

Chapitre 7 : Transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

الوحدة 7 : التحويلات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة



Les Piles Electrochimique

❖ Situation-problème :

Les piles sont des générateurs de tension continue indispensable dans notre vie quotidienne. Elles permettent aussi de produire l'électricité loin de tout .

- D'où provient l'énergie électrique qu'elles fournissent ?

❖ Objectifs : Connaissances et Savoir-faire exigibles

- Connaître les constituantes d'une pile
- Utiliser le critère d'évolution spontanée pour déterminer la polarité d'une pile .
- Schématiser une pile .
- Connaître les différentes caractéristiques d'une pile
- Interpréter le fonctionnement d'une pile
- Déterminer la quantité d'électricité débitée par une pile
- Étudier des piles usuelles.

I. Transferts spontanés d'électrons

1. Transferts spontanés directs

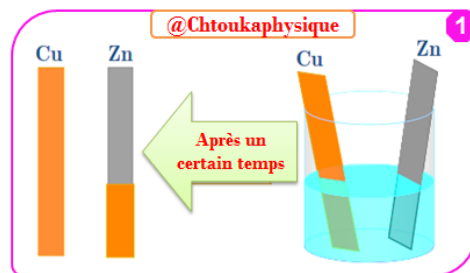
✚ Activité expérimentale N° 1 : Réaction d'oxydoréduction entre espèces chimiques au contact

On plonge une lame de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ et une lame de zinc $\text{Zn}_{(s)}$ fraîchement décapées dans une solution contenant de sulfate de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)}, \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire $C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+}_{(aq)}, \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$) de même concentration.

➤ **Observations :** Après un certain moment, on observe un dépôt rouge sur la lame de zinc et la solution se décolore. (figure 1)

❖ Exploitation :

1. En exploitant les observations expérimentales, écrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément entre les deux couples $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}$.
2. À 25°C , la constante d'équilibre K associé à l'équation de la réaction : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$ est $K = 1,9 \cdot 10^{37}$. en appliquant le critère d'évolution spontanée, montrer que le sens d'évolution prévu est compatible avec les observations faites.
3. cette réaction est une réaction d'oxydoréduction ou une réaction d'acido-basique ? Justifier
4. Où se fait le transfert d'électrons lors de cette réaction d'oxydoréduction ?



❖ Interprétation :

1. L'équation de la réaction qui se produit **spontanément** entre les deux couples $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}$ est :
 - Le **dépôt rouge** qui se forme sur la **partie immergée de la lame de zinc** est **du cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$** alors **l'ion $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ se transforme au métal $\text{Cu}_{(s)}$** en captant deux électrons selon la demi-équation suivante : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$
 - Tous les électrons captés par l'oxydant Cu **ont été libérés par le réducteur Zn** selon la demi-équation suivante : $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- d'où la réaction bilan a pour équation : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$
2. On sait que $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i}$, AN $Q_{r,i} = \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 1$. Puisque $Q_{r,i} < K$, donc, d'après le critère d'évolution spontanée, le système **évolue dans le sens direct** de l'équation de la réaction chimique, gauche vers la droite, (c'est-à-dire **dans le sens de la formation de cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ et d'ions zinc Zn^{2+}**) ce qui est en accord avec les observations expérimentales.
3. Puisque les électrons n'existent pas en solution aqueuse, donc le transfert spontané d'électrons **se fait directement** entre $\text{Zn}_{(s)}$ et Cu^{2+} au niveau de **l'interface métal-solution**.

