

Séquence 8

Les piles électrochimiques

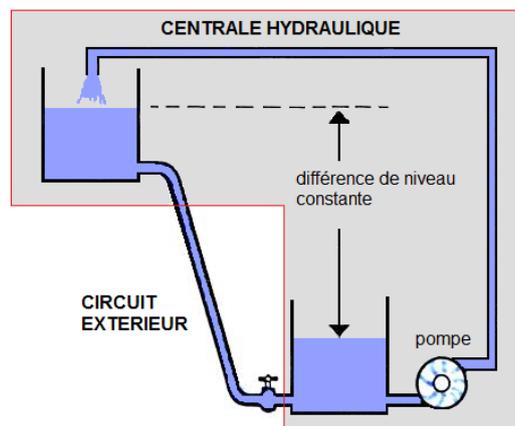
A. Petite parenthèse hydraulique....

▪ Soit deux réservoirs d'eau situés à deux altitudes différentes : le plus haut se déverse par un tuyau dans le second. Une pompe placée à la sortie du second réservoir remonte l'eau dans le réservoir supérieur.

↳ Il s'établit ainsi un **courant d'eau permanent**.

▪ On peut faire l'analogie entre un **circuit électrique** et un **circuit hydraulique** :

↳ **L'eau est remplacée par des électrons.**



Analogie 1

Dans la centrale hydraulique	Dans la « centrale électronique »
→ Pour que l'eau puisse circuler de façon permanente dans le circuit hydraulique, il faut une centrale hydraulique constituée de 2 réservoirs d'eau à des altitudes différentes .	→ Pour que les électrons puissent circuler de façon permanente dans le circuit électrique, il faut une centrale électrique (<i>pile, batterie</i>) constituée de 2 réservoirs d'électricité à des potentiels différents .
→ La différence d'altitude (que l'on appelle hauteur de chute) permet la circulation d'eau	→ La différence de potentiels (que l'on nomme tension électrique) permet la circulation des électrons.

Analogie 2

Dans la centrale hydraulique	Dans la « centrale électronique »
→ Le courant d'eau est caractérisé par son débit.	→ Le courant d'électrons est caractérisé par son intensité , qui correspond également à un débit.
→ Pour calculer le débit du courant d'eau (<i>qui s'exprime en m^3/s</i>), on détermine le volume d'eau qui s'écoule à travers une section S des tuyaux pendant une seconde	→ Pour calculer le débit du courant d'électrons , on détermine la quantité d'électricité qui s'écoule à travers une section S des fils pendant une seconde

Analogie 3

Dans la centrale hydraulique	Dans la « centrale électronique »
→ Le débit du courant d'eau sera plus ou moins important selon : - la <i>différence de niveau entre les deux réservoirs (hauteur de chute)</i> - la <i>dimension des tuyaux dans lesquels l'eau circule</i>	→ Le débit du courant d'électrons (donc l'intensité du courant électrique) sera plus ou moins importante selon : - la <i>différence de potentiels (donc de la tension) entre les deux électrodes de la pile</i> - de la <i>résistance des circuits dans lesquels les électrons circulent</i> .

Une différence tout de même...

Dans la centrale hydraulique	Dans la « centrale électronique »
→ Le courant d'eau circule naturellement dans le circuit extérieur à la centrale, du point le plus haut vers le point le plus bas.	→ Alors que les électrons sont comme des saumons remontant la rivière !! Ils circulent dans le circuit extérieur de la pile, du potentiel le plus bas (<i>pôle noté « - » de la pile</i>) vers le potentiel le plus haut (<i>pôle noté « + » de la pile</i>) !!

