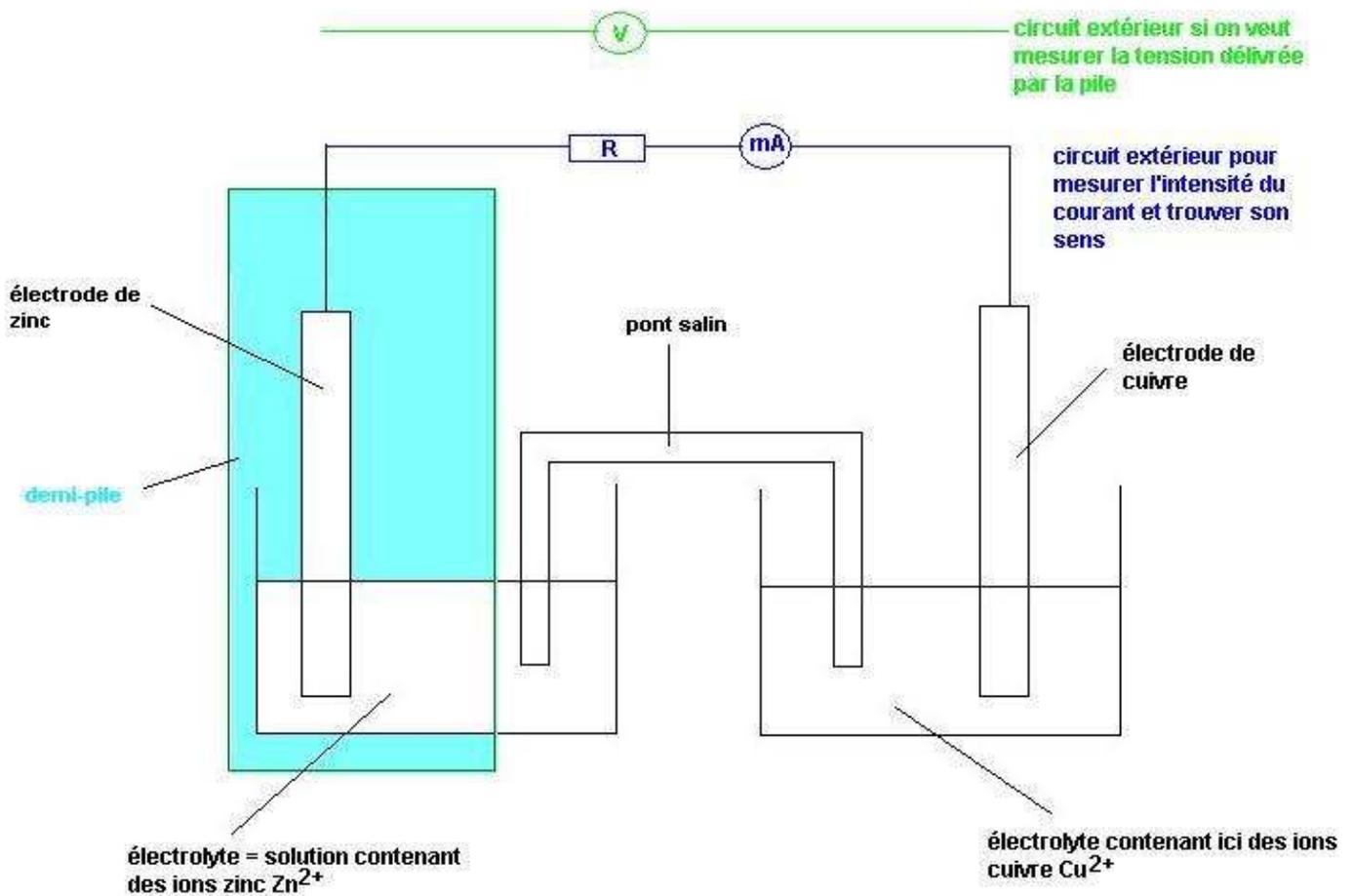


Les piles

Une **pile** lorsqu'elle débite est un **système hors équilibre**, qui convertit **l'énergie chimique en énergie électrique** grâce au **transfert spontané indirect d'électrons** entre deux couples oxydant/réducteur à travers un circuit électrique extérieur.

