

Fiche de cours Piles

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 TRANSFERT DIRECT OU INDIRECT D'ÉLECTRONS

Définition. Une réaction d'**oxydoréduction** est un transfert d'électrons d'un **réducteur** (qui les cède, il est oxydé) vers un **oxydant** (qui les capte, il est réduit). Chaque couple Ox/Red est décrit par la demi-équation électronique $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$.

Définition. Si l'oxydant et le réducteur sont **en contact**, le transfert est **direct** : l'énergie libérée l'est sous forme *thermique* (le mélange s'échauffe). S'ils sont **séparés** dans deux compartiments reliés par un circuit extérieur, le transfert est **indirect** : les électrons circulent dans le circuit et le dispositif, appelé **pile**, fournit de l'énergie *électrique*.

2 CONSTITUTION ET FONCTIONNEMENT D'UNE PILE

Définition. Une pile est formée de deux **demi-piles** — une électrode métallique plongée dans une solution électrolytique — reliées par un **pont salin**, qui ferme le circuit et assure la *neutralité électrique* des solutions en laissant migrer les ions.

Définition. L'**anode** est le siège de l'**oxydation** : c'est le **pôle -**. La **cathode** est le siège de la **réduction** : c'est le **pôle +**. La **tension à vide** est la tension entre les pôles lorsque la pile ne débite pas.

Propriété — sens de circulation. Dans le circuit extérieur, le courant *sort* de la pile par le pôle + ; les électrons circulent en sens *inverse*, du pôle - vers le pôle +. Dans les solutions et le pont salin, la charge est transportée par les **ions** : les cations se déplacent dans le sens du courant, les anions en sens inverse.

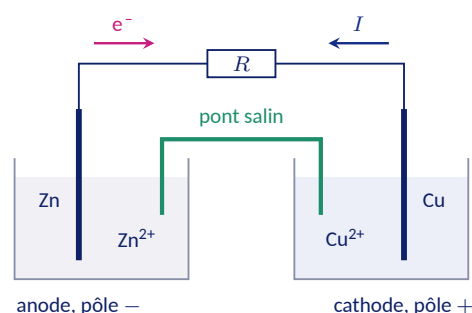


Figure 1 — Pile Daniell. Le zinc s'oxyde (pôle -), les ions cuivre(II) se réduisent (pôle +) ; les électrons vont du zinc au cuivre dans le circuit extérieur, ici fermé sur un conducteur ohmique R .

3 ÉQUATION DE FONCTIONNEMENT

Méthode — écrire l'équation de fonctionnement. identifier les deux couples ; écrire la demi-équation de l'anode dans le sens de l'oxydation et celle de la cathode dans le sens de la réduction ; multiplier chacune pour *égaliser le nombre d'électrons* ; additionner : les électrons se simplifient et ne figurent pas dans l'équation.

Propriété. Le sens de fonctionnement est celui qu'impose le **critère d'évolution spontanée** : pour l'équation écrite, si $Q_{r,i} < K$ le système évolue dans le sens *direct*, ce qui fixe quelle électrode est l'anode, donc la **polarité** de la pile. Réciproquement, la polarité mesurée au voltmètre permet de retrouver le sens de l'équation.

4 QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ, CAPACITÉ ET USURE

■ FORMULAIRE — Relier la durée, l'intensité et les quantités de matière

- **Quantité d'électricité** débitée : $Q = I \Delta t = n(\text{e}^-) \times F$, avec Q en C, I en A, Δt en s et la constante de Faraday $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Les quantités d'électrons et de matière sont liées par les *nombre stœchiométriques* des demi-équations : pour $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$, $n(\text{e}^-) = 2n(\text{Zn})$ consommé.
- **Capacité** d'une pile : quantité d'électricité totale qu'elle peut faire circuler, souvent en A·h (1 A·h = 3 600 C). Elle est fixée par le **réactif limitant**, dont la disparition *use* la pile.

■ DONNÉES — Oxydants et réducteurs de la vie courante

Oxydants : dioxygène O_2 , dichlore Cl_2 , ion hypochlorite ClO^- de l'eau de Javel. • Réducteurs : acide ascorbique (vitamine C, antioxydant), métaux du bloc s (lithium, sodium, magnésium), très réducteurs, employés dans les piles et accumulateurs à forte capacité massique.

5 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

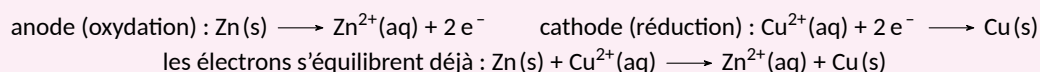
► SAVOIR-FAIRE

- Distinguer transfert direct et transfert indirect d'électrons ; expliquer le rôle du pont salin.
- Identifier anode, cathode et polarité ; donner le sens du courant, des électrons et des ions.
- Écrire les réactions aux électrodes puis l'équation de fonctionnement ; schématiser une pile à partir de sa polarité ou du critère d'évolution.
- Relier durée, intensité et quantités de matière par $Q = I \Delta t = n(e^-) F$.
- Calculer une capacité, une durée de fonctionnement, une variation de masse d'électrode.
- Reconnaître les oxydants et réducteurs usuels et justifier l'usure d'une pile.

6 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — équation de fonctionnement

Couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu ; le zinc est le pôle $-$, le cuivre le pôle $+$.



★ EXEMPLE — trouver la polarité avec le critère d'évolution

Pour $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$, $K = 2 \times 10^{37}$ à 25°C . Avec $[\text{Zn}^{2+}]_i = [\text{Cu}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1$, très inférieur à K : le système évolue dans le sens direct, le zinc est oxydé. L'électrode de zinc est donc l'anode, c'est le pôle $-$.

★ EXEMPLE — variation de masse d'une électrode

La pile précédente débite $I = 50 \text{ mA}$ pendant $\Delta t = 2,0 \text{ h} = 7,2 \times 10^3 \text{ s}$. Alors $Q = I \Delta t = 3,6 \times 10^2 \text{ C}$, donc $n(e^-) = Q/F = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et $n(\text{Zn}) = n(e^-)/2 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$: l'électrode de zinc perd $m = n M(\text{Zn}) = 0,12 \text{ g}$ ($M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il se dépose la même quantité de matière de cuivre, soit $n M(\text{Cu}) = 0,12 \text{ g}$ ($M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: masses voisines, mais pas égales).

★ EXEMPLE — capacité d'une pile

Une pile contient $m = 4,3 \text{ g}$ de zinc, réactif limitant : $n(\text{Zn}) = 6,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$, donc $n(e^-) = 2 n(\text{Zn}) = 0,13 \text{ mol}$ et $Q = n(e^-) F = 1,3 \times 10^4 \text{ C}$, soit une capacité de $3,5 \text{ A}\cdot\text{h}$ (Q , non arrondie, divisée par 3600 C). Si l'appareil alimenté consomme $I = 80 \text{ mA} = 0,080 \text{ A}$, elle tient $\Delta t = Q/I = 1,6 \times 10^5 \text{ s}$, soit 44 h .

✗ PIÈGES

- Confondre le sens du courant et celui des électrons : ils sont *opposés* dans le circuit extérieur.
- Croire que l'anode est toujours le pôle $+$: dans une *pile*, l'anode (oxydation) est le pôle $-$.
- Laisser les électrons dans l'équation de fonctionnement : ils n'apparaissent que dans les demi-équations.
- Oublier le facteur stœchiométrique entre $n(e^-)$ et la quantité de métal consommé.
- Utiliser Δt en heures dans $Q = I \Delta t$: le résultat est en coulombs seulement si Δt est en secondes.