

## Les piles : générateurs électrochimiques

---

### Introduction :

Au cours de l'histoire, les chimistes ont cherché à mettre à profit les réactions chimiques spontanées en application directe à notre quotidien afin de l'améliorer. Par exemple, la **réaction de combustion (réaction d'oxydoréduction)** permet de se chauffer ou encore de se déplacer en voiture, les **réactions acido-basiques** et d'oxydoréductions permettent la synthèse de produits pharmaceutiques et de textiles (nylon). Mais il y a plus étonnant encore : la production d'un courant électrique. Ce phénomène est dû au déplacement d'électrons qui met en jeu deux réactions chimiques dans un même dispositif physique. On l'appelle la pile électrique.

Ce cours décrit, dans un premier temps, le dispositif général d'une pile et son fonctionnement. Ainsi, nous pourrions mieux étudier la pile Daniell dans une seconde partie. Pour finalement traiter, dans une dernière partie, les caractéristiques électriques des piles.

## 1 | Constitution et fonctionnement d'une pile

### a. Généralités

**L'électrochimie** est une discipline de la chimie qui étudie la relation entre la chimie et l'électricité. Elle s'intéresse aux réactions chimiques, qui dans certaines conditions, créent un mouvement d'électrons et donc un courant électrique.

→ La pile est un **générateur électrochimique**. Ce système permet de fournir de l'électricité à partir de réactions chimiques.



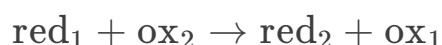
Définition

## Pile :

Une pile permet de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur (redox).



Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction entre l'**oxydant** d'un couple oxydant/réducteur (redox) et d'un **réducteur** d'un autre couple, avec transfert d'électrons. L'équation d'oxydoréduction est la suivante :



→ Aucun électron n'apparaît dans l'équation équilibrée, ils apparaissent seulement dans les demi-équations.

- Un **oxydant** est une espèce capable de **capter** un ou plusieurs électrons.
- Un **réducteur** est capable de **céder** un ou plusieurs électrons.



Le fonctionnement d'un générateur électrochimique se base sur le **transfert spontané et indirect d'électrons** (charges électriques) issus de deux réactions d'oxydoréduction se produisant dans deux compartiments séparés.

### b. Composition d'une pile

Une pile est constituée de deux compartiments appelés **demi-piles**. Dans ces deux compartiments se trouve une **solution électrolytique** différente (généralement une solution aqueuse) dans laquelle est plongée une plaque métallique conductrice que l'on nomme **électrode**.

Les deux compartiments contiennent chacun un couple oxydant/réducteur.

Les deux compartiments sont reliés par un **pont salin**.

## c. Fonctionnement d'une pile

Maintenant observons de plus près le rôle de chaque élément qui constitue la pile.

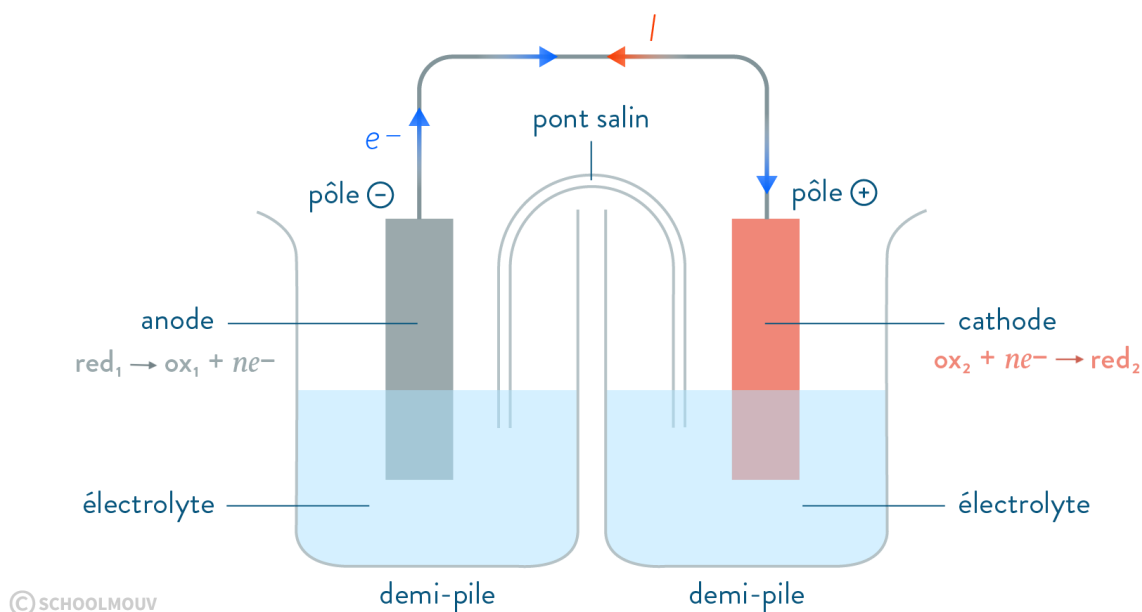
Une pile contient donc **deux électrodes** (anode et cathode) qui sont des plaques métalliques conductrices. Elles sont reliées au circuit électrique, par lesquelles entre ou sort le courant électrique. **L'électrolyte** est une solution aqueuse conductrice qui permet la circulation des **ions**.