➤ Conclusion :

Lorsque **les espèces chimiques** de deux couples **oxydant / réducteur réagissent dans un mélange**, il y a **un transfert spontané direct d'électrons** par **contact** entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple

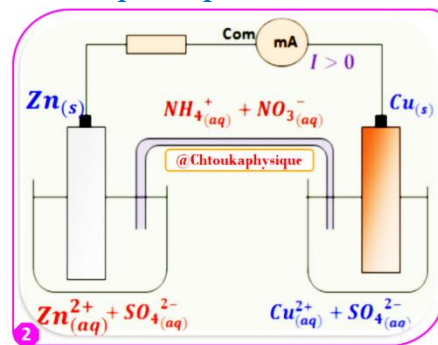
➤ **Peut-on réaliser un transfert spontané indirect d'électrons ?**

2. Transferts spontanés indirect d'électrons

✚ Activité expérimentale N° 2 : réaction d'oxydoréduction avec espèces chimiques séparées

On réalise le montage schématisé sur la figure 2 :

- Dans un bécher A, on introduit $V_A = 50 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration molaire $C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une plaque de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$
- Dans un bécher B, on introduit $V_B = 50 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc de concentration molaire $C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une plaque de zinc $\text{Zn}_{(s)}$
- On relie les deux béchers A et B par un pont électrolytique (pont ionique) qui contient une solution de nitrate d'ammonium (tube en U retourné rempli d'une solution aqueuse gélifiée de nitrate d'ammonium $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$)



- On branche en série, entre les deux plaques, un conducteur ohmique de résistance R , un ampèremètre et un interrupteur K .
- On ferme l'interrupteur K , on observe que l'ampèremètre montre qu'un courant traverse le circuit et son intensité $I = 0,76 \text{ mA}$

❖ Exploitation :

1. Quels sont les différents porteurs de charge responsables du passage du courant dans les différentes parties du circuit ?
2. Quel est le sens du courant électrique dans le circuit (dans l'ampèremètre) ? en déduire le sens de déplacement des différents porteurs de charge
3. Que se passe-t-il : dans les plaques ? aux interfaces métal-solution ? d'où proviennent ces électrons ? que deviennent les électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ?
4. Comparer l'évolution spontanée de ce système et celle du système de l'activité N° 1 . conclure.
5. Quel est le rôle du pont ionique ?

❖ Interprétation :

1. Les différents porteurs de charge responsables du passage du courant dans les différentes parties du circuit sont :
 - Des électrons dans le circuit extérieur : circuit formé par les plaques métalliques, les fils électriques, le conducteur ohmique et l'ampèremètre
 - Des ions dans les solutions aqueuses ioniques et le pont salin
2. Puisque le signe de la valeur affichée par l'ampèremètre est positive $I = 0,76 \text{ mA} > 0$, alors le courant électrique entre l'ampèremètre par la borne A et sort par la borne COM, donc le courant électrique passe, dans le circuit extérieur de la plaque de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ vers la plaque de Zinc $\text{Zn}_{(s)}$

➤ Le sens de déplacement des différents porteurs de charge : (voir le schéma)

- Les électrons : les électrons se déplacent dans le circuit extérieur, en sens inverse du courant électrique, c'est-à-dire de la plaque de Zinc (Zn) vers celle de cuivre (Cu).

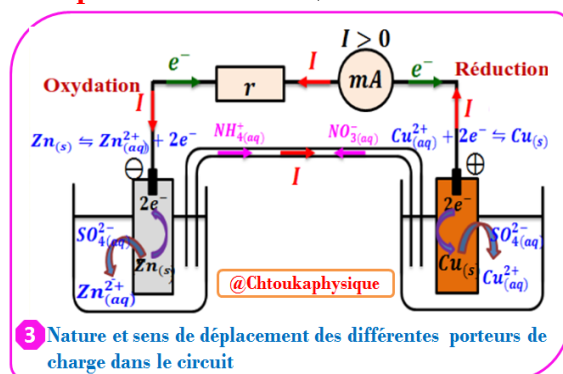
• Les ions :

- Les ions positifs (Les cations : NH_4^+) : se déplacent dans le sens du courant électrique
 - Les ions négatifs (Les anions : NO_3^-) : se déplacent en sens inverse du courant électrique
3. Les électrons qui partent de la plaque de zinc sont libérés par la réaction d'oxydation du zinc métallique $\text{Zn}_{(s)}$ selon la demi-équation suivante : $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
 - Au niveau de l'interface métal-solution : Puisque les électrons n'existent pas en solutions aqueuse, donc il y a un changement de la nature des porteurs de charge à l'interface métal-solution
 - Les électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ne peuvent pas s'accumuler dans la plaque et sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) selon la demi-équation suivante : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$
 - Ces réactions d'oxydation et de réduction ont lieu simultanément, leur bilan a pour équation : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \text{ (1)}$
 4. Le sens d'évolution de ce système est le même que celui du système obtenu dans l'activité N°1 . Il y a donc transfert spontané d'électrons du Zn vers Cu^{2+} de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

