



Partie 2. Applications

2.1. Transformations redox spontanées (dont piles)

Il existe peu de dispositifs permettant le stockage de l'énergie. Les piles en font partie. L'énergie y est stockée sous forme chimique, les réactifs constituant la réserve d'énergie. Le branchement de dipôles entre les bornes de la pile initie la transformation chimique qui génère un travail électrique utile dont la valeur est liée à la variation ΔG de l'enthalpie libre.

Sans piles, batteries et accumulateurs, pas d'objets modernes portables comme les téléphones, ordinateurs, ...

Problématiques

- Comment identifier le caractère spontané ou non d'une transformation d'oxydo-réduction ?
- Comment fonctionne une pile ?
- Comment évolue la tension aux bornes d'une pile lorsque l'on branche des dipôles entre ses bornes ?

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.
- Transformations spontanées
 - Notion de potentiel mixte
 - Fonctionnement d'une pile électrochimique

→ Capacités minimales :

- Décrire et justifier le fonctionnement d'une pile électrochimique.
- Relier force électromotrice (= tension à vide) d'une pile et enthalpie libre de réaction.
- Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.
- Identifier piles, accumulateurs et électrolyseurs comme dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.

1. Aspects thermodynamiques

1.1. Travail récupérable

- Rappeler la relation entre le travail électrique reçu algébriquement par le système chimique et la variation d'enthalpie.
- Quel travail électrique peut-il être récupéré par l'utilisateur ?

1.2. Constitution d'une pile

- Comment fabriquer une pile ?
- Pourquoi les compartiments sont-ils séparés ?
- Comment déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge :
 - Electrons dans le circuit électrique extérieur à la pile ?
 - Ions en solution à l'intérieur de la pile ?
- Représenter la pile $\text{Ag} | (\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-) || (\text{Pb}^{2+}, \text{NO}_3^-) | \text{Pb}$.

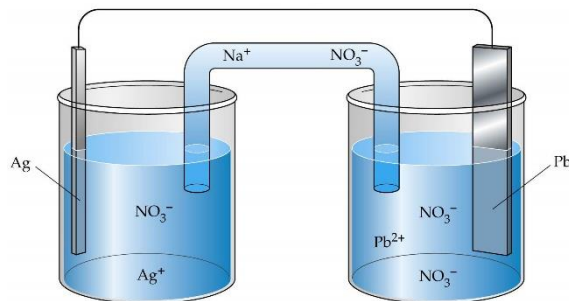
1.3. Affinité chimique et fonctionnement de la pile

- Sans préjuger du sens de fonctionnement réel, écrire l'équation de réaction modélisant le fonctionnement de la pile.
- Exprimer l'affinité chimique associée à cette équation de réaction.
- Décrire l'évolution du système dans les 3 cas limites suivants :
 - $E_{\text{droite}} > E_{\text{gauche}}$
 - $E_{\text{droite}} < E_{\text{gauche}}$
 - $E_{\text{droite}} = E_{\text{gauche}}$