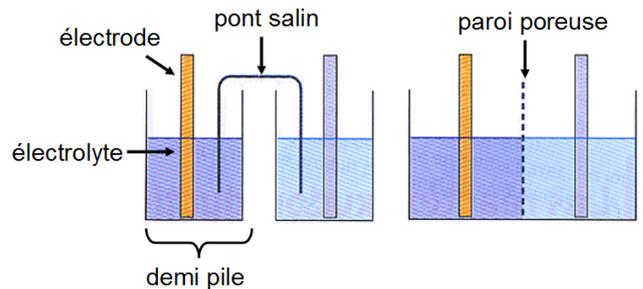
B. Les piles au laboratoire

B.1. Descriptif

▪ Une pile permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique ; l'énergie chimique mise en jeu provient d'une transformation chimique

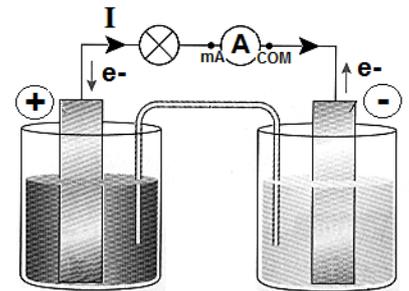
▪ Une pile est constituée de deux compartiments (**les demi-piles**).

- Chaque demi-pile comporte **une électrode** en métal, plongeant dans une substance conductrice qui contient des ions (**un électrolyte**).
- Les deux compartiments sont reliés par **une jonction** assurant le passage des ions. La jonction entre demi-piles peut être réalisée par l'intermédiaire d'un **pont salin**, constitué d'un tube rempli d'une solution gélifiée contenant des ions susceptibles de se déplacer, ou par **une paroi poreuse** permettant le passage des ions de l'électrolyte.



B.2. Un transfert spontané d'électrons

▪ La surface des électrodes est le siège de la transformation chimique mettant en jeu un transfert d'électrons



▶ ▶ **Les électrons sortent de l'électrode négative, se déplacent dans le circuit, pour parvenir ensuite à l'électrode positive.**

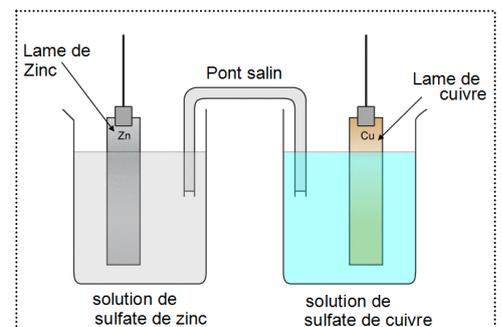
▶ ▶ **Au pôle négatif (= anode), des électrons sont produits au cours d'une réaction d'oxydation**

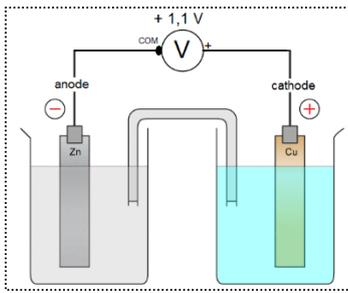
▶ ▶ **Au pôle positif (= cathode), les électrons sont consommés au cours d'une réaction de réduction**

B.3. La pile Daniell

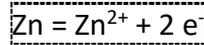
▪ La pile Daniell (ou pile cuivre-zinc) est constituée de deux demi-piles : l'une formée d'une plaque de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre, et l'autre d'une plaque de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin rempli d'une solution de chlorure de potassium (K^+ , Cl^-).

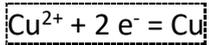




- En positionnant un voltmètre aux bornes de la pile, on détermine sa polarité :
 - la plaque de cuivre constitue le pôle positif de la pile (=cathode)
 - la plaque de zinc constitue le pôle négatif de la pile (=anode)
- Lorsque la pile débite dans un circuit extérieur, les électrons sortent de l'électrode de zinc

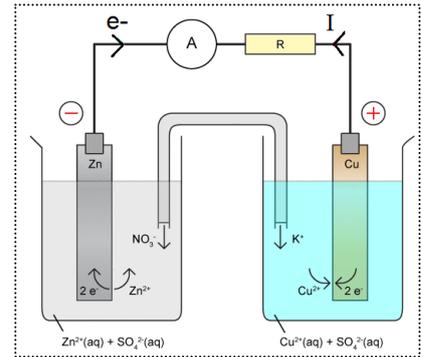


Les électrons circulent dans le circuit et entrent dans l'électrode de cuivre



▪ **Au cours du fonctionnement de la pile** on a donc la réaction d'oxydoréduction : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

