



Chapitre 10 : Les piles, dispositifs mettant en jeu des transformations spontanées permettant de récupérer de l'énergie

Pré requis :

- ✓ Réactions d'oxydoréduction pour des couples ions métalliques / métal

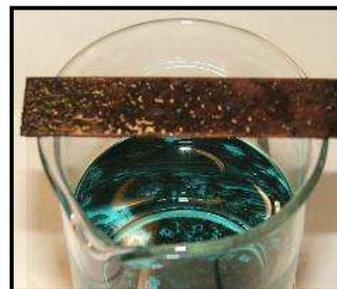
Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) Schématiser une pile (**voir TP χ n°10**).
- (2) Utiliser le critère d'évolution spontanée pour déterminer le sens de déplacement des porteurs de charges dans une pile (**voir TP χ n°10**).
- (3) Interpréter le fonctionnement d'une pile en disposant d'une information parmi les suivantes : sens de circulation du courant électrique, f.é.m., réactions aux électrodes, polarité des électrodes ou mouvement des porteurs de charges (**voir TP χ n°10**).
- (4) Écrire les réactions aux électrodes et relier les quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et à la durée de la transformation, dans une pile.

I Transfert spontané d'électrons :

1) Mise en évidence expérimentale :

- a. Expérience : Voir TP χ n°10 Expérience 1
+ lame de zinc plongée dans une solution de $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

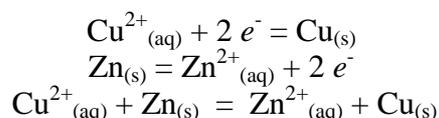


b. Observations :

- Expérience TP : la solution dans laquelle on a ajouté la poudre de cuivre et la poudre de zinc s'est décolorée.
- Expérience cours : un dépôt rougeâtre apparaît sur la lame de Zinc et on observe un précipité noir dans la solution.

c. Conclusion :

Il y a eu un transfert d'électrons direct entre les atomes de zinc de la lame et les ions cuivre II de la solution selon la réaction suivante :



2) Utilisation dans les piles :

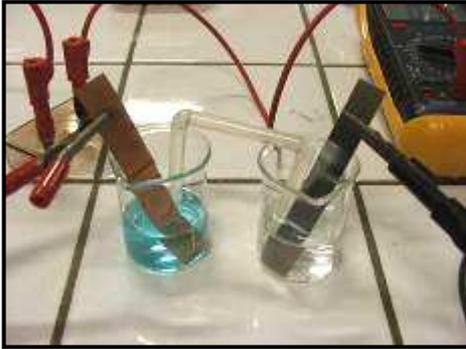
En utilisant un dispositif mettant en jeu la même réaction et en obligeant les électrons échangés à circuler dans un circuit, **on crée un courant électrique et on récupère de l'énergie** (tant que la réaction chimique a lieu) : **c'est le principe des piles électrochimiques.**

II Constitution d'une pile électrochimique : *Fiche élève*

1) Définition :

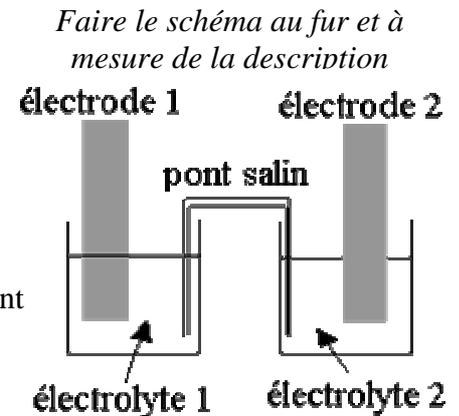
Une pile électrochimique est un **générateur** qui **transforme de l'énergie chimique** fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée **en énergie électrique**.

2) Exemple : la pile Daniell : Voir TP χ n°10 Expérience 2



3) Constitution d'une pile :

- Chaque pile électrochimique est **constituée de deux demi-piles**.
- Chaque demi-pile est constituée d'**une électrode** (en métal : M) et d'**un électrolyte** (solution d'ions métallique $M^{n+}_{(aq)}$).
- Elles font donc référence chacune à **un couple oxydo-réducteur** $M^{n+}_{(aq)}/M_{(s)}$.
- Une **jonction électrochimique** est réalisée à l'aide d'un **pont salin** (solution ionique gélifiée) : il permet d'**assurer la fermeture du circuit électrique et la neutralité 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)} :

Fiche élève

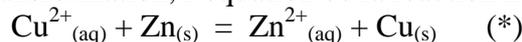
Cas de la pile Daniell :

Nous allons nous intéresser à la pile Daniell (pile Cu-Zn vue dans le TP χ n°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 Ω .