→ Ainsi, lorsqu'il y a un transfert **indirect** d'électrons, les deux couples redox mis en jeu ne sont pas en contact direct et donc que le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire du circuit électrique extérieur.

À l'**anode** se déroule une réaction **d'oxydation** avec libération d'électrons. Dans une pile, c'est le pôle  $-$ .

Alors qu'à la **cathode** se déroule une réaction de **réduction** avec consommation d'électrons. Dans une pile, c'est le pôle  $+$ .

→ La réaction de fonctionnement de la pile se fait par transfert des électrons du pôle négatif au pôle positif.



© SCHOOLMOUV

Avec **I** le sens de circulation du courant et **e<sup>-</sup>** le sens de circulation des électrons.

 À retenir

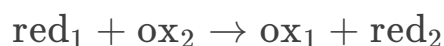
À l'**anode** (pôle  $-$ ) nous observons une **oxydation** :



À la **cathode** (pôle  $+$ ) nous observons une **réduction** :



**Équation de réaction du fonctionnement de la pile :**



→ Le nombre d'électron échangés  $n$  doit être le même, afin de faire réagir un oxydant avec un réducteur.

Le **pont salin** permet de relier les deux demi-piles et assure ainsi le mouvement des électrons mais assure surtout la **neutralité** électrique des solutions afin de permettre le passage des ions. Il ferme également le circuit.



À retenir

Pour désigner une pile, on spécifie les couples redox présents à chacun de ses pôles séparés par « // » pour représenter le pont salin :



Il faut retenir que dans une pile :

- les électrons sont **libérés** à l'électrode se situant au pôle **négatif**, il se produit alors une **oxydation** ;
- les électrons sont **captés** à l'électrode se situant au pôle **positif**, il se produit une **réduction**.

On rappelle que le **sens conventionnel du courant** est inversé par rapport au sens de circulation des électrons, ainsi dans une pile le courant circule du pôle  $+$  vers le pôle  $-$ , donc de la cathode à l'anode.



À retenir

Lorsque la pile ne débite pas de courant, on peut mesurer la valeur absolue de sa tension en branchant les bornes d'un voltmètre aux électrodes. On mesure ainsi la **tension à vide** de la pile, elle s'exprime en volt (V).

