Chimie, Chapitre VIII
Terminale S

LES PILES

I – INTRODUCTION

1°) Transferts d'électrons

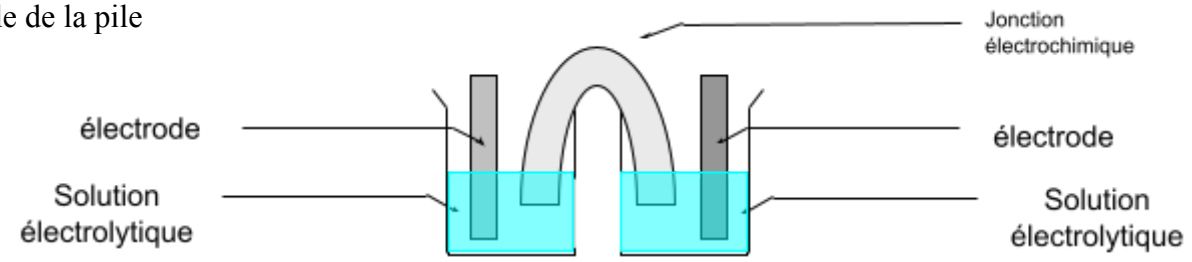
a) Transfert spontané direct d'électrons

b) Transferts spontanés indirects d'électrons

2°) Constitution d'une pile

a) Définition

Exemple de la pile



b) Demi-pile et électrode

Rq. : Lorsque le réducteur n'est pas sous forme solide mais mélangé à l'oxydant dans l'électrolyte, une électrode en matériau inerte chimiquement (*Ex. :* le graphite) mais conducteur de l'électricité est utilisée en remplacement.

c) Jonction électrochimique

II – LES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES MISES EN JEU DANS UNE PILE

- Si on relie les électrodes de la pile par un circuit électrique comprenant un ampèremètre et une résistance R en série, l'ampèremètre indique le passage d'un courant électrique. On dit que **la pile débite**. L'intensité du courant dépend de R et de la nature de la pile.
- Le circuit électrique métallique extérieur à la pile joue le rôle d'intermédiaire pour le transfert d'électrons du réactif réducteur présent dans une demi-pile vers le réactif oxydant dans l'autre demi-pile.
- Le sens du courant affiché par l'ampèremètre est l'opposé de celui de déplacement des électrons.

1°) Réactions aux électrodes

Dans chaque demi-pile, un processus d'oxydation ou de réduction a lieu sur l'électrode. Il est nommé réaction aux électrodes.

On dit qu'il y a oxydation anodique et réduction cathodique.

 Exemple : pile mettant en jeu les couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 :

$ox_1 + n_1e^- = red_1$ réduction cathodique

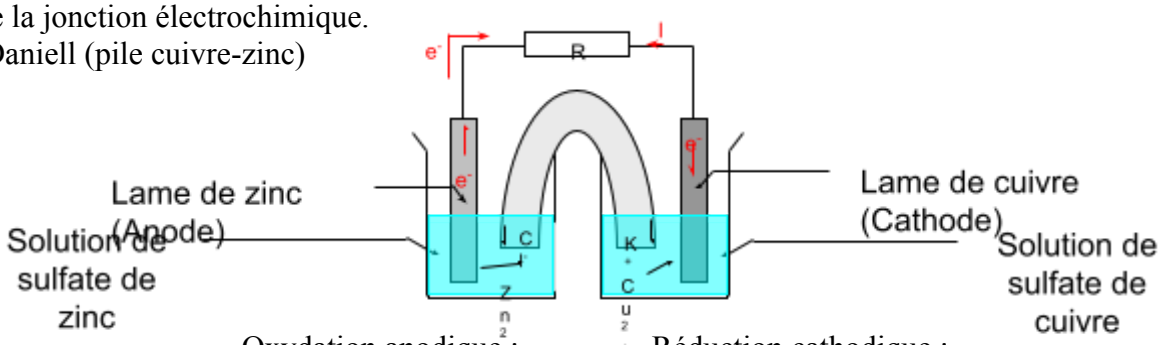
$red_2 = ox_2 + n_2e^-$ oxydation anodique

2°) Réaction de la pile

3°) Mouvement des porteurs de charges

Pour que la pile puisse fonctionner, il faut qu'il existe une chaîne continue de conducteurs, dans lesquels circulent des **porteurs de charges**.