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 : $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$

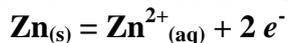
- Pour l'**état d'équilibre** :

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre s'écrit : $Q_{r,éq.} = \frac{[Zn^{2+}]_{éq.}}{[Cu^{2+}]_{éq.}}$; or $Q_{r,éq.} = K$ et $K = 10^{37}$

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

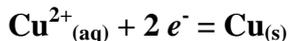


- ✓ Lorsque la **pile débite**, le **système chimique est hors équilibre**, la pile usée correspond à l'état d'équilibre.
- ✓ Des électrons sont cédés par l'électrode de Zinc selon la demi-équation électronique :



Les électrons sortent de cette électrode donc **le courant entre** dans cette électrode il s'agit de la **borne \ominus** de la pile.

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



Les électrons arrivent sur l'électrode de cuivre donc **le courant sort** de cette électrode il s'agit de la **borne \oplus** 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 de la demi équation qui se produit dans chaque demi-pile.

Fin fiche élève

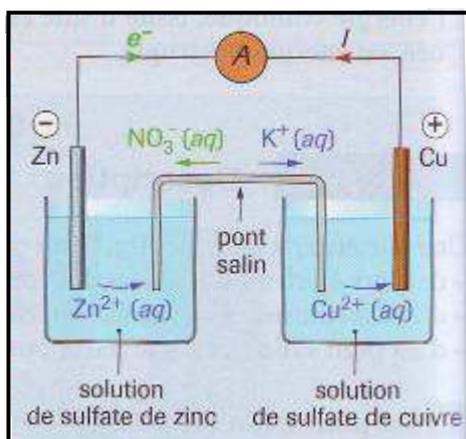
2) Mouvement des porteurs de charges :

Nous venons de voir le mouvement des porteurs de charges **dans le circuit électrique extérieur : les électrons. Mais dans les électrolytes, ce sont les ions** les porteurs de charges, ils conduisent le courant :

- La solution de sulfate de zinc **s'enrichit en ions zinc II**, alors pour **compenser cet excès de charge positive, des ions nitrate** du pont salin passent dans cette solution.
- Inversement, la solution de sulfate de cuivre II **s'appauvrit en ions cuivre II**, pour **compenser ce défaut de charge positive, des ions ammonium** du pont salin passent dans cette solution.

Cette **double migration** des ions du pont salin **assure le passage du courant** entre les deux demi-piles.

On peut effectuer le schéma suivant qui résume ce que nous venons de dire sur la polarité et la circulation des porteurs de charges :



3) Généralisation :

- Au pôle positif d'une pile, on a toujours la réaction : $\text{Ox}_1 + n e^{-} = \text{Red}_1$, c'est une réduction. L'électrode est alors appelée une cathode.
- Au pôle négatif d'une pile, on a toujours la réaction : $\text{Red}_2 = \text{Ox}_2 + n e^{-}$, c'est une oxydation. L'électrode est alors appelée une anode.



4) Schématisation d'une pile ⁽¹⁾:

Les électrodes sont mises aux deux extrémités du schéma, le pôle négatif à gauche, le pôle positif à droite. Les deux couples mis en jeu sont séparés par un double trait oblique :



➤ Exemple : La pile Daniell : $\ominus \text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)} \oplus$

➤ Remarque : si une demi-pile fait intervenir une électrode inerte, comme du platine par ex, on notera celle-ci comme suit :

Si elle représente le pôle négatif de la pile : $\ominus \text{Pt} / \text{Red} / \text{Ox} // \dots$

Si il s'agit du pôle positif de la pile : $\dots // \text{Ox} / \text{Red} / \text{Pt} \oplus$

Exercices n° 21 et 23 p 207/208

IV Grandeurs caractéristiques d'une pile :

1) Force électromotrice d'une pile :

a. Définition :

Lorsque la pile est en fonctionnement, elle se comporte en générateur électrique.