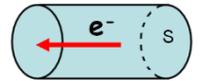
- ↳ L'électrode de zinc se désagrège
- ↳ La concentration des ions Cu^{2+} diminue
- ↳ La concentration des ions Zn^{2+} augmente
- ↳ Un dépôt de cuivre se forme sur l'électrode de cuivre



B.4. Intensité du courant débité par la pile

Rappel		
Charge élémentaire	Charge d'un électron	Nombre d'Avogadro
$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$q_{e^-} = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

▪ Un courant électrique dans un conducteur métallique est dû à un déplacement d'électrons



▶ ▶ Pendant une durée Δt , N électrons traversent une section S d'un conducteur métallique

La quantité d'électricité Q ayant traversée la section S est : $Q = N \times e$

▪ On peut calculer le nombre d'électrons à partir du nombre de moles « n » et du nombre d'Avogadro « N_a » : $N = n_{e^-} \times N_a$

↳ On a donc $Q = N \times e = n_{e^-} \times N_a \times e$

▪ Le produit « $N_a \times e$ » est appelé « constante de Faraday » : $F = 9,6 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

↳ On a donc la relation : $Q = N \times e = n_{e^-} \times N_a \times e = n_{e^-} \times F$

▶ ▶ L'intensité I du courant électrique est définie par : $I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n_{e^-} \times F}{\Delta t}$

Avec : I : intensité du courant (en A)

Δt : durée (en s)

n_{e^-} : quantité d'électrons (en mol) traversant le conducteur

$F = 9,6 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. Les potentiels d'électrodes

C.1. La force électromotrice ou f.e.m. d'une pile

▪ Chaque demi-pile est caractérisée par un **potentiel électrique** (en V), le potentiel du pôle positif (cathode) étant supérieur au potentiel du pôle négatif (anode).

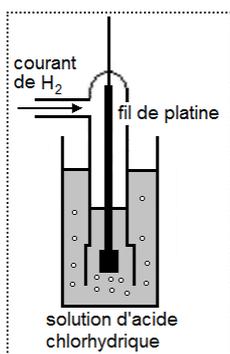
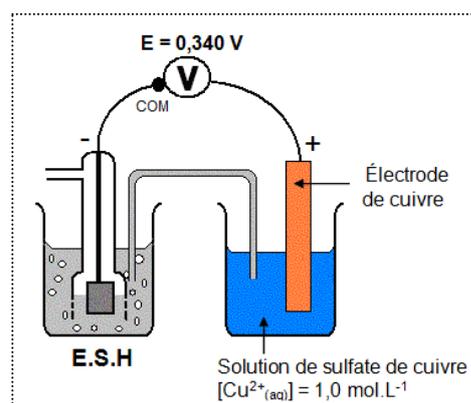
▶ ▶ On ne peut pas mesurer les potentiels des électrodes ; on peut simplement mesurer la différence de ces potentiels à l'aide d'un voltmètre placé aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas de courant.

Cette différence de potentiels est appelée « f.e.m », force électromotrice.

C.2. Les potentiels standards

▪ Réalisons la pile suivante :

↳ La demi pile de droite est constituée d'une plaque de cuivre (pôle + de la pile) trempant dans une solution de sulfate de cuivre. Cette demi-pile met en jeu le couple Cu^{2+}/Cu



↳ La demi-pile de gauche est particulière : elle est constituée d'un fil de platine (pôle - de la pile) trempant dans une solution d'acide chlorhydrique; un courant de dihydrogène H_2 arrive au contact avec le fil de platine.

Cette demi-pile mettant en jeu le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est appelée « **électrode standard à hydrogène** » et notée **E.S.H.**

▶ ▶ On dit que l'on travaille dans les conditions standards lorsque :

- Les concentrations des ions valent $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

- La température est de 25°C .