La jonction électrochimique a un rôle en terme d'électroneutralité des solutions : les réactions aux électrodes modifient les concentrations des ions en solution. L'électroneutralité est rétablie par migration d'ions au sein de la jonction électrochimique.
Exemple : pile Daniell (pile cuivre-zinc)



Oxydation anodique : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Réduction cathodique : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

III - CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES D'UNE PILE

1°) La polarité

2°) Force électromotrice (f.é.m)

Si la résistance du circuit électrique reliant les électrodes est très grande, l'intensité du courant débité par la pile est négligeable.
La résistance d'un voltmètre est de l'ordre de 10 MΩ. Si on branche un voltmètre aux bornes de la pile, elle ne débite pas et le voltmètre mesure sa force électromotrice (fém).

La pile constitue une chaîne électrochimique naturellement dissymétrique. On dit qu'elle est **polarisée**.

3°) La capacité

*(cf. § **V- 3°)**)*

4°) La nomenclature

On peut symboliser une pile par la chaîne conductrice qui la constitue.

- Un trait oblique / symbolise l'interface entre l'électrode solide conductrice et la solution électrolytique dans une demi-pile ;
- deux traits obliques // symbolisent la jonction électrochimique entre les demi-piles.
- Le pôle + de la pile (cathode) est toujours placé à droite, et le pôle – (anode) à gauche.

 Exemple de la pile Daniell : (-) $Zn_{(s)}$ / $Zn^{2+}_{(aq)}$ // $Cu^{2+}_{(aq)}$ / $Cu_{(s)}$ (+)

IV – ETUDE D'UNE PILE EN FONCTIONNEMENT

1°) Application du critère d'évolution spontanée

a) Exemple : la pile cuivre – zinc : pile Daniell

La réduction cathodique a pour équation : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)}$

L'oxydation anodique a pour équation : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

La réaction d'oxydo-réduction a donc pour équation : $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 2{,}15.10^{37}$ à 25 °C

La constante de réaction est définie par : $$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}_{(aq)}]}{[Cu^{2+}_{(aq)}]}$$

Dans une pile, les concentrations initiales des ions réactifs sont **en général** égales, donc : $Q_{r,i} = 1$

Comme $\mathbf{Q_{r,i} < K}$ **alors la réaction évolue spontanément dans le sens direct.**

b) *Généralité*

2°) *Aspect énergétique*

L'autre partie de l'énergie libérée par la réaction est cédée au milieu extérieur par transfert thermique. C'est la raison pour laquelle une pile s'échauffe lors de son fonctionnement.

 Remarque : A l'inverse des piles, les accumulateurs sont susceptibles d'être rechargés une fois qu'ils ont délivré la majeure partie de leur énergie ; c'est ce qui fait leur intérêt.

3°) *Quantité d'électricité débitée*

a) *A une date t quelconque*

b) *A la date t=τ correspondant à la fin de vie de la pile*

4°) *Bilan de matière*

a) *Définition du faraday*

b) *Quantité d'électricité et nombre d'électrons échangés*

c) Quantité de matière d'espèce formée ou consommée

On considère un processus d'oxydation ou de réduction à une électrode, mettant en jeu un couple oxydant / réducteur (ox_1 / red_1), de demi-équation : $a\ ox_1 + n_1e^- = b\ red_1$
Si, par exemple, le couple ox_1 / red_1 participe à la réaction cathodique, l'équation associée s'écrira :

$$a\ ox_1 + n_1e^- \rightarrow b\ red_1$$

Le tableau descriptif de cette réaction d'électrode est particulier, car on ne peut définir une quantité de matière d'électrons à l'instant t. On ajoute une colonne $n(e^-)$ indiquant la quantité de matière d'électrons ayant participé à la réduction. L'avancement, noté x est relatif à cette réaction d'électrode et non pas à la réaction globale de la pile.