Ainsi elle répond à la loi d'ohm concernant les générateurs :

$$\boxed{U = E - r \times I}$$

U : tension aux bornes de la pile (V).

I : Intensité du courant dans le circuit contenant la pile (A).

E : f.é.m de la pile (V), positive par convention.

r : résistance interne de la pile (Ω).

b. Mesure :

Pour connaître la f.é.m d'une pile, il faut **mesurer sa tension à vide** ; c'est à dire lorsqu'elle ne débite pas. On réalise ceci en **branchant un voltmètre aux bornes de la pile**. On lit alors la **f.é.m (E)** de la pile.

En effet, la résistance interne d'un voltmètre est très grande et aucun courant ne circule à l'intérieur de celui-ci.

c. Polarité des électrodes de la pile :

Selon le signe de la f.é.m mesurée à l'aide du voltmètre (qui dépend du branchement), on déduit aisément la polarité des électrodes et ainsi la circulation des porteurs de charge et du courant dans le circuit extérieur.

d. De quoi dépend-t-elle ? (voir TP n°10)

La f.é.m est caractéristique d'une pile, siège d'une réaction chimique particulière :

- La f.é.m va donc dépendre des couples oxydoréducteur utilisés.
- Elle va également dépendre de la concentration des espèces mises en jeu.

2) Quantité maximale d'électricité débitée ou capacité en charge de la pile :

a. La pile usée :

Lorsque **l'état d'équilibre de la pile est atteint, la pile ne débite plus, elle est dite usée**. Mais avant cela, elle a fonctionné en fournissant un courant d'intensité I supposée constante.



b. Détermination de la capacité en charge d'une pile :

- Si une pile débite pendant un temps Δt avant d'être utilisée, alors elle a délivrée une quantité d'électricité correspondant à :

$$Q_{\max} = I \times \Delta t$$

Q_{\max} est appelée **capacité en charge de la pile considérée, exprimée en C ou A×s (ampère seconde)**

- Appelons n la quantité d'électrons échangés en mole (c'est à dire la quantité d'électrons fournis par le réducteur à l'oxydant pendant le fonctionnement) pendant le temps Δt , alors :

$$Q_{\max} = n \times N_A \times e$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire.

$$\left(\text{Rappel : } n = \frac{N}{N_A} \right)$$

Rq : le produit $N_A \times e$ est souvent noté \mathcal{F} et est appelé le Faraday. Il vaut : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

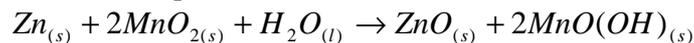
$$Q_{\max} = n \times \mathcal{F}$$

- Q_{\max} est reliée directement à la durée de vie d'une pile : plus Q_{\max} est élevée, plus la durée de vie de la pile en question sera grande. Mais attention, cette durée de vie dépend aussi de l'intensité du courant délivrée par la pile.

3) Relation entre $Q_{\max} = I \times \Delta t$ et les quantités de matières formées ou consommées ⁽⁴⁾ :

a. Exemple : Voir exercice résolu p 220 question 1

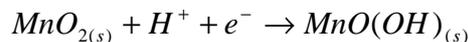
On considère une pile alcaline dont l'équation de la réaction de fonctionnement est la suivante :



La capacité en charge de la pile est de $2.9 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s}$.

Calculer les masses de zinc et de dioxyde de manganèse qui sont consommées lorsque cette pile se décharge complètement.

Ecrivons les deux demi-équations électroniques mises en jeu dans cette pile :



On peut alors écrire un bilan molaire :

Pour 2 moles d'électrons qui circulent, on a consommé une mole de zinc et deux moles de dioxyde de manganèse.

