

Cours S2 C.5 : Piles

Définitions

- **Anode** : électrode siège d'une oxydation, on parle d'oxydation Anodique (pile : pôle -).
- **Cathode** : électrode siège d'une réduction, on parle de réduction Cathodique (pile : pôle +).
- **Pont électrolytique** (symbolisé par « || ») : il permet le passage des ions entre deux demi-piles sans permettre le passage des électrons, il s'agit en pratique d'une paroi poreuse (verre frittée) ou d'un gel électrolytique (NH_4NO_3 ou KCl dans gel d'agar-agar) contenu dans un tube en verre en forme de U ou d'une solution ionique si les constituants des demi-piles ne sont pas solubles.
- **Pile** : réunion de deux demi-piles reliées par un pont électrolytique (générateur de courant).
- **Force électromotrice d'une pile** : f.e.m. = $e = V_D - V_G = E_D - E_G > 0$, où V_D et V_G représentent les potentiels électriques et E_D et E_G les potentiels d'oxydoréduction des deux demi-piles. Lorsque tous les constituants d'une pile sont dans leur état standard (il faut que l'activité de l'espèce chimique soit unitaire), on parle de force électromotrice standard qui caractérise la pile et que l'on note $e^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G > 0$ (réaction redox dans le sens spontané).

Fonctionnement d'une pile ; exemple de la pile Daniell

Description et représentation conventionnelle

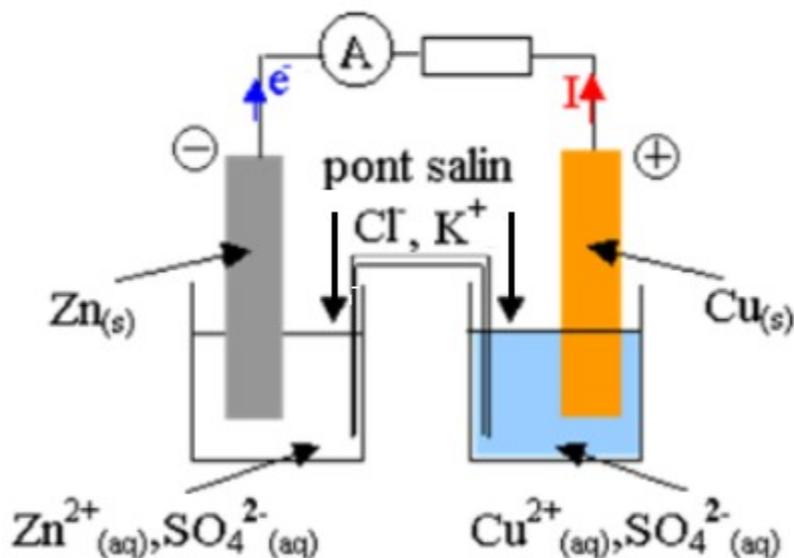
La réaction spontanée de la pile Daniell est la réaction de l'oxydant le plus fort $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, celui de potentiel le plus grand, avec le réducteur le plus fort, $\text{Zn}_{(\text{s})}$, celui de potentiel le plus petit :

$V_D(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) > V_G(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})})$ on peut le retrouver en comparant les E ou les E°

La représentation conventionnelle de cette pile en tant que générateur de courant est :

(pôle -) $\text{Zn}_{(\text{s})} | \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} || \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}, \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} | \text{Cu}_{(\text{s})}$ (pôle +)
(« | » = séparation entre 2 phases ; « || » = pont électrolytique)

Dans le circuit extérieur le courant (i) va du pôle (+) au pôle (-) et les électrons circulent dans le sens inverse ; c'est-à-dire qu'ils sortent de l'électrode de gauche et rentrent par l'électrode de droite.



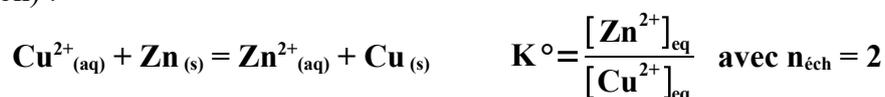
Conclusion :

– à gauche : oxydation anodique (pôle –) : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$;

– à droite : réduction cathodique (pôle +) : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$.

Détermination de l'équation de fonctionnement de la pile

Dans le cas présent, l'équation de fonctionnement de la pile Daniell est la somme des deux réactions aux électrodes de la pile, car le nombre d'électrons échangés est le même, on le note $n_{\text{éch}}$ et dans notre exemple, il est égal à 2 ; sinon il faut effectuer une combinaison linéaire de telle manière qu'il n'y ait pas accumulation d'électrons dans le circuit extérieur (cf. équilibrage des réactions d'oxydoréduction) :



N.B. : si la réaction est spontanée, on doit vérifier que $K^\circ > 1$; en pratique K° est même très grand.

Détermination de la force électromotrice de la pile

On a alors la force électromotrice de la pile Daniell :

f.e.m. = $e = E(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) - E(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$ qui est positive pour un générateur de courant.

Évolution de la force électromotrice et des potentiels d'électrode

La pile s'arrêtera de débiter du courant quand la force électromotrice (e) sera nulle ou quand l'un des réactifs viendra à disparaître totalement (uniquement si celui-ci n'est pas en solution).

Dans le premier cas, il faut que $E_D(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)})$ diminue $\Leftrightarrow [\text{Cu}^{2+}]$ diminue et que $E_G(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$ augmente $\Leftrightarrow [\text{Zn}^{2+}]$ augmente ; cela correspond bien à l'avancement de l'équation de fonctionnement de la pile qui consomme $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et produit $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$. En même temps que la réaction se produit, on observe alors une diminution de la f.e.m. e qui tend vers zéro.

Courant électrique débité (ou capacité d'une pile)

La quantité d'électricité qui traverse le circuit est donnée par la relation : $Q = n(e^-) \times e = \Delta n \times F$; avec $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ qui est la constante de Faraday c'est-à-dire la quantité de charge équivalente à une mole d'électron et $\Delta n = n_{\text{éch}} \times \xi =$ nombre de mole d'électrons circulant dans le circuit lors du fonctionnement de la pile pour un avancement de réaction de ξ mole.

Exemple pour la pile Daniell : $Q = 2 \times \xi \times F = I \times \Delta t$

Équilibre chimique de pile à l'issue de la réaction d'oxydoréduction

Lorsque la pile ne débite plus, on a atteint l'équilibre : $E_D(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) = E_G(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$ et la force électromotrice est nulle ($e = 0$) donc il n'y a plus d'évolution du système ; on dit qu'il y a unicité du potentiel à l'équilibre et tous les couples redox en solution ont le même potentiel.

Rupture d'équilibre chimique de pile

Si l'un des réactifs vient à disparaître avant que l'équilibre chimique soit atteint, la pile cesse de fonctionner, mais on ne vérifie pas : $E_D(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) = E_G(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)})$; on dit qu'il y a rupture d'équilibre et un des couples redox n'existe plus en solution. Dans le cas de la pile Daniell, cela peut être observé si $\text{Zn}_{(s)}$ est en défaut ; le couple $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}$ et son potentiel ne sont plus définis.