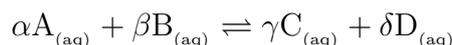

Les transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie :

Évolution spontanée d'un système chimique :

Expression du quotient de réaction :

Vu en premier semestre, le quotient de réaction Q_r de l'équation chimique :



Est donné par :

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

Elle peut être calculer dans tous les états de la réaction (initial $Q_{r,i}$, équilibre $Q_{r,éq}$...).

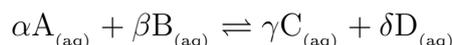
La constante d'équilibre K :

À chaque équation chimique on associe une constante K , qu'on appelle constante d'équilibre, sa valeur est celle de $Q_{r,éq}$ à l'équilibre, ainsi qu'elle ne dépend qu'à la température.

$$K = Q_{r,éq} = \frac{[C]_{éq}^\gamma \cdot [D]_{éq}^\delta}{[A]_{éq}^\alpha \cdot [B]_{éq}^\beta}$$

Critère d'évolution spontanée :

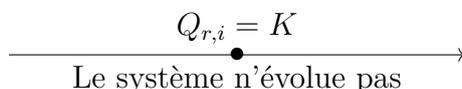
On considère l'équation de réaction, de constante d'équilibre associée K :



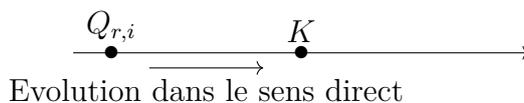
Dans l'état initial, l'équation est caractérisée par $Q_{r,i}$.

On peut prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique en comparant les deux grandeurs $Q_{r,i}$ et K .

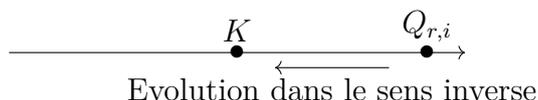
Si $Q_{r,i} = K$ le système est à l'équilibre à l'état initial et il n'évolue pas.



Si $Q_{r,i} < K$ le système évolue dans le sens direct de l'équation. Il y a alors consommation des réactifs A et B et formation des produits C et D.



Si $Q_{r,i} > K$ le système évolue dans le sens inverse. Il y a alors consommation de C et D et formation de A et B.



Transformations spontanées dans les piles :

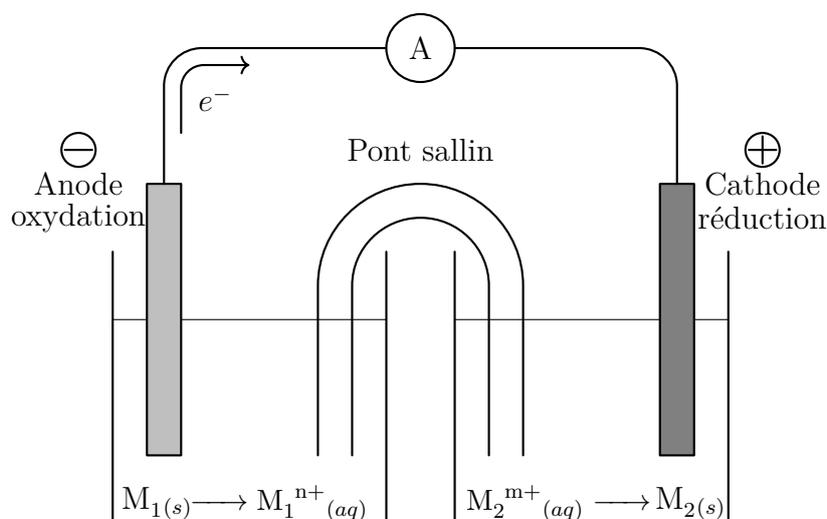
Transfert des électrons :

Transfert spontané direct : Lorsque les espèces chimiques participants à une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse mélangées, il se produit un transfert spontané et direct d'électrons du réducteur vers l'oxydant.

Transfert spontané indirect : Lorsque les espèces chimiques participants à une réaction d'oxydoréduction sont séparées, on peut réaliser un transfert d'électrons spontané et indirect du réducteur vers l'oxydant, par l'intermédiaire d'un conducteur métallique.

Les piles fonctionnent sur ce principe.