Lorsque la pile est utilisée, le système chimique est à l'équilibre : $Q_{r,eq} = K$ et $I = 0$

Exemple : la pile Daniell



Les porteurs de charge assurent le passage du courant électrique. Ils sont de deux sortes :

- **Les électrons**, dans les électrodes et le circuit extérieur, mais **jamais en solution!** Ils se déplacent de la borne - vers la borne + de la pile.
- **Les ions en solution.**

Le sens du courant I conventionnel est l'inverse de celui des électrons.

Les ions du pont salin assurent l'électroneutralité des solutions.

L'anode est l'électrode siège de l'oxydation = perte d'électrons. L'anode est donc la borne - de la pile (car les charges négatives se repoussent).

La cathode est l'électrode siège de la réduction = gain d'électrons. La cathode est donc l'électrode + de la pile.

Schéma conventionnel d'une pile :

Soit la pile Daniell : couples mis en jeu : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$

Son schéma conventionnel est :



- ✓ on met Zn en premier car on met toujours le métal correspondant à l'électrode négative
- ✓ la première barre symbolise la séparation métal/solution
- ✓ on met $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ car c'est le couple $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$
- ✓ la double barre || symbolise la jonction électrolytique = pont salin
- ✓ on note le deuxième couple en terminant par Cu qui est l'électrode positive.

Si le voltmètre ou l'ampèremètre indiquent une valeur positive cela veut dire que leur borne + (V ou A) est branchée sur l'électrode + de la pile.

Si le voltmètre ou l'ampèremètre indiquent une valeur négative cela veut dire que leur borne - (COM) est branchée sur l'électrode + de la pile.

La Force ElectroMotrice d'une pile f.e.m. se note **E** et se mesure à l'aide d'un voltmètre. C'est une valeur **TOUJOURS positive**. Si le voltmètre prend une valeur négative, on prend la valeur absolue.

Une mole d'électrons contient $6,02 \times 10^{23}$ électrons (N_A : nombre d'Avogadro)

Chaque électron transporte une charge appelée charge électrique $q_e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ (C = coulomb)

La valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons s'appelle le Faraday et se note F :

$$F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96\,320 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathbf{1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

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

$$\mathbf{Q = n_e \times F} \quad (\text{Q est en coulomb C})$$

On a également : $\mathbf{Q = I \times \Delta t}$

Q = quantité d'électricité en C

I : intensité constante en ampère A

Δt : durée de fonctionnement en secondes s

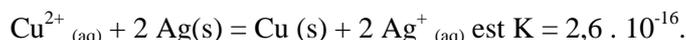
La capacité C d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir avant d'être déchargée : $\mathbf{C = Q_{\text{max}}}$.

Exemple :

Réalisation d'une pile :

On souhaite réaliser une pile au laboratoire. Pour cela, on dispose d'une lame d'argent et d'une lame de cuivre ainsi que d'un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration molaire en soluté apporté $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration molaire en soluté apporté $C_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un pont salin.

L'expérience est réalisée à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. À cette température, la constante d'équilibre associée à l'équation :



La pile ainsi réalisée est placée dans un circuit électrique comportant un rhéostat et un interrupteur. On ferme ce circuit électrique à l'instant de date $t_0 = 0 \text{ s}$.