➤ Ce circuit forme une pile électrique dont la réaction de fonctionnement correspond à l'équation (1)

5. Le pont électrolytes a trois rôles importants :

- Séparer les réactifs et fermer le circuit pour permettre le passage du courant électrique
- Apporter les porteurs de charges (les ions) nécessaires
- Assurer l'électroneutralité des deux solutions électrolytiques, grâce à la migration, des ions contenus dans le pont, d'une solution à l'autre . Car pendant le fonctionnement de la pile, la



concentration des ions Zn^{2+} augmente, selon la demi-équation : $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$, dans la solution de sulfate de zinc et **celle des ions Cu^{2+} diminue**, selon la demi-équation : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$, dans la solution de sulfate de cuivre et **pour assurer la neutralité électrique**, les ions NO_3^- migrent à travers le pont ionique vers la solution de sulfate de zinc et les ions NH_4^+ vers la solution de sulfate de cuivre.

II. Réalisation et fonctionnement d'une pile :

1. Définition

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme (/ convertit) de l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique ;

2. Constitution d'une pile

- En général une pile électrochimique est constituée :
 - de deux demi-piles (deux compartiments distincts) formées par deux couples oxydant / réducteur : $M_1^{n_1+}_{(aq)} / M_{1(s)}$ et $M_2^{n_2+}_{(aq)} / M_{2(s)}$: la première demi-pile est formée par un métal $M_{1(s)}$ qui plonge dans une solution contenant les cations métalliques $M_1^{n_1+}$ et la seconde par un métal $M_{2(s)}$ plongeant dans une solution contenant les cations métalliques $M_2^{n_2+}$.
 - d'un pont électrolytique, appelé aussi pont salin, qui relie les deux solutions
 - Ces solutions sont appelés électrolytes ou solutions électrolytiques ou ioniques
 - Les deux métaux M_1 et M_2 , appelés électrodes, constituent les pôles ou les bornes de la pile
- Représentation conventionnelle d'une pile :
 - ❖ Remarque : La borne positive est toujours placée à droite et le pont électrolytique est représenté par double trait (//)
- Exemple : pile Daniel : $- Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)} // Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)} +$
 - L'avantage de cette convention est qu'elle permet de retrouver facilement (sans ambiguïté) les réactions qui ont lieu aux électrodes
- L'anode et la cathode :
 - L'anode est l'électrode qui est le siège d'une réaction d'oxydation : Production d'électrons, c'est la borne négative de la pile (c'est de cette électrode que partent les électrons vers le circuit extérieur) :
 - ✓ Dans le cas général : $M_{1(s)} \rightleftharpoons M_1^{n_1+}_{(aq)} + n_1 e^-$
 - ✓ Exemple : $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
 - La cathode est le siège d'une réaction de réduction : Consommation d'électrons, c'est la borne positive de la pile (c'est sur cette électrode que les électrons arrivent par le circuit extérieur)
 - ✓ Dans le cas général : $M_2^{n_2+}_{(aq)} + n_2 e^- \rightleftharpoons M_{2(s)}$
 - ✓ Exemple : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

3. Détermination de la polarité d'une pile :

Pour déterminer la polarité d'une pile, on utilise l'une des méthodes suivantes :

1ère Méthode : utilisation de l'ampèremètre

On branche un ampèremètre entre les bornes de la pile.

Si l'ampèremètre indique une intensité du courant électrique positive, alors sa borne COM est donc liée au pôle négatif de la pile. Et s'il indique une intensité du courant électrique négative, sa borne COM est liée au pôle positif de la pile

2ème Méthode : utilisation du critère d'évolution spontanée

Le critère d'évolution spontanée permet de connaître le sens de la réaction qui se déroule pour atteindre l'équilibre et on en déduit les réactions qui se produisent aux électrodes (anode et cathode) et qui donnent ensuite le déplacement des porteurs de charge.