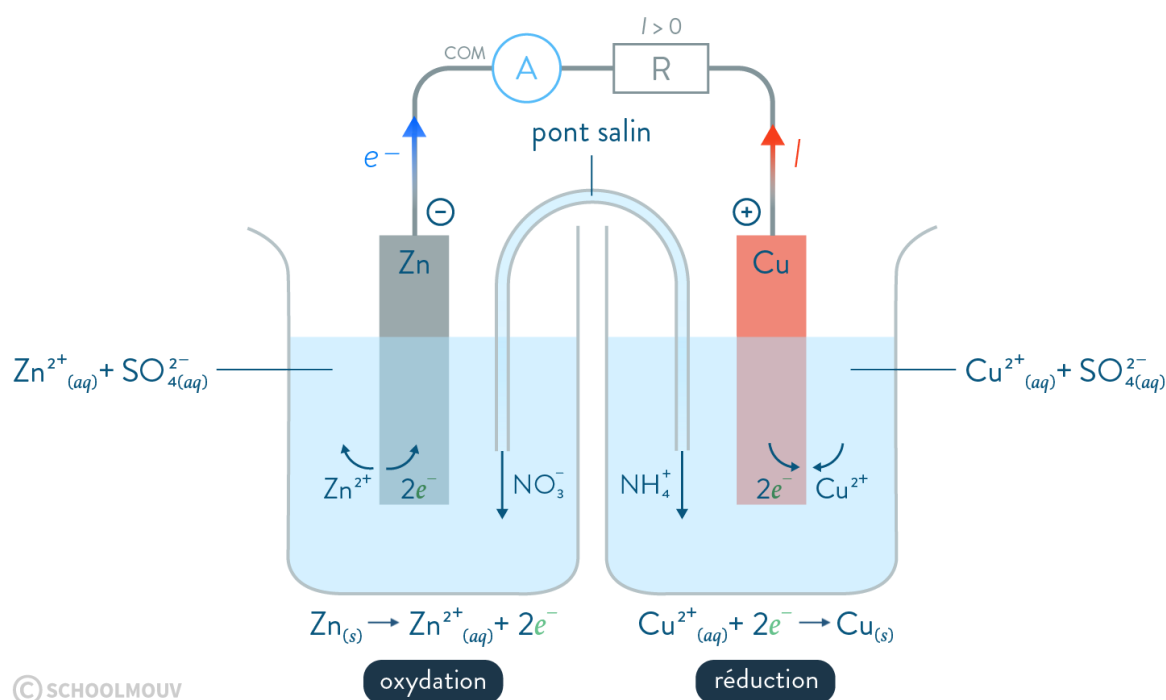
Après avoir fait la description générale d'une pile, prenons l'exemple de la **pile Daniell**, conçu en 1836 par John Daniell, pour schématiser et mieux comprendre son fonctionnement.

## 2 | La pile Daniell

La pile de Daniell est la pile électrochimique la plus utilisée. Elle est constituée de deux électrodes : une de zinc et une de cuivre. Elle se note :



Et se schématise comme telle :



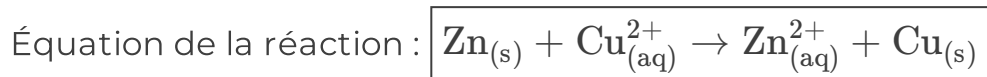
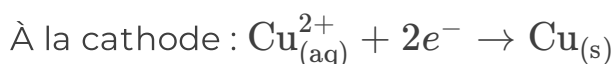
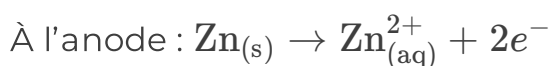
Avec  $I$  le sens de circulation du courant et  $e^-$  le sens de circulation des électrons.

## ● Fonctionnement de la pile Daniell

À l'**anode**, l'électrode de zinc subit une **oxydation**, elle cède **2** électrons pour donner les ions  $\text{Zn}^{2+}$ , solubles dans l'électrolyte. Les électrons vont ensuite traverser le fil électrique pour atteindre **la cathode** où ils réagiront avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  de l'électrolyte pour former du cuivre solide par **réduction**.

Pour assurer la neutralité des électrolytes, l'anion  $\text{NO}_3^-$  (ion chargé négativement) traverse le pont salin jusqu'à l'électrolyte de l'anode, tandis que le cation  $\text{NH}_4^+$  (ion chargé positivement) traverse le pont salin dans le sens inverse pour atteindre l'électrolyte qui s'appauvrit en charges positives.

→ L'équation de fonctionnement de la pile Daniell est une **réaction spontanée**.



