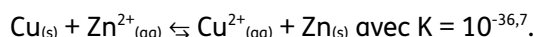


1. Pile Daniell

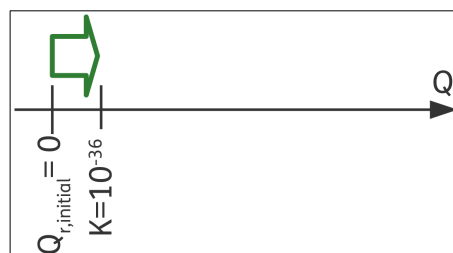
• La pile Daniell est une pile Cuivre – Zinc qui met en jeu les couples oxydant / réducteur $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$. Pour ce système, la constante d'équilibre de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ vaut : $K = 10^{36,7}$.

• Pour le même système, l'équilibre inverse est le suivant :



Cet équilibre est très limité (ou favorable aux réactifs) puisque la constante d'équilibre correspondante est très petite. On observe rien à l'échelle macroscopique lorsqu'on plonge une lame de cuivre dans une solution contenant des ions zinc.

Le quotient de réaction Q_r à l'état initial vaut : $Q_{r,\text{ini}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}}{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}} = 0$ et évolue pour atteindre $10^{-36,7}$.



• Lors du fonctionnement de la pile Daniell, l'échange d'électrons via un circuit extérieur, constituant un courant électrique, s'établit donc spontanément.

Que se passe-t-il si un générateur extérieur impose un flux d'électrons à ce même système chimique ?

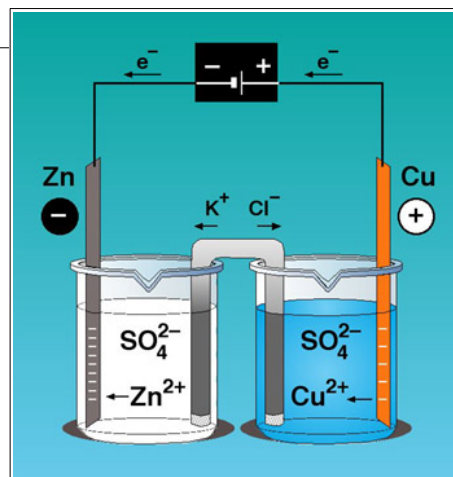
2. Évolution forcée d'un système

• Une électrolyse, est le fait de forcer un courant électrique à passer dans un système chimique. Un générateur extérieur impose le sens du courant, c'est-à-dire le sens de circulation des électrons.

• Ce générateur force les électrons à circuler depuis l'électrode \oplus vers l'électrode \ominus de ce qui serait une pile. Il « aspire » les électrons d'un côté pour les « injecter » de l'autre.

↳ L'oxydation a donc lieu à l'électrode reliée au pôle \oplus du générateur : $\text{Cu}_{(\text{s})} = \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$. Il s'agit de l'anode.

↳ La réduction se déroule à l'électrode reliée au pôle \ominus du générateur : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$. Il s'agit de la cathode.



• Le bilan de cette transformation forcée est donc : $\text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})}$. Il s'agit bien de la transformation inverse de celle qui a lieu dans une pile Daniell.

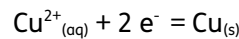
• Partant d'un système à l'équilibre où $Q_r = K$, par exemple une pile Daniell déchargée, la réaction a lieu dans le sens 1. Au lieu de rester à l'équilibre, le système s'en est éloigné.

• La transformation forcée est possible grâce à l'apport d'énergie extérieure du générateur.



3. Quantités de matières

- Un électrolyseur usuel est constitué d'une cuve contenant l'électrolyte dans laquelle plongent deux électrodes. Un générateur impose l'échange forcé d'électrons.
- La transformation s'arrête dès que le générateur est stoppé : l'état final ne dépend que de la durée de l'électrolyse ou de l'épuisement du réactif limitant.
- La transformation chimique recherchée se déroule sur l'une des électrodes. Le bilan de cette transformation est donc une demi équation redox qui fait intervenir des électrons.
- Si l'on souhaite produire du cuivre par électrolyse d'une solution de bromure de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Br}^-$) c'est la réduction cathodique qui est visée :



Un courant d'intensité $I = 2,0 \text{ A}$ traverse l'électrolyseur pendant 2,0 heures.

↳ La charge électrique ΔQ est : $\Delta Q = I \times \Delta t$.

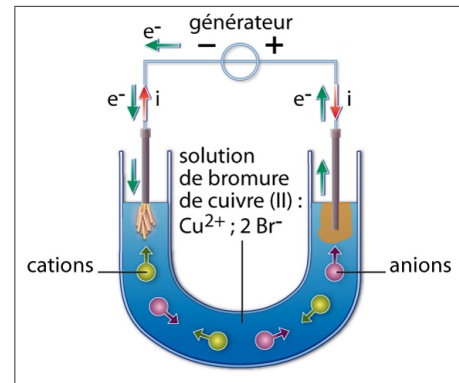
AN : $\Delta Q = 2 \times 2 \times 3600 = 14400 \text{ C}$.

↳ Le nombre de moles d'électrons échangé est : $n(\text{e}^-) = \frac{\Delta Q}{F}$ avec $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

AN : $n(\text{e}^-) = \frac{14400}{96500} = 150 \text{ mmol}$. d'électrons échangés.

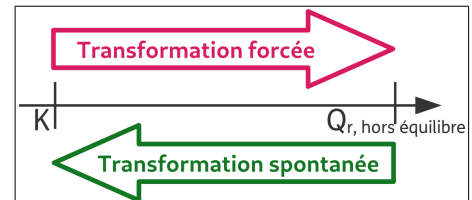
↳ La quantité de cuivre produite est la moitié de la quantité d'électrons : $n(\text{Cu}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{150}{2} = 75 \text{ mmol}$.

↳ La masse de cuivre obtenu est $m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = 75 \cdot 10^{-3} \times 63,5 = 4,8 \text{ g}$.



4. Accumulateurs

- Partant d'un système à l'équilibre, on peut donc le déséquilibrer en l'amenant hors équilibre, puis le laisser spontanément revenir à l'équilibre.



Lors de la transformation spontanée	Lors de la transformation forcée
L'accumulateur se comporte comme une pile.	L'accumulateur se comporte comme un électrolyseur.
Il transforme de l'énergie chimique en énergie électrique.	Il transforme de l'énergie électrique en énergie chimique.

- Un accumulateur électrique est donc un dispositif qui convertit une forme d'énergie en une autre, et qui stocke l'énergie.

- Une « batterie d'accumulateurs » est un ensemble d'accumulateurs électriques reliés entre eux de façon à créer un générateur électrique de tension et de capacité désirée. Ces accumulateurs sont parfois appelés éléments de la batterie ou cellules.