3ème Méthode : observations expérimentales :

L'électrode où se produit l'oxydation représente l'anode, la borne négative de la pile

L'électrode où se déroule la réduction constitue la cathode, la borne positive de la pile

4. Caractéristiques d'une pile

Une pile ou générateur électrochimique est un dipôle active (il possède un pôle positif, noté P et un pôle négatif N), elle se caractérise par :

- Sa force électromotrice E , exprimée en volt (V)
- Une résistance interne r , exprimée en Ohm (Ω)
- La tension U_{PN} aux bornes d'une pile est donnée par la loi d'Ohm : $U_{PN} = E - r \cdot I$

❖ Remarque :

On peut déterminer la polarité et la force électromotrice E d'une pile à l'aide d'un voltmètre.

5. Mesure de la force électromotrice d'une pile.

🔧 Activité expérimentale N° 3 : Comment mesurer la force électromotrice d'une pile ?

On reprend la pile étudiée dans l'activité N°1 et on branche un voltmètre entre ses électrodes en reliant la borne COM à l'électrode de zinc. Le voltmètre indique une tension 1,1

❖ Exploitation :

1. Quelles sont les bornes positive et négative de la pile ?
2. Le sens de courant est-il en accord avec les observations faites dans l'activité N°2 ?
3. Dédurre le schéma conventionnel de cette pile
4. Que représente la valeur absolue de la tension indiquée par le voltmètre ?

❖ Interprétation :

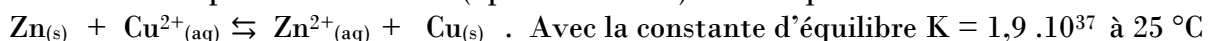
1. Puisque le voltmètre indique une tension positive, alors sa borne COM est liée au pôle négatif de la pile, donc l'électrode de zinc Zn constitue le pôle négatif de cette pile et l'électrode de cuivre Cu son pôle positif.
2. À l'extérieur de la pile, le courant circule toujours de la borne positive vers la borne négative donc de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc. ce qui est en accord avec l'activité N°2
3. Le schéma conventionnel de cette pile est : $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$
4. Si on branche un voltmètre aux bornes de la pile, la pile ne débite pas ($I \approx 0 \text{ A}$) car le voltmètre a une résistance interne très grande ($10 \text{ M}\Omega$). comme $U_{PN} = E - r \cdot I$, alors le voltmètre mesure la force électromotrice E de la pile, telle que : $U_{PN} = E - r \cdot 0 = E = V_P - V_N = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = 1,1 \text{ V}$

❖ Remarque : Si le voltmètre affiche une valeur négative, cela signifie que l'on a mesuré la tension : $U_{NP} = -E$

6. Fonctionnement d'une pile : Évolution spontanée d'une pile

🔧 Activité expérimentale N° 4 : évolution spontanée d'une pile

Considérons la pile de l'activité 2 (pile de Daniel) dont l'équation de fonctionnement s'écrit :



Avec la constante d'équilibre $K = 1,9 \cdot 10^{37}$ à 25°C

Le système initial est à la température de 25°C et sa composition est telle que :

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Zn}^{2+}]_i = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

❖ Exploitation :

1. Déterminer la valeur $Q_{r,i}$ de quotient de réaction dans l'état initial de ce système
2. Dans quel sens le système va-t-il évoluer ?
3. Dédurre les réactions qui se produisent aux électrodes ?
4. Déterminer le sens de déplacement des électrons puis déduire le sens du courant électrique
5. Dédurre la polarité de la pile et son schéma conventionnel
6. Que se passe-t-il lorsque la pile est à l'équilibre ?