Réaction à la cathode		**$a\ ox_1$ + n_1e^- → $b\ red_1$**			
Etat de système	**Avancement**	**Quantités de matière**			**$n(e^-)$**
Etat initial	0	$n(ox_1)_i$	-	0	0
Instant t	x	$n(ox_1)_i - a.x$	-	b.x	$n_1.x$

Rq. : Les électrons ne peuvent être considérés comme un réactif puisqu'ils ne sont qu'échangés, et non consommés ou produits.

- D'après le tableau d'avancement, les quantités de matière d'oxydant consommé et de réducteur produit à la cathode à la date t sont respectivement définies par : $(n_{Ox_1})_{consom} = a\ .\ x$ et $(n_{Red_1})_{prod} = b\ .\ x$
- Or la quantité d'électrons échangés à la date t s'exprime par : $(n_{e^-})_{éch} = n_1\ .\ x$ soit $x = \dfrac{(n_{e^-})_{éch}}{n_1}$
- De plus, la quantité de matière d'électrons échangés à la date t dépend de l'intensité du courant : $(n_{e^-})_{éch} = \dfrac{Q}{F}$ soit $(n_{e^-})_{éch} = \dfrac{I.t}{F}$
- Donc les quantités de matière d'oxydant consommé et de réducteur produit à la cathode à la date t valent respectivement : $(n_{Ox_1})_{consom} = a.\dfrac{I.t}{n_1.F}$ et $(n_{Red_1})_{prod} = b.\dfrac{I.t}{n_1.F}$

5°) Quantité d'électricité maximale débitée

Pour cela, on dresse un nouveau tableau descriptif relatif à la réaction de pile qui est **totale**.
Supposons que, dans l'exemple précédent, ox_1 soit le réactif limitant. En déterminant x_{1max}, l'avancement maximal de la réaction cathodique, on peut en déduire la valeur de Q_{max}.

On a $n(ox_1)_i - a.x_{max} = 0$ soit $x_{max} = \frac{n(ox_1)_i}{a}$

La quantité de matière maximale d'électrons débités par la pile est :

$n(e^-)_{max} = n_1 . x_{max} = n_1 . \frac{n(ox_1)_i}{a}$ soit $\frac{Q_{max}}{F} = n_1 . \frac{n(ox_1)_i}{a}$ Donc $Q_{max} = F . n_1 . \frac{n(ox_1)_i}{a}$

La **durée de vie d'une pile** est une fonction croissante de Q_{max}. La quantité d'électricité maximale est donc une caractéristique de la pile qui intéresse particulièrement le consommateur. Selon les caractéristiques du circuit, l'intensité du courant sera plus ou moins grande. D'après la relation Q = I.t, la durée de la vie de la pile diminue lorsque l'intensité du courant augmente.

V- EXEMPLES DE PILES USUELLES

1°) Introduction

Il existe plusieurs types de générateurs électrochimiques selon leur devenir une fois déchargés :

- les piles sont inutilisables (saline, alcaline, lithium)
- les accumulateurs sont rechargeables électriquement,
- les piles à combustibles sont réapprovisionnées chimiquement.

2°) La pile de type Leclanché (ou pile saline)

a) Description de la pile saline

Les réactions chimiques utilisées pour réaliser des piles sont telles qu'à leurs bornes, la tension est souvent voisine de 1,5V(cas des piles bâtons). Les piles plates de 4,5V sont, constituées de trois piles de 1,5V en série ; la cathode de l'une est reliée par un fil à l'anode de la suivante. Il en est de même des piles de 9V, constituées de 6 piles de 1,5V.

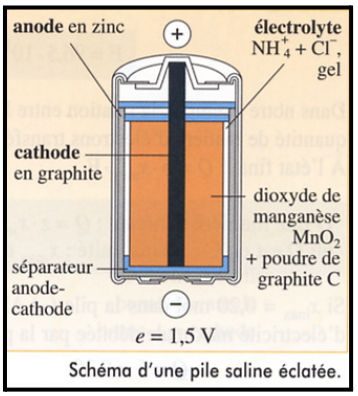


Schéma d'une pile saline éclatée.

b) Fonctionnement de la pile saline

1 - <u>Au pôle négatif de la pile (anode)</u>

Situé dans le compartiment anodique, le zinc va subir une oxydation ; constituant le pôle négatif, le zinc va perdre des électrons au profit du circuit extérieur : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

<u>*Rq :*</u> Le zinc jouant à la fois le rôle de conducteur électrique et de réactif, la carcasse de la pile se désagrège donc au fur et à mesure de son fonctionnement !

