



II Constitution d'une pile électrochimique :

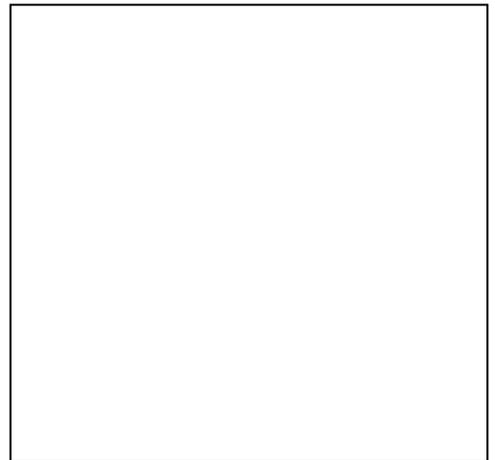
1) Définition :

Une pile électrochimique est un qui transforme de l'énergie fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie

2) Exemple : la pile Daniell : *Voir TPχn°10 Expérience 2*

3) Constitution d'une pile :

- Chaque pile électrochimique est constituée de deux
- Chaque demi-pile est constituée d'une (en métal : M) et d'un (solution d'ions métallique $M^{n+}_{(aq)}$).
- Elles font donc référence chacune à un couple oxydo-réducteur
- Une jonction électrochimique est réalisée à l'aide d'un (solution ionique gélifiée) : il permet d'assurer du circuit électrique et de chaque électrolyte. Il n'intervient en rien dans l'équation de la réaction qui fournit l'énergie.



Remarque :

Si, dans la constitution d'une demi-pile, l'oxydant et le réducteur du couple sont tous les deux en solution (avec le couple $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} / Cr^{3+}_{(aq)}$ par exemple), alors on utilise pour le contact et la circulation des électrons une électrode inerte comme du graphite ou du platine.

III Fonctionnement d'une pile : polarité et sens de circulation des porteurs de charges ^{(2) et(3)} :

Cas de la pile Daniell :

Nous allons nous intéresser à la pile Daniell (pile Cu-Zn vue dans le TPχn°10) qui débite à partir du moment où les deux électrodes sont reliées (on ferme le circuit) : ici le circuit extérieur est constitué d'un ampèremètre et d'un conducteur ohmique de résistance.



1) Détermination de la polarité et équation des réactions aux électrodes :

a. Utilisation du critère d'évolution spontanée : Voir TP χ n°10 Expérience 1 et 2

➤ Sans préjuger du sens de la transformation, l'équation de la réaction mise en jeu s'écrit :

..... (*)

➤ Pour l'état initial de la pile constituée :

Le quotient de réaction dans l'état initial vaut : $Q_{r,i} = \dots = \dots$

➤ Pour l'état d'équilibre :

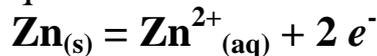
Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,eq} = \dots ; \text{ or } Q_{r,eq} = K \quad \text{et} \quad K = 10^{37}$$

➤ Puisque $Q_{r,i} \dots K$, l'application du critère d'évolution permet de conclure que le système évolue dans le sens de l'équation (*) :

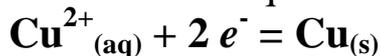
✓ Lorsque la pile débite, le système chimique est, la pile correspond à l'état

✓ Des électrons sont par l'électrode de Zinc selon la demi-équation électronique :



Les électrons de cette électrode donc le courant dans cette électrode il s'agit de la borne de la pile.

✓ Des électrons sont par la solution ionique d'ions cuivre II selon la demi-équation électronique :



Les électrons sur l'électrode de cuivre donc le courant de cette électrode il s'agit de la borne de la pile.

b. Expérimentalement :

En regardant l'indication de l'ampèremètre (signe de l'intensité), on en conclut le sens de circulation du courant donc des électrons dans le circuit, et ainsi la nature des demi-équations qui se produit dans chaque demi-pile.



b. Cas général :

- Prenons le cas de l'électrode où il y a réduction : $Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$
- Etablissons le tableau d'avancement de cette transformation entre $t = 0$ et $t = \Delta t$ correspondant à la pile usée :

Equation de la réaction		$a Ox_1 + n_1 e^- = b Red_1$			n : quantité d'électrons échangée
Etat	Avancement (mol)	Quantités de matière			
Initial ($t = 0$)	0	$n(Ox_1)_i$			0
Final ($t = \Delta t$)	x_1	$n(Ox_1)_i - ax_1 = 0$		bx_1	$n_1 x_1$

- On a alors la quantité de matière d'oxydant consommée : $n(Ox_1)_{cons} = a \times x_1 = a \times \frac{n}{n_1}$

Or $Q_{max} = I \times \Delta t = n \times \bar{F}$ d'où $n(Ox_1)_{cons} = \frac{a \times I \times \Delta t}{n_1 \times F}$

- On a aussi la quantité de matière de réducteur formée : $n(Red_1)_{form} = b \times x_1 = b \times \frac{n}{n_1}$

d'où $n(Red_1)_{form} = \frac{b \times I \times \Delta t}{n_1 \times F}$

- On peut faire le même raisonnement avec l'équation de la réaction à l'électrode où il y a oxydation.