❖ Interprétation :

1. Le quotient de réaction du système dans son état initial est : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 1,0$
2. Puisque $Q_{r,i} < K$, donc le système chimique constituant la pile évolue spontanément dans le sens direct de l'équation de la réaction lorsqu'on ferme le circuit : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$
Cette évolution se poursuit et le quotient de réaction évolue jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre avec $Q_{r,eq} = K$

3. Le sens d'évolution prévu permet de retrouver le sens des réactions qui se produisent aux électrodes : (d'après l'équation bilan : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$, on constate que :)
- **à côté de l'anode , on a l'oxydation** : selon la demi-équation $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$: **Zn** correspond au **pôle négatif** de la pile .
 - **à côté de la cathode , on a la Réduction** selon la demi-équation : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$: **Cu** correspond au **pôle positif** de la pile
4. **le sens de déplacement des électrons :**
- **les électrons se déplacent**, à l'extérieur de la pile , de l'électrode de **Zinc (Zn)** vers l'électrode de **cuivre (Cu)** .
 - **Le sens du courant** : puisque **le courant électrique circule toujours en sens inverse du déplacement des électrons** : donc **il traverse la pile de l'électrode de cuivre (Cu) vers celle de zinc (Zn)** .
 - **Le sens de déplacement des ions :**
 - **Les cations (les ions positifs)** : **se déplacent dans le sens du courant électrique**
 - **Les anions (les ions négatifs)** : **se déplacent en sens inverse du courant électrique**
5. Puisque **le courant circule** , dans le circuit extérieur , de **Cu vers Zn** alors l'électrode de cuivre **Cu** constitue **le pôle positif** de cette pile et **l'électrode de zinc Zn** son **pôle négatif**
6. Lorsque le système constituant la pile **est à l'équilibre**, **les quantités de matière des espèces chimique du système n'évoluent plus**, **il ne se produit plus de réaction** au niveau des électrodes, **il n'y a donc plus de transfert d'électrons** par l'intermédiaire du circuit extérieur : **La pile ne débite plus le courant électrique .**
- **Conclusion :**
- Une pile à l'équilibre est une pile usée qui ne peut plus débiter de courant : $Q_{\text{eq}} = K$ et $I_{\text{eq}} = 0$**

III. Étude quantitative d'une pile :

1. Quantité d'électricité débitée par une pile

La quantité d'électricité Q qui traverse **le circuit extérieur** pendant **une durée Δt de fonctionnement** d'une pile est donnée par la relation suivante : **$Q = N.e$ (1)** avec :

- **N** : **le nombre d'électrons qui traverse le circuit pendant cette durée**
- **e** : **la charge élémentaire** ; **$e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$**

❖ **Expression de Q en fonction de $n(e^-)$ la quantité de matière d'électrons échangés** (c'est -à dire qui traversent le circuit pendant cette durée)

On sait que **$n(e^-) = \frac{N}{N_A}$** avec **$N_A = 6,02 .10^{23} \text{ mol}^{-1}$** : représente **le nombre d'Avogadro**

Alors **$N = n(e^-) . N_A$** , donc : **$Q = n(e^-) . N_A . e$** , d'où **$Q = n(e^-) . F$ (2)** , avec :

$F = N_A . e = 9,65 .10^4 \text{ C} . \text{mol}^{-1}$, **F** représente **la constante de Faraday** : c'est **la quantité d'électricité d'une mole d'électrons** ,

❖ **Expression de Q en fonction de I l'intensité de courant débité par la pile pendant une durée Δt**

Par définition **$I = \frac{Q}{\Delta t}$** alors **$Q = I . \Delta t$ (3)**

➤ **La capacité C_p d'une pile et la durée de vie de la pile**

La capacité C_p d'une pile : est **la quantité d'électricité maximale Q_{max} qu'elle peut fournir avant d'être usée** : **$Q_{\text{max}} = I . \Delta t_{\text{max}}$** avec **$\Delta t_{\text{max}}$: la durée de vie de la pile**

➤ De façon général, lorsque **la pile atteint à son état d'équilibre $Q_{\text{eq}} = K$** , elle devient **usée**

❖ **Remarque :**

- Pour les piles ou les batteries du commerce , on exprime la capacité en ampère-heure : **A.h** Avec : **$1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$**
- Exemple une batterie de capacité **$C = 40 \text{ A.h}$** peut déliter un courant de **40 A** pendant une heure ou **120 A** pendant **20 min**

2. Quantités de matière mises en jeu

Peut-on relier les variations des quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu dans la pile à la quantité d'électricité qui la traverse ?