2. Caractère spontané d'une transformation redox

2.1. Pile court-circuitée

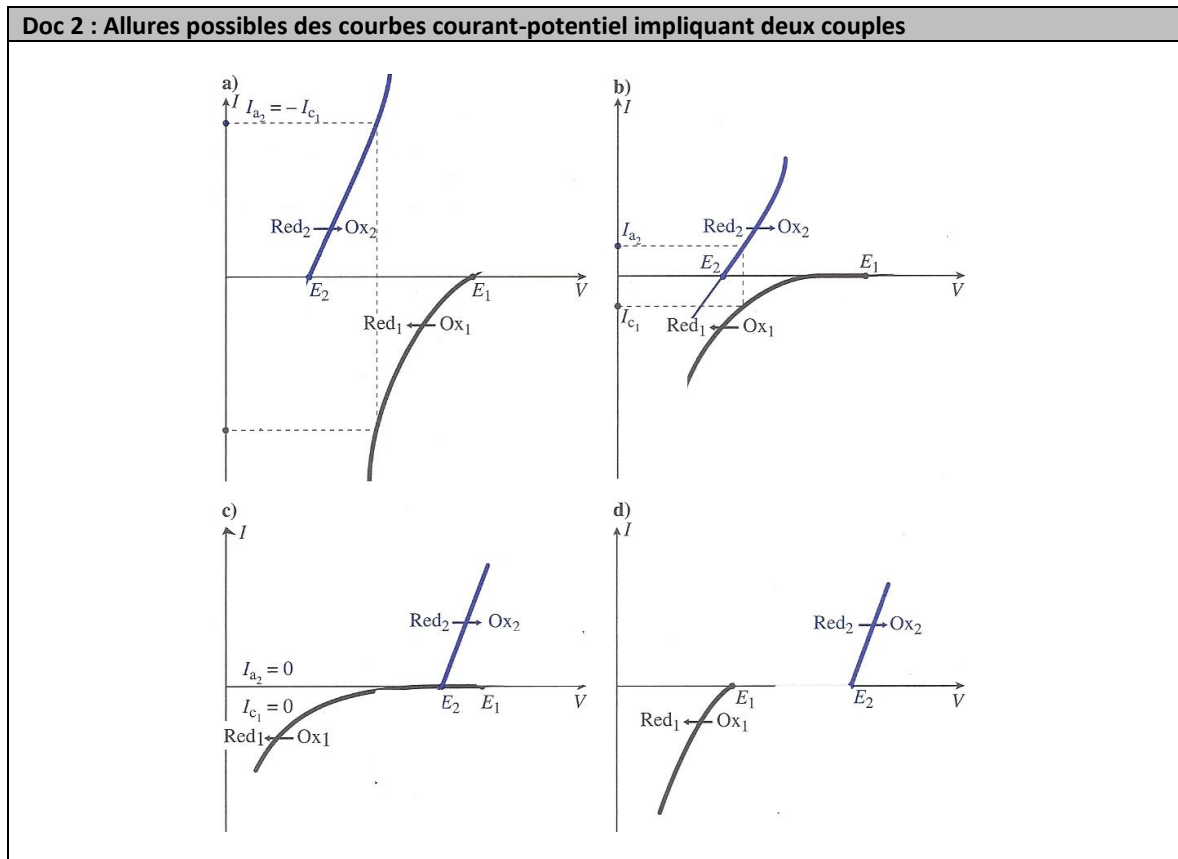
Doc 1 : Pile court-circuitée



- Tracer les courbes courant-potentiel relatives à la pile $\text{Ag} | (\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-) || (\text{Pb}^{2+}, \text{NO}_3^-) | \text{Pb}$ à partir de ces informations :
 - Systèmes supposés rapides,
 - Potentiels standard : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$
 - Concentration des cations métalliques : $[\text{Ag}^+]_{\text{gauche}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{droite}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Réalisation du court-circuit des bornes :
 - Quelles conséquences en termes de potentiel et de courant ?
 - Comment cela se traduit-il sur les courbes courant-potentiel ?
 - Pourquoi peut-on affirmer qu'il existe une transformation spontanée ?
 - Quelle est l'équation de réaction traduisant le fonctionnement réel de cette pile ?

2.2. Généralisation

- Définir la notion de potentiel mixte.
- Identifier sur les courbes du document 2 les cas de transformation spontanée. Discuter éventuellement de leur vitesse.



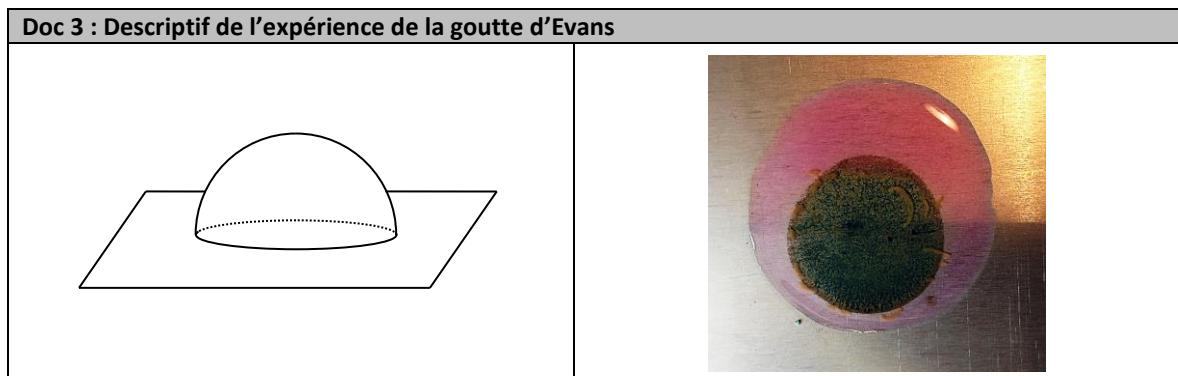
2.3. Exemples

Expl 1 : Plongé dans une solution d'acide sulfurique, un fil de plomb n'est pas altéré. En revanche, si on vient le toucher dans la solution avec un fil de platine, on observe un dégagement de dihydrogène et une production d'ions Pb^{2+} .

- Proposer un jeu de courbes courant-potentiel relatif aux deux observations expérimentales :
 - Inaction de l'acide sur le plomb
 - Action de l'acide sur le plomb si le plomb est mis en contact avec du platine.
- Représenter le transfert d'électrons dans un schéma de la seconde situation.

Expl 2 : Pile d'aération d'Evans : on dépose sur une plaque d'acier décapée une goutte d'une solution contenant :

- De la phénolphtaléine (qui prend une coloration rose quand le milieu devient basique)
- Un agent précipitant les ions Fe^{2+}



- Montrer que le potentiel du couple O_2/H_2O dépend de la pression partielle en dioxygène.
- Sachant que les couples en jeu sont O_2/H_2O et Fe^{2+}/Fe , expliquer les observations expérimentales :
 - Périphérie : réduction du dioxygène
 - Centre : oxydation du fer
- Proposer un jeu de courbes courant-potentiel cohérent avec l'expérience.

3. Tension aux bornes de la pile

- Définir la tension à vide aux bornes d'une pile.
- Où lire la tension à vide ?
- Où lire la tension quand elle alimente un circuit ?