2 - <u>Au pôle positif de la pile (cathode)</u>

- Situé dans le compartiment cathodique, le dioxyde de manganèse va subir une réduction ; il va capter les électrons provenant de l'anode : $2\ MnO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn_2O_3,H_2O$ (Dioxyde de manganèse) (Trioxyde de manganèse hydraté)
- <u>*Rq :*</u> La poudre de carbone permet à la réaction d'avoir lieu dans tout le compartiment cathodique et non pas seulement au niveau de la surface séparant l'électrode de graphite et l'électrolyte.

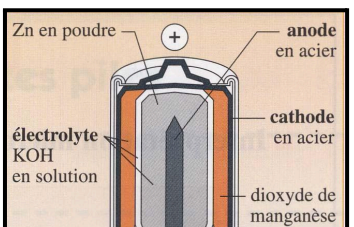
3 - <u>Bilan de la réaction d'oxydo-réduction</u>

- Oxydation anodique : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$
- Réduction cathodique : $2\ MnO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn_2O_3,H_2O$
- Equation-bilan : $Zn + 2\ MnO_2 + 2\ H^+ \rightarrow Mn_2O_3,H_2O + Zn^{2+}$

3°) La pile alcaline

a) Description de la pile alcaline

KOH constituant le pont électrolytique, la pile alcaline peut se symboliser par :



(-)Zn / $Zn(OH)_4^{2-}$ / $K^+ + HO^-$ / MnO(OH)/MnO_2 / Acier(+)

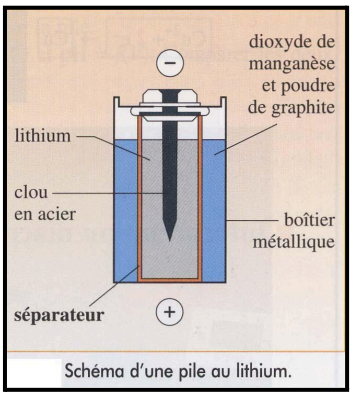
b) *Fonctionnement de la pile alcaline*

A l'anode $Zn + 4HO^- = Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$ oxydation

A la cathode $MnO_2 + H_2O + e^- = MnO(OH) + HO^-$ réduction

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O + 2\,HO^- = Zn(OH)_4^{2-} + 2\,MnO(OH)$$

4°) *Pile au lithium*



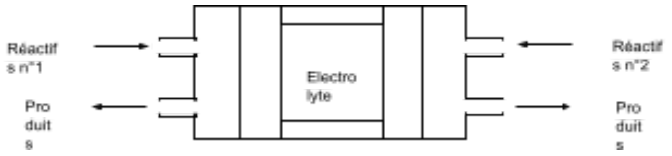
A l'anode $Li = Li^+ + e^-$ oxydation

A la cathode $MnO_2 + H_2O + e^- = MnO(OH) + OH^-$ réduction

$$Li + MnO_2 + H_2O = Li^+ + MnO(OH) + HO^-$$

5°) Les piles à combustible

a) Principe de fonctionnement des piles à combustible



Ce type de pile réalise une réaction d'oxydo-réduction particulière : une réaction de combustion :
- l'**oxydant** est appelé le **comburant** (souvent du dioxygène)
- le **réducteur** est appelé le **combustible**.

b) Exemple : la pile à combustible alcaline

1 - Constitution

- Le réactif anodique est du dihydrogène (Couple : H_2O / H_2)
- Le réactif cathodique est le dioxygène (Couple O_2 / OH^-)
- L'électrolyte est la potasse (KOH)

2 - Fonctionnement

- Oxydation anodique : $H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$
  soit $H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H^+ + 2\,OH^- + 2\,e^-$
  soit $H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O + 2\,e^-$
- Réduction cathodique : $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$
  $O_2 + 4\,H^+ + 4\,OH^- + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O + 4\,OH^-$
  $O_2 + 4\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O + 4\,OH^-$
  $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$
- Equation-bilan : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,H_2O_{(g)}$