✚ Activité expérimentale N° 5 : Comment faire un bilan de la matière ?

Considérons une pile dont la représentation conventionnelle est : $\text{Cu}_{(s)} / \text{Cu}^{2+}_{(aq)} // \text{Ag}^{+}_{(aq)} / \text{Ag}_{(s)}$

Et le système évolue dans le sens direct de l'équation : $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

Pendant une durée $\Delta t = 30 \text{ min}$, elle débite un courant d'intensité constante $I = 86 \text{ mA}$

Chaque électrode plonge dans un bécher contenant un volume $V = 50,0 \text{ mL}$, d'une solution apportant le cation métallique correspondant à la concentration initiale $C_i = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On donne : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

❖ Exploitation :

1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu (transportée) pendant cette durée ?
2. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction
3. Déterminer l'expression de l'avancement x en fonction de I , Δt , F puis calculer sa valeur
4. Déterminer la variation de la quantité de matière des ions Cu^{2+} et celle des ions Ag^{+} dans le pile pendant la durée Δt
5. Déduire $n_{\text{dis}}(\text{Ag}^{+})$ la quantité de matière disparue de Ag^{+} et $n_{\text{for}}(\text{Cu}^{2+})$ la quantité de matière formé de Cu^{2+}
6. Déterminer la variation de la masse de $\text{Cu}_{(s)}$ pendant le temps Δt en (mg)
7. Calculer la masse de $\text{Ag}_{(s)}$ formée pendant Δt en (mg)
8. Rappeler la définition de la capacité C_p de la pile puis calculer sa valeur sachant que Ag^{+} le réactif limitant
9. Déduire Δt_{max} la durée de vie de la pile en (min)

❖ Interprétation :

1. la quantité d'électricité mise en jeu pendant cette durée Δt est :

$$Q = I \cdot \Delta t, \text{ AN } Q = 86 \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 60 \text{ donc } Q = 1,548 \cdot 10^2 \text{ C} = 154,8 \text{ C}$$

2. le tableau d'avancement de cette réaction

Équation de la réaction chimique		$\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$				$n(e^{-})$
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	$n_i(\text{Cu})$	$n_i(\text{Ag}^{+})$	$n_i(\text{Cu}^{2+})$	$n_i(\text{Ag})$	0
Au cours de transformation	x	$n_i(\text{Cu}) - x$	$n_i(\text{Ag}^{+}) - 2x$	$n_i(\text{Cu}^{2+}) + x$	$n_i(\text{Ag}) + 2x$	$2x$
État final	x_f	$n_i(\text{Cu}) - x_f$	$n_i(\text{Ag}^{+}) - 2x_f$	$n_i(\text{Cu}^{2+}) + x_f$	$n_i(\text{Ag}) + 2x_f$	x_f

3. l'expression de l'avancement x en fonction de I , Δt , F

on sait que $Q = I \cdot \Delta t$ et $Q = n(e^{-}) \cdot F$, alors $n(e^{-}) \cdot F = I \cdot \Delta t$ donc $n(e^{-}) = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$

D'après le tableau d'avancement : on a $n(e^{-}) = 2x$, donc $2x = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$, d'où $x = \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot F}$

$$\text{AN } x = 8,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

4. la variation de la quantité de matière des ions Cu^{2+} dans le pile pendant la durée Δt :

on a $\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Cu}^{2+})_{t=30\text{min}} - n_i(\text{Cu}^{2+}) = n_i(\text{Cu}^{2+}) + x - n_i(\text{Cu})$, donc $\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = x > 0$
d'où $\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = 8,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

On remarque que la quantité de matière de Cu^{2+} diminue durant le fonctionnement de la pile (puisque c'est un réactif)