Au fur et à mesure que la pile produit un courant électrique, l'électrode de zinc perd de la **masse** tandis que l'électrode de cuivre en gagne. Car le cuivre formé par réduction se dépose sur l'électrode, augmentant ainsi la quantité de cuivre présente et diminuant la quantité d'électrolyte ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

De même la **concentration** en ion  $\text{Zn}^{2+}$  augmente dans son électrolyte tandis que la concentration en ion  $\text{Cu}^{2+}$  diminue dans son électrolyte.

### 3 | Capacité d'une pile

Comme tout générateur électrique une pile a une durée de vie. C'est-à-dire qu'à un certain moment, elle n'est plus capable d'assurer le mouvement d'électrons nécessaire à l'alimentation du circuit électrique. Cependant, on considère qu'une pile émet pendant son fonctionnement et tout au long de sa durée de vie une **intensité  $I$  constante**, car la quantité et la vitesse du

courant électrique, liées au déplacement des électrons échangés, ne varient pas.



## Définition

### Capacité électrique :

La capacité électrique d'une pile est la charge électrique maximale  $Q_{\max}$  qu'elle débite tout au long de sa durée de vie (de sa décharge).

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

Avec :

- $I$  l'intensité constante de la pile en ampère (A) ;
- $\Delta t_{\max}$  la durée de fonctionnement maximal de la pile en seconde (s) ;
- $Q_{\max}$  la capacité de la pile en coulomb (C), en ampèreseconde (A s) ou en ampèreheure (A h), avec  $1 \text{ A h} = 3\,600 \text{ A s} = 3\,600 \text{ C}$ .

Les seules particules chargées qui circulent dans le circuit sont les électrons. Donc par équivalence, la capacité électrique est liée à la quantité d'électrons transférés, soit :

$$\begin{aligned} Q_{\max} &= n(e^-) \times N_A \times e \\ &= n(e^-) \times F \end{aligned}$$

Avec :

- $n(e^-)$  la quantité de matière d'électron en mole (mol) ;
- $N_A$  la constante d'Avogadro égale à  $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- $e$  la charge élémentaire égale à  $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;
- $F$  la constante de Faraday égale à  $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

→ Si l'un des réactifs (l'électrode ou l'ion dans l'électrolyte) est entièrement consommée on parlera de **l'usure** de la pile.

Une pile  $\ominus \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \oplus$  cesse de fonctionner lorsque ses 195 g d'électrode de zinc ont été consommés, avec une masse molaire de  $M = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit une quantité de matière égale à :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{195}{65} = 3 \text{ mol}$$

- **Calculez la capacité électrique  $Q_{\text{max}}$  de cette pile.**

À l'anode :  $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^-$  À la cathode :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

Équation bilan :  $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})}$

Si on analyse les deux demi-équations et l'équation bilan, il apparaît que lorsque  $n$  moles de zinc sont consommés alors  $2n$  moles d'électrons sont échangés.

$$\begin{aligned} Q_{\text{max}} &= n \times F \\ &= 2 \times 3 \times 96\,485 \\ &= 578\,910 \text{ C} \end{aligned}$$

## 4 | Oxydants et réducteurs usuels

- 1 L'eau de Javel ( $\text{NaClO}$ ) est un oxydant couramment employé pour désinfecter et blanchir.
- 3 Le dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) est oxydant couramment employé pour désinfecter.
- 4 L'acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) est un réducteur couramment utilisé en médecine contre le scorbut.
- 5 Le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) est aussi un réducteur est utilisé comme carburant dans les piles à combustibles.
- 6 Les métaux du bloc s (colonnes 1 et 2 du tableau périodique) sont des réducteurs. Ils vont naturellement céder 1 ou 2 électron(s) de leur dernière sous-



couche s pour obtenir la configuration électronique du gaz rare le plus proche (Na, K, Mg, Li, etc.).

Conclusion :

La pile, siège d'une réaction d'oxydoréduction, est un dispositif de transformation d'énergie chimique en énergie électrique. Son fonctionnement se base sur un transfert indirect et spontané d'électrons entre les deux demi-piles, car sans transfert d'électron la pile ne fonctionne pas.