Constitution d'une pile :



Une pile est constituée de deux compartiments séparés (demi-piles), qui comporte chacun un électrode, et d'un pont salin.

Une demi pile est généralement formée d'une solution électrolytique contenant un cation M^{n+} , appelée électrode, constitué du métal M qui plonge dans la solution. Le cation et le métal appartiennent au couple Ox/Red $M_{(aq)}^{n+}/M_{(s)}$.

Le pont salin est un tube en U, qui permet la liaison électrique entre les deux demi-piles, en évitant le mélange de leurs solutions, il contient une solution électrolytique gélifiée, dans laquelle les ions migrent.

Réactions d'électrode :

Dans chaque demi-pile, un processus d'oxydation ou de réduction a lieu sur l'électrode. Il est nommé réaction d'électrode.

L'électrode qui est le siège d'une réduction est appelée cathode.

L'électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée anode.

On dit qu'il y a **réduction cathodique** et **oxydation anodique**.

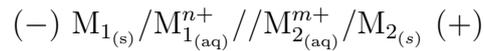
Schéma conventionnel :

On peut symboliser une pile par la chaîne conductrice qui la constitue.

Un Slash symbolise l'interface entre l'électrode solide conductrice et la solution électrolytique dans une demi-pile.

Deux Slash symbolisent le pont salin entre les deux piles.

Le pôle (+) de la pile est placé à droite, et le pôle (-) à gauche.



Généralisation :

On considère une pile mettant en jeu le couple M_1^{n+}/M_1 et M_2^{m+}/M_2 , son schéma conventionnel est celui dans l'exemple précédent.

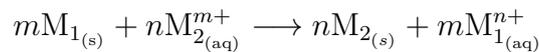
La réduction cathodique :



L'oxydation anodique :



L'équation globale :



Pour toutes les piles étudiées, la transformation associée à la réaction sera considérée totale.

Quantité d'électricité débitée :

Le Faraday \mathcal{F} :

Le Faraday (\mathcal{F}) est la charge d'une mole de charges élémentaires :

$$1\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \cdot e$$

Numériquement :

$$1\mathcal{F} = 6,023 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \approx 9,65 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le Faraday est une quantité de charge adaptée à l'électrochimie.

Quantité d'électricité débitée pendant Δt :

On appelle quantité d'électricité Q débitée pendant une durée Δt , la valeur absolue de la charge totale d'électrons échangés pendant cette durée.

Si l'intensité I du courant débité par la pile est constante, on peut écrire la relation suivante :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

Et cette quantité d'électricité correspond à un déplacement de N électrons dans le circuit :

$$Q = N \cdot e$$

Est la quantité d'électrons est exprimée par :

$$n(e^-) = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

Par conséquent :

$$Q = n(e^-) \cdot \mathcal{N}_A \cdot e \implies Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$$

Il est préférable d'ajouter une case spécifique pour $n(e^-)$ dans le tableau d'avancement, afin que l'étude énergétique soit facile.

	$mM_{1(s)}$	+	$nM_{2(aq)}^{m+}$	\longrightarrow	$nM_{2(s)}$	+	$mM_{1(aq)}^{n+}$	$n(e^-)$
État initial	n_1		n_2		n_3		n_4	0
État en cours	$n_1 - mx$		$n_2 - nx$		$n_3 + nx$		$n_4 + mx$	κx
État final	$n_1 - mx_f$		$n_2 - nx_f$		$n_3 + nx_f$		$n_4 + mx_f$	κx_f

On pose $\kappa = mn$.

À partir ce tableau on peut déterminer la variation du concentration en ions des solutions, ou bien la variation des masses des métaux .

Calculons $\Delta m(M_1)$: On a :

$$\begin{aligned} \Delta n(M_1) &= n_1 - m.x_f - n_1 \\ \frac{\Delta m(M_1)}{M} &= -m.x_f \\ &= -\frac{\kappa.x_f}{n} \\ \Delta m(M_1) &= -M.\frac{n(e^-)}{n} \\ &= -M.\frac{Q}{n.\mathcal{F}} \end{aligned}$$

D'où :

$$\Delta m(M_1) = -\frac{I.\Delta t.M}{n.\mathcal{F}}$$