La variation de la quantité de matière des ions Ag^{+} pendant la durée Δt :

on a $\Delta n(\text{Ag}^{+}) = n(\text{Ag}^{+})_{t=30\text{min}} - n_i(\text{Ag}^{+}) = n_i(\text{Ag}^{+}) - 2x - n_i(\text{Ag}^{+})$, donc $\Delta n(\text{Ag}^{+}) = -2x < 0$
d'où $\Delta n(\text{Ag}^{+}) = -1,604 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

on remarque que la quantité de matière de Ag^{+} augmente durant le fonctionnement de la pile (puisque'il s'agit un produit)

5. la quantité de matière disparue de Ag^+ :

$$n_{\text{dis}}(\text{Ag}^+) = |\Delta n(\text{Ag}^+)| = 2x = 1,604 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

la quantité de matière formée de Cu^{2+} :

$$n_{\text{for}}(\text{Cu}^{2+}) = |\Delta n(\text{Cu}^{2+})| = x = 8,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

6. la variation de la masse de $\text{Cu}_{(\text{s})}$ pendant le temps Δt

on sait que : $\Delta n(\text{Cu}) = \frac{\Delta m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})}$, alors $\Delta m(\text{Cu}) = \Delta n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu})$,

$$\text{soit } \Delta m(\text{Cu}) = -x \cdot M(\text{Cu}) , \text{ AN } \Delta m(\text{Cu}) = -8,02 \cdot 10^{-4} \cdot 63,5 =$$

$$\text{donc } \Delta m(\text{Cu}) = -5,09 \cdot 10^{-2} \text{ g} = -50,9 \text{ mg} < 0$$

7. Calculons la masse de $\text{Ag}_{(\text{s})}$ formée pendant Δt en (mg)

On sait que $n_{\text{for}}(\text{Ag}) = \frac{m_f(\text{Ag})}{M(\text{Cu})}$, alors $m_f(\text{Ag}) = n_{\text{for}}(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag})$,

$$\text{Soit } m_f(\text{Ag}) = |\Delta n(\text{Ag})| \cdot M(\text{Ag}) , \text{ donc } m_f(\text{Ag}) = 2x \cdot M(\text{Ag})$$

$$\text{AN } m_f(\text{Ag}) = 1,604 \cdot 10^{-3} \cdot 108 = 1,73 \cdot 10^{-1} \text{ g} , \text{ donc } m_f(\text{Ag}) = 173 \text{ mg}$$

8. La capacité C_p d'une pile est la quantité d'électricité maximale Q_{max} qu'elle peut fournir avant d'être usée : $C_p = Q_{\text{max}} = n_{\text{max}}(e^-) \cdot F$ avec $n_{\text{max}}(e^-)$ la quantité maximale d'électrons échangés

$$\text{D'après le tableau d'avancement } n_{\text{max}}(e^-) = 2x_{\text{max}} \text{ alors } C_p = Q_{\text{max}} = 2x_{\text{max}} \cdot F$$

$$\text{Puisque } \text{Ag}^+ \text{ est le réactif limitant alors } n_i(\text{Ag}^+) - 2x_{\text{max}} = 0 \text{ donc } x_{\text{max}} = \frac{n_i(\text{Ag}^+)}{2} = \frac{C_i \cdot V}{2}$$

$$x_{\text{max}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'où } C_p = Q_{\text{max}} = 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 4,825 \cdot 10^2 \text{ C} = 482,5 \text{ C}$$

9. Déterminons Δt_{max} la durée de vie de la pile :

$$\text{On sait que } Q_{\text{max}} = I \cdot \Delta t_{\text{max}} , \text{ alors } \Delta t_{\text{max}} = \frac{Q_{\text{max}}}{I} , \text{ AN } \Delta t_{\text{max}} = \frac{4,825 \cdot 10^2}{86 \cdot 10^{-3}} = 5,61 \cdot 10^3 \text{ s}$$

$$\text{Donc } \Delta t_{\text{max}} = 93,5 \text{ min} = 93 \text{ min } 30 \text{ s}$$