

Des piles « rechargeables »

Le recyclage des piles est difficile. L'utilisation de piles « rechargeables » semble une alternative plus écologique.

La pile nickel-cadmium, « rechargeable », est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin et mettant en jeu les couples oxydant/réducteur $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$ et $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cd}(\text{s})$.

La première demi-pile contient **20,0 mL** de solution gélifiée de sulfate de nickel telle que $[\text{Ni}^{2+}]_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'autre demi-pile contient une solution gélifiée de sulfate de cadmium telle que $[\text{Cd}^{2+}]_i = [\text{Ni}^{2+}]_i$

Chacune des deux électrodes a une masse initiale **m** de **2,0 g**.

En branchant la borne COM d'un voltmètre à l'électrode de cadmium **Cd**, la tension mesurée est **U = +0,15 V**.

1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

Équation de la réaction de fonctionnement de la pile Ni-Cd

La borne COM = la « masse = référentiel négatif L'électrode Cd = COM = U = +0,15 V > 0

L'électrode (Ni) est à un potentiel plus élevé que Cd. Cd : pôle négatif (anode) et Ni : pôle positif (cathode).

Les électrons quittent l'électrode de Cd pour aller vers l'électrode de Ni (U > 0).

Couples redox : $\text{Cd}(\text{s}) / \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ Et $\text{Ni}(\text{s}) / \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$

Demi-équations :

- Oxydation (anode) : $\text{Cd}(\text{s}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
- Réduction (cathode) : $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$

Équation globale : $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$

2. Donner l'expression du quotient de réaction $Q_{r,i}$ à l'état initial, puis le calculer numériquement.

Expression et calcul du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$

$Q_{r,i}$ se définit en ne tenant compte que des espèces dissoutes ou gazeuses (les solides ayant une « activité » égale à 1) : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$

À l'état initial, on dispose de $[\text{Ni}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cd}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Donc : **$Q_{r,i} = 1$**

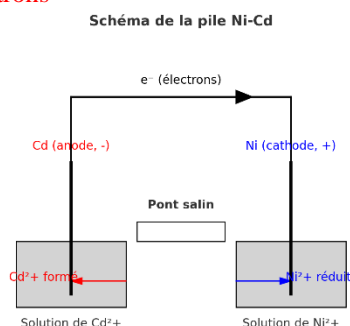
3. Sachant qu'à **25°C**, la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction est **K=4,5.10⁶**, prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.

$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}}}$: La valeur élevée de K (**4,5.10⁶**) signifie que, lorsque la réaction atteint l'équilibre, la concentration des produits est très supérieure à celle des réactifs. La réaction se déroule presque totalement dans le sens direct

Le fonctionnement spontané de la pile Ni-Cd entraîne une évolution dans le sens de la formation de Cd^{2+} et $\text{Ni}(\text{s})$, jusqu'à ce que l'équilibre chimique soit atteint.

4. Faire un schéma de la pile et indiquer le sens de circulation des électrons. Le transfert spontané d'électrons est-il direct ou indirect ?

5. Schéma de la pile et sens de circulation des électrons



- Pôle négatif : électrode de Cd
- Pôle positif : électrode de Ni
- Sens des électrons : du Cd (-) vers le Ni (+) à travers le circuit externe.
- Le transfert est **indirect** : les réactifs sont séparés, les électrons passent par le fil.

Si le transfert était direct, les ions Ni^{2+} réagiraient immédiatement avec le Cd métallique en solution sans production de courant, ce qui court-circuiterait la pile.

Le circuit externe force le passage des électrons, permettant de récupérer l'énergie.

6. Indiquer le rôle du pont salin et justifier la nécessité de séparer les réactifs dans deux demi-piles.

Rôle du pont salin contenant des ions sulfate SO_4^{2-} :

- Il évite l'accumulation de charges positives à l'anode et négatives à la cathode.
- Il permet la migration des ions sulfate pour maintenir l'équilibre ionique.
- Il assure ainsi la continuité du fonctionnement de la pile en permettant la circulation des charges.

7. Calculer la capacité électrique Q_{max} de la pile Ni-Cd.

Calcul de la capacité électrique Q_{max} de la pile Ni-Cd

- Volume de solution Ni^{2+} : $V = 20,0 \text{ mL}$
- Concentration : $[Ni^{2+}] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Masse d'une électrode Cd : $2,0 \text{ g}$
- $q(e) = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Quantité de matière de Ni^{2+} initialement disponible : $n(Ni^{2+}) = [Ni^{2+}] \times V = 0,10 \times 20,0 = 2,0 \text{ mmol}$

Nombre de moles d'électrons échangés : D'après l'équation de la réaction, **1 mole de Ni^{2+} capte 2 moles d'électrons**, donc :

$$n(e) = 2 \times n(Ni^{2+}) = 4,0 \text{ mmol}$$

$$Q_{max} = N_A \times q(e) \times n(e) = 385,28 \text{ C}$$

8. La plupart des équipements électroniques nomades actuels sont équipés de batteries rechargeables lithium-ion.

a. Le dioxygène gazeux intervient dans la pile. Cette espèce est-elle réductrice ou oxydante ?

O_2 est un **oxydant** : il tend à capter des électrons (réduction de O_2).

b. La configuration électronique d'un atome de lithium est $1s^2 2s^1$. Justifier le caractère réducteur du métal lithium.

Configuration électronique : $1s^2 2s^1$.

Il cède facilement son électron 2s, d'où son caractère de fort réducteur.

9. La capacité d'une pile de téléphone portable est de **4320 C**. Sachant que le lithium est le réactif limitant, déterminer la masse de lithium contenue dans une pile lithium-ion.

Calcul de la masse de lithium pour une capacité de 4320 C

Réaction d'oxydation du lithium : $Li_{(s)} \rightarrow Li^+ + e^-$

1 mol de Li fournit 1 mol d'électrons.

1 mol d'électrons représente une charge $N_A \times q(e) = 9,65 \times 10^4 \text{ C}$.

$$= N_A \times q(e) \times n(e) = 385,28 \text{ C}$$

$$n(e) = \frac{Q_{max}}{N_A \times q(e)} = \frac{4320}{9,65 \times 10^4} \approx 4,48 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Donc on a la même quantité de Li consommé.

La masse molaire du lithium est $M(Li) \approx 6,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masse de Li consommé : **$m(Li) = n(e) \times M(Li) \approx 0,31 \text{ g}$**

Données :

Couple oxydant/réducteur : Li^+/Li .

Constantes : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masses molaires : $M(Ni) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Cd) = 112,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Li) = 6,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$