1. Faire un schéma légendé de cette pile. Compléter le schéma avec le rhéostat et l'interrupteur.
2. Déterminer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ du système ainsi constitué à l'instant de date t_0 . En déduire le sens d'évolution spontanée du système.
3. Pour chaque électrode, écrire la demi-équation correspondant au couple qui intervient.
4. En déduire, en justifiant la réponse, à quel métal correspond le pôle + de la pile et à quel métal correspond le pôle -. Ecrire le schéma conventionnel de cette pile.
5. On branche un voltmètre aux bornes de la pile ; il affiche $U = -1,1\text{V}$. Dessiner le avec ses bornes sur le schéma précédent, en justifiant. Quelle est la f.e.m. de cette pile ?
6. D'après la théorie, on considère que la pile s'arrête de fonctionner quand le réactif limitant, constitué soit par les ions Cu^{2+} , soit par les ions Ag^{+} , a été complètement consommé (cela dépend en fait du sens que vous avez trouvé pour l'équation de la réaction). Les métaux des électrodes sont considérés en excès.

En utilisant l'équation de la réaction se produisant à l'une des électrodes, calculer la capacité de cette pile et sa durée de fonctionnement en supposant qu'elle a fourni une intensité de 200 mA .

On donne la constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, la charge électrique élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, ainsi que la constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

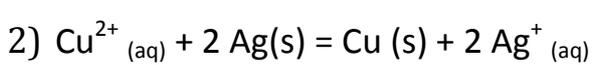
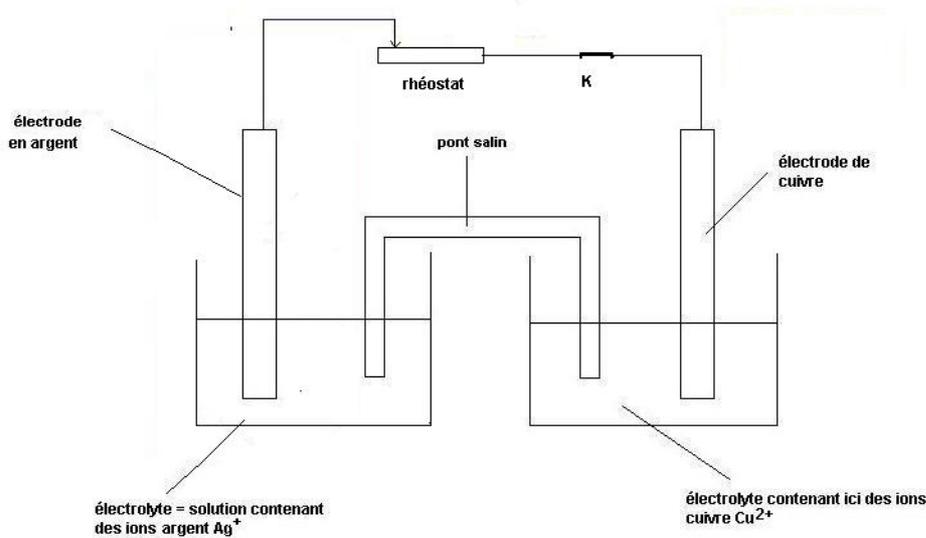
7. Quand la pile s'arrête de fonctionner, calculer la masse de métal qui s'est déposé sur l'électrode qui a vu sa masse augmenter. Expliquer.
8. Calculer la masse de cuivre disparue.

Consulter votre classification périodique.

Corrigé page suivante

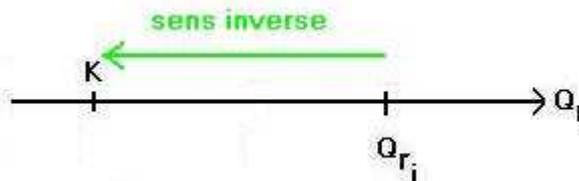
Corrigé :

1)

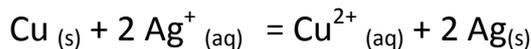


$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^{+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(C_1)^2}{C_2} = 1,0$$

Or $K = 2,6 \cdot 10^{-16} < Q_{r,i}$



La réaction se fait donc dans le sens inverse :



3) Demi-équation :