D'où $n(\text{Zn})_{\text{cons}} = \frac{n}{2}$ et $n(\text{MnO}_2)_{\text{cons}} = n$

$$\text{Or on sait que } Q_{\max} = n \times \mathcal{F} \text{ donc } n = \frac{Q_{\max}}{\mathcal{F}} = \frac{2.9 \times 10^4}{96500} = 0.30$$

Conclusion : $n(\text{Zn})_{\text{cons}} = 0.15 \text{ mol}$ et $n(\text{MnO}_2)_{\text{cons}} = 0.30 \text{ mol}$

b. Cas général : Fiche élève

- Prenons le cas de l'électrode où il y a réduction : $\text{Ox}_1 + n_1 \text{e}^- = \text{Red}_1$
- Etablissons le tableau d'avancement de cette transformation entre $t = 0$ et $t = \Delta t$ correspondant à la pile utilisée :

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 = Δt)	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 : $n(\text{Ox}_1)_{\text{cons}} = a \times x_1 = a \times \frac{n}{n_1}$

Or $Q_{\text{max}} = I \times \Delta t = n \times F$ d'où
$$n(\text{Ox}_1)_{\text{cons}} = \frac{a \times I \times \Delta t}{n_1 \times F}$$

➤ On a aussi la quantité de matière de réducteur formée : $n(\text{Red}_1)_{\text{form}} = b \times x_1 = b \times \frac{n}{n_1}$

d'où
$$n(\text{Red}_1)_{\text{form}} = \frac{b \times I \times \Delta t}{n_1 \times F}$$

➤ 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.

Exercices n° 15, 23 et 27 p 222/224

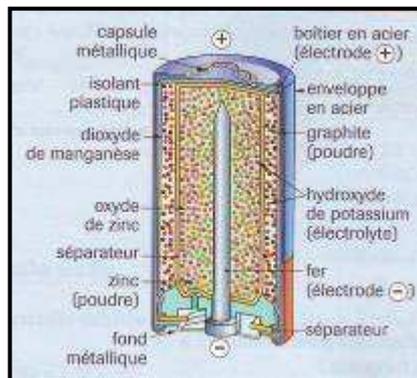
V Exemples de piles usuelles :

Fiche élève

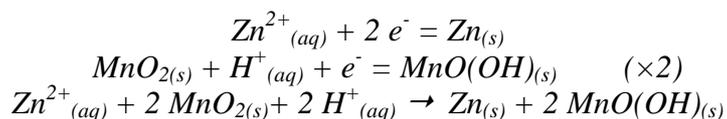
A partir de l'act doc c'est pas sorcier : piles et batteries

De 5'10'' à 6'23'' ; de 7'42 à 12'45''

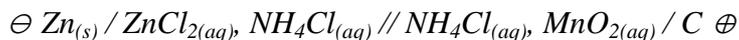
- 1) De quels métaux sont composés les électrodes des piles salines et alcalines (début du document) ?
L'électrode négative est à base de zinc, l'électrode positive est à base de dioxyde de manganèse.
- 2) Fred fabrique une pile de type alcaline dans le document : schématisez-la en sachant que l'électrolyte de cette pile est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium (KOH) :



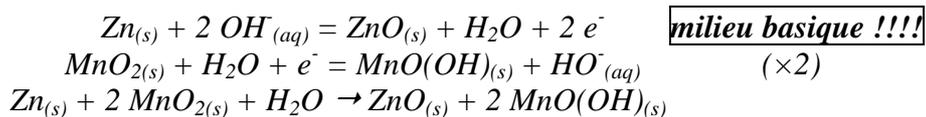
- 3) Pourquoi cette pile est-elle qualifiée de pile alcaline ?
Car son électrolyte est une solution gélifiée de KOH, solution très basique. Le synonyme d'une solution basique est une solution alcaline.
- 4) Quelle est la différence fondamentale entre les piles salines et alcalines ? Quelles sont leurs différences en vue de leur utilisation ?
La différence est leur électrolyte qui est différent : l'électrolyte utilisé dans la pile alcaline permet une circulation plus rapide des ions, donc des électrons dans le circuit extérieur. Elle fournit donc une intensité plus importante. Les piles alcalines ont également une durée de vie plus importante.
- 5) Les couples qui interviennent dans la pile saline sont les suivants : $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$ et $MnO_{2(s)} / MnO(OH)_{(s)}$. L'électrolyte est une solution gélifiée de chlorure d'ammonium (NH_4Cl). 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 : $\text{ZnO}_{(s)} / \text{Zn}_{(s)}$ et $\text{MnO}_{2(s)} / \text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$. 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 :



Pour des informations complémentaires : voir livre p 214 à 216