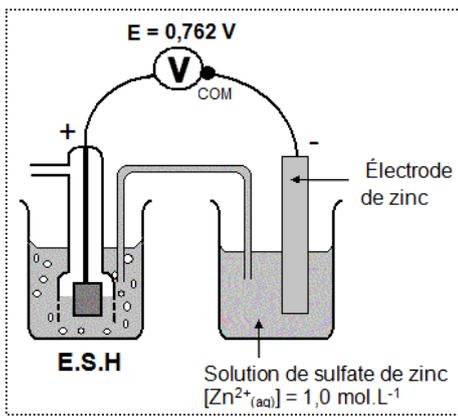
- La pression du gaz H_2 dans l'E.S.H. est de 1 atm (=1013 hPa, pression atmosphérique moyenne).

▶ ▶ Dans ces conditions, les potentiels d'électrodes sont notés E^0

↳ A l'aide du voltmètre on mesure la f.e.m de la pile : $E = E^+ - E^- = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{ESH}) = 0,340 \text{ V}$

▶ ▶ Par convention, on pose : $E^0(\text{ESH}) = 0 \text{ V}$

↳ On a donc : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,340 \text{ V}$



Exemple: De même, réalisons la pile suivante

↳ La demi-pile de gauche est l'E.S.H.

↳ La demi pile de droite est constituée d'une plaque de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc telle que $[Zn^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Cette demi-pile met en jeu le couple Zn^{2+}/Zn

A l'aide du voltmètre on mesure la f.e.m de la pile :

$$E = E^+ - E^- = E^0(ESH) - E^0(Zn^{2+}/Zn) = 0,762 \text{ V}$$

Comme $E^0(ESH) = 0 \text{ V}$

$$0 - E^0(Zn^{2+}/Zn) = 0,762 \text{ V}$$

On a donc : $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,762 \text{ V}$

- On peut de même réaliser de nombreuses piles afin de déterminer les potentiels standards des couples oxydant/réducteur

C.3. La relation de Nernst

- Les potentiels d'électrode (donc la f.e.m de la pile) varient suivant la concentration des électrolytes.

► ► Pour déterminer les potentiels d'électrodes dans d'autres conditions que les conditions standards, (donc lorsque les concentrations des ions ne sont pas égales à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), on utilise la relation de Nernst.

Si la demi-équation du couple est : $a \text{ Ox} + n e^- = b \text{ Red}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- Si la forme réduite est métallique, on note $[\text{Red}] = 1$ $\hookrightarrow E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \log[\text{Ox}]^a$

Exemple:

→ Pour le couple Cu^{2+}/Cu : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,340 + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}]$$

→ Pour le couple Al^{3+}/Al : $\text{Al}^{3+} + 3 e^- = \text{Al}$

$$E(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = E^0(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) + \frac{0,059}{3} \times \log[\text{Al}^{3+}]$$

$$E(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 + \frac{0,059}{3} \times \log[\text{Al}^{3+}]$$

→ Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Couples OX/RED	Potentiel normal (V)
Pouvoir oxydant croissant ↑	
Au ³⁺ / Au	1,50
Pt ²⁺ / Pt	1,00
Hg ²⁺ / Hg	0,85
Ag ⁺ / Ag	0,80
Cu ²⁺ / Cu	0,34
H ⁺ / H ₂	0
Pb ²⁺ / Pb	- 0,13
Sn ²⁺ / Sn	- 0,14
Ni ²⁺ / Ni	- 0,23
Fe ²⁺ / Fe	- 0,44
Zn ²⁺ / Zn	- 0,76
Al ³⁺ / Al	- 1,66
Mg ²⁺ / Mg	- 2,37
Na ⁺ / Na	- 2,71
Li ⁺ / Li	- 3,04
↓ Pouvoir réducteur croissant	

D. Evolution de la réaction d'oxydoréduction

D.1. Sens d'évolution de la réaction

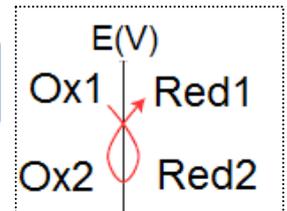
↳ Comment peut-on prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction ??

