

Chimie – Chapitre 7 : Évolution spontanée d'un système chimique (suite)

III – La pile électrochimique : Exemple de transformation spontanée pour la réaction d'oxydo-réduction

1 – Réaction d'oxydoréduction

Voir cours 1ère : Les réactions d'oxydoréduction

Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction au cours de laquelle **un ou des électrons sont échangés** entre un oxydant et un réducteur appartenant à deux couples oxydant/réducteur différents.

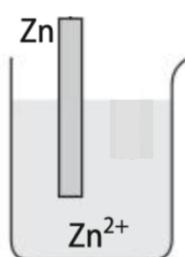
- Si l'oxydant est le réducteur qui participent à la réaction d'oxydoréduction sont **mélangés en solution**, le **transfert d'électrons s'effectue directement** lors d'un contact entre les réactifs dans la solution.
- Si l'oxydant est le réducteur qui participent à la réaction d'oxydoréduction sont **placés dans des compartiments séparés (demi-piles)**, le **transfert d'électrons ne peut s'effectuer** que par l'intermédiaire d'un **circuit électrique extérieur**.
⇒ On va alors pouvoir utiliser le transfert d'électrons : on aura fabriqué une pile.

2 – Composition d'une pile électrochimique

- Une **pile électrochimique** est constituée de deux **demi-piles** reliées par un **pont salin** (ou une paroi poreuse).
- Chaque **demi-pile** est constituée d'une **électrode** (un solide métallique) et d'un **électrolyte** (une solution contenant des ions). Elle doit contenir l'oxydant et le réducteur d'un même couple. Il en existe de deux sortes :

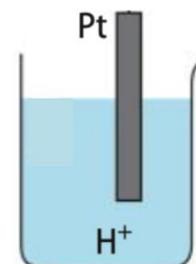
Pour un couple d'oxydo-réduction ion métallique/métal, le métal constitue l'électrode de la demi-pile et l'ion métallique est présent dans l'électrolyte.

Exemple :
la demi-pile $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$

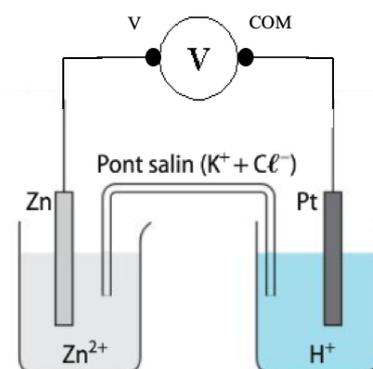


Pour un couple d'oxydo-réduction ne contenant pas de métal, on utilise une électrode inerte en graphite ou en platine.

Exemple :
la demi-pile $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{aq})$



- Le **pont salin** est constitué d'un tube en verre rempli d'un gel contenant des ions. Ceux-ci permettent le passage d'un courant électrique et donc la neutralité des deux demi-piles.
- La **tension à vide** de la pile se mesure à l'aide d'un voltmètre aux bornes de la pile. Elle dépend de la nature des deux demi-piles et de la concentration des ions.



La pile zinc-hydrogène

3 – Fonctionnement d'une pile électrochimique

- Les **pôles de la pile** peuvent être repérés en utilisant un ampèremètre ou un voltmètre. **Le courant circule de la borne positive vers la borne négative dans le circuit électrique à l'extérieur de la pile.**
Un ampèremètre donne une valeur positive si le courant rentre par la borne [mA] et sort par la borne [COM]
Un voltmètre donne une tension positive s'il mesure U_{PN} (P borne + et N borne -) avec [V] sur P et [COM] sur N.
- Les électrons échangés lors de la réaction d'oxydo-réduction se déplacent à l'extérieur de la pile : **de la borne négative à la borne positive / Dans le sens inverse du courant I.**

- L'**anode** est l'électrode siège de l'**oxydation** du réducteur présent. Il y a libération d'électron. Dans une pile, c'est le pôle négatif (-).
- La **cathode** est l'électrode siège de la **réduction** de l'oxydant présent. Les électrons arrivent sur la cathode. Dans une pile, c'est le pôle positif (+).

4 – Capacité d'une pile

- Une **pile qui débite** est un système hors état d'équilibre : $Q_r \neq K$. Le quotient de réaction Q_r va évoluer jusqu'à atteindre la constante d'équilibre K .
- Une **pile usée** ne débite plus de courant, c'est un système à l'équilibre : $Q_r = K$.

- La **capacité d'une pile** Q_{max} correspond à la charge maximale qu'elle peut faire circuler pendant toute sa durée de vie.

$$Q_{max} = n(e^-) \times N_A \times e = n(e^-) \times \mathcal{F}$$

- Avec :
- Q_{max} : la capacité de la pile en coulomb (C)
 - $n(e^-)$: La quantité maximale d'électrons échangés (mol)
 - $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: la constante d'Avogadro
 - $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$: Charge élémentaire
- On peut utiliser aussi $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ qui est la constante de Faraday.

- La **capacité d'une pile** Q_{max} peut aussi se calculer expérimentalement puisqu'il s'agit de l'intensité I délivrée par la pile en Ampère (A) multiplié par la durée de fonctionnement Δt de la pile :

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

Q en C, I en A et Δt en seconde.

IV – Oxydants et réducteurs usuels

- Le dioxygène O_2 : $O_2 (g) / H_2O (l)$
- Le dihydrogène H_2 : $H^+(aq)/H_2 (g)$
- L'acide ascorbique ou la vitamine C $C_6H_8O_6$: $C_6H_6O_6 (aq) / C_6H_8O_6 (aq)$.
- L'eau de Javel ou ion hypochlorite ClO^- : intervient dans deux couples $ClO^- (aq) / Cl^- (aq)$ et $ClO^- (aq) / Cl_2 (g)$.
avec : Cl_2 le dichlore et Cl^- les ion chlorures.
- Les métaux du bloc s, sont des réducteurs car ils perdent facilement 1 ou 2 électrons. $Na^+ (aq) / Na (s)$; $Mg^{2+} (aq) / Mg (s)$; $Ca^{2+} (aq) / Ca (s)$