Remarque :

Ce raisonnement n'est pas obligatoirement fait dans le cas où la pile atteint l'état de pile usée. On peut calculer les quantités de matières formées ou consommées après un temps Δt quelconque où la pile à débiter.

b. Cas général :

- Prenons le cas de l'électrode où il y a réduction : $Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$
- Etablissons le tableau d'avancement de cette transformation entre $t = 0$ et $t = \Delta t$ correspondant à la pile usée :

Equation de la réaction		$a Ox_1 + n_1 e^- = b Red_1$			n : quantité d'électrons échangée
Etat	Avancement (mol)	Quantités de matière			
Initial ($t = 0$)	0	$n(Ox_1)_i$			0
Final ($t = \Delta t$)	x_1	$n(Ox_1)_i - ax_1 = 0$		bx_1	$n_1 x_1$

- On a alors la quantité de matière d'oxydant consommée : $n(Ox_1)_{cons} = a \times x_1 = a \times \frac{n}{n_1}$

Or $Q_{max} = I \times \Delta t = n \times \bar{F}$ d'où $n(Ox_1)_{cons} = \frac{a \times I \times \Delta t}{n_1 \times F}$

- On a aussi la quantité de matière de réducteur formée : $n(Red_1)_{form} = b \times x_1 = b \times \frac{n}{n_1}$

d'où $n(Red_1)_{form} = \frac{b \times I \times \Delta t}{n_1 \times F}$

- On peut faire le même raisonnement avec l'équation de la réaction à l'électrode où il y a oxydation.

Remarque :

Ce raisonnement n'est pas obligatoirement fait dans le cas où la pile atteint l'état de pile usée. On peut calculer les quantités de matières formées ou consommées après un temps Δt quelconque où la pile à débiter.



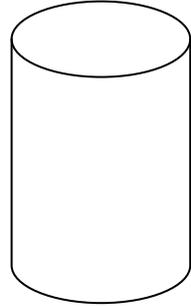
IV Exemples de piles usuelles :

A partir de l'act doc c'est pas sorcier : piles et batteries
De 5'10'' à 6'23'' ; de 7'42 à 12'45''

1) De quels métaux sont composées les électrodes des piles salines et alcalines (début du document) ?

.....
.....

2) Fred fabrique une pile de type alcaline dans le document : schématisez-la en sachant que l'électrolyte de cette pile est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (KOH).



3) Pourquoi cette pile est-elle qualifiée de pile alcaline ?

.....
.....

4) Quelle est la différence fondamentale entre les piles salines et alcalines ? Quelles sont leurs différences en vue de leur utilisation ?

.....
.....
.....
.....

5) Les couples qui interviennent dans la pile saline sont les suivants :et L'électrolyte est une solution gélifiée de chlorure d'ammonium (NH₄Cl). Ecrivez les demi-équations électroniques des réactions à chaque électrode, puis l'équation de la réaction globale :

.....
.....
.....

Représentez schématiquement la pile saline :

.....

6) Les couples qui interviennent dans la pile alcaline sont les suivants :et L'électrolyte est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (KOH).Ecrivez les demi-équations électroniques des réactions à chaque électrode, puis l'équation de la réaction globale :

.....
.....
.....

Représentez schématiquement la pile alcaline :

.....



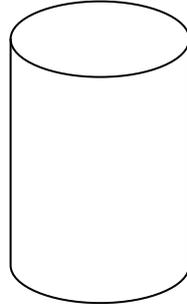
IV Exemples de piles usuelles :

A partir de l'act doc c'est pas sorcier : piles et batteries
De 5'10'' à 6'23'' ; de 7'42 à 12'45''

1) De quels métaux sont composées les électrodes des piles salines et alcalines (début du document) ?

.....
.....

2) Fred fabrique une pile de type alcaline dans le document : schématisez-la en sachant que l'électrolyte de cette pile est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (KOH).



3) Pourquoi cette pile est-elle qualifiée de pile alcaline ?

.....
.....

4) Quelle est la différence fondamentale entre les piles salines et alcalines ? Quelles sont leurs différences en vue de leur utilisation ?

.....
.....
.....

5) Les couples qui interviennent dans la pile saline sont les suivants :et L'électrolyte est une solution gélifiée de chlorure d'ammonium (NH₄Cl). Ecrivez les demi-équations électroniques des réactions à chaque électrode, puis l'équation de la réaction globale :

.....
.....

Représentez schématiquement la pile saline :

.....

6) Les couples qui interviennent dans la pile alcaline sont les suivants :et L'électrolyte est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (KOH).Ecrivez les demi-équations électroniques des réactions à chaque électrode, puis l'équation de la réaction globale :

.....
.....

Représentez schématiquement la pile alcaline :

.....