(a) Utilisation des potentiels des couples

▪ Les potentiels des couples permettent de déterminer la réaction spontanée donc le sens de circulation des électrons

▶ ▶ La réaction spontanée a lieu dans une pile entre l'oxydant du couple de plus fort potentiel et le réducteur du couple de plus faible potentiel

▪ On résume parfois cette loi par le schéma ci-contre ; et cette loi est communément appelée « règle du gamma »

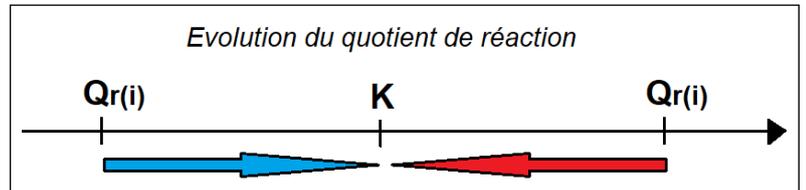


Remarque :

Lorsque l'on cherche le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction, on peut appliquer la règle du gamma avec l'échelle des potentiels standards si la différence des potentiels des couples est supérieure à 0,24 V. Si cette différence est inférieure à 0,24 V, il faut éviter d'utiliser les potentiels standards : il faut calculer les potentiels des électrodes avec la relation de Nernst en tenant compte des concentrations des électrolytes de façon à déterminer l'oxydant le plus fort (dans le couple au plus haut potentiel) et le réducteur le plus fort (dans le couple au plus faible potentiel)

(b) Utilisation du quotient de réaction

▪ Lors d'une transformation chimique spontanée, le système évolue vers un état d'équilibre.



Le quotient de la réaction varie de $Q_{r(i)}$ à $Q_{r(eq)} = K$

- Si $Q_{r(i)} < K$: le système chimique évolue dans le sens direct de l'équation

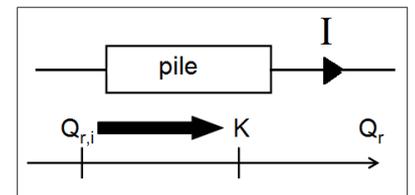
- Si $Q_{r(i)} > K$: le système chimique évolue dans le sens indirect de l'équation

- Si $Q_{r(i)} = K$: le système chimique n'évolue plus (au niveau macroscopique) ; il a atteint son état d'équilibre

D.2. La pile usée : système à l'équilibre

▪ Une pile est un système chimique hors équilibre.

Lorsqu'elle fonctionne, elle évolue spontanément vers l'état d'équilibre et la valeur de son quotient tend vers celle de sa constante d'équilibre.



▶ ▶ Une pile usée est une pile dont le quotient de réaction s'approche de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile.

↳ Lorsque $Q = K$, il n'y a plus de réaction.

↳ La f.e.m de la pile devient nulle.

D.3. Détermination de la constante d'équilibre

▪ Quand la différence de potentiel entre les deux couples OX/RED d'une pile est nulle, il n'y a plus d'échange d'électrons : alors le système est à l'équilibre et ceci permet de calculer sa constante d'équilibre

↳ Reprenons le cas de la pile Daniell : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

→ **Constante d'équilibre** : $K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$

→ **Force électromotrice de la pile** : $E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$

Pour le couple Cu^{2+}/Cu : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$	Pour le couple Zn^{2+}/Zn : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$
$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}]$	$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Zn}^{2+}]$
$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,340 + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}]$	$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,762 + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Zn}^{2+}]$

→ **A l'équilibre** : Lorsque le système est à l'équilibre, il n'y a plus d'échange d'électrons entre les 2 couples

$$E = 0 \Rightarrow E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

$$0,340 + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}] = -0,762 + \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Zn}^{2+}]$$

$$0,340 + 0,762 = \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Zn}^{2+}] - \frac{0,059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$1,102 = \frac{0,059}{2} \times (\log[\text{Zn}^{2+}] - \log[\text{Cu}^{2+}])$$

$$\frac{1,102 \times 2}{0,059} = \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$37,4 = \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \text{ or } K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$37,4 = \log K \rightarrow K = 10^{37,4} = 2,5 \cdot 10^{37}$$