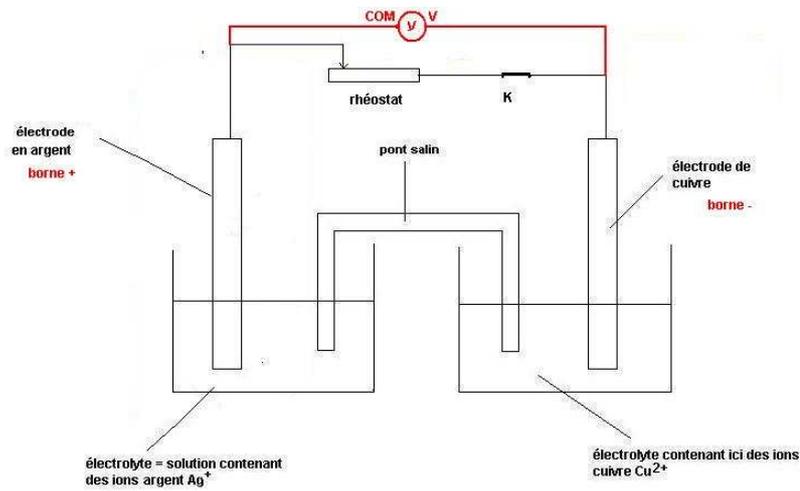
4) Le métal cuivre perd des électrons et correspond donc à l'électrode négative (les charges - se repoussent).

L'électrode d'argent est donc l'électrode +.

Schéma conventionnel : (Borne -) $\text{Cu}_{(s)} \mid \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Ag}^{+}_{(aq)} \mid \text{Ag}_{(s)}$ (borne +)

5) Le voltmètre affiche une valeur négative : sa borne positive (V) est donc branchée sur la borne négative de la pile (électrode de cuivre)

$$E = |U| = + 1,1 \text{ V}$$



6) Les réactifs sont Cu et Ag⁺. Le métal (Cu) étant en excès, le réactif limitant est Ag⁺.



$$n_{\text{Ag}^+} (\text{consommé}) = n_{e^-} (\text{échangé})$$

$$C_1 \times V_1 = n_{e^-} (\text{échangé})$$

$$\text{Capacité : } C = Q_{\text{max}} = n_{e^-} \times F = C_1 \times V_1 \times F$$

$$C = 1 \times 100 \times 10^{-3} \times 96500 = 9\,650 \text{ C} \quad (10^{-3} \text{ pour convertir les mL en L})$$

$$\text{Durée de fonctionnement : } Q = I \times \Delta t \quad \text{donc} \quad \Delta t = \frac{Q}{I} = 9\,650 \div (200 \times 10^{-3})$$

$$\Delta t = 48250 \text{ s} \quad (10^{-3} \text{ pour convertir les mA en A})$$

$$\Delta t = 48250 \div (3600) = 13,4 \text{ h} = 13 \text{ h} + 0,4 \times 60 \text{ min} \approx 13 \text{ h} + 24 \text{ min}$$

7) $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^+_{(aq)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$ l'électrode dont la masse augmente est celle d'argent Ag.

$$\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} \quad \text{donc } n_{\text{Ag formé}} = n_{e^-} \text{ échangé} = C_1 \times V_1 = 1 \times 100 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\text{masse : } m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag formé}} \times M_{\text{Ag}} = 1,0 \times 10^{-1} \times 107,9 = 10,8 \text{ g}$$

8) +

	$\text{Cu}_{(s)}$	=	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	+	$2 e^-$
t = 0	n_{Cu}		0		0
x	$n_{\text{Cu}} - x$		x		2x

La quantité de matière de cuivre disparue est x. Or : $n_e = 2x$

$$\text{Donc : } n_{\text{Cu disparu}} = x = \frac{n_e}{2} = (1,0 \times 10^{-1}) \div 2 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{masse de cuivre disparue : } m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = 5 \times 10^{-2} \times 63,5 \approx 3,2 \text{ g}$$