

Chapitre TRF 09

Piles

Sommaire

I. Constitution d'une pile

I.1. Rappels sur les réactions d'oxydoréduction

I.2. Demi-pile

I.3. Electrode de référence

II. Pile en circuit ouvert

II.1. Montage expérimental

II.2. Tension à vide

II.3. Electrodes usuelles

III. Pile en circuit fermé

III.1. Montage expérimental

III.2. Tension aux bornes de la pile

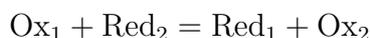
III.3. Capacité de pile

IV. Compléments : Accumulateurs

I. Constitution d'une pile

I.1. Rappels sur les réactions d'oxydoréduction

Dans le chapitre TRF 05 nous avons étudié les processus d'oxydoréduction, qui consistent en l'échange d'un ou plusieurs électrons entre deux espèces, provoquant une variation de nombre d'oxydation. Le bilan est de la forme :



Au cours de ce processus, l'espèce Red_2 est oxydée, en libérant un ou plusieurs électrons :



Ces électrons servent à réduire Ox_1 selon :



Remarque

Dans cette approche simplifiée on considère que le nombre d'électrons échangés est le même pour les deux couples, et que les demi-équations ne font pas apparaître d'espèces autres comme H^+ . Les conclusions restent les mêmes avec des demi-équations plus complexes.

Dans le chapitre TRF 05 on considérait que le transfert d'électrons s'effectuait directement au contact entre Ox_1 et Red_2 . On peut néanmoins envisager que ce transfert s'effectue par l'intermédiaire d'un conducteur électronique. Dans ce cas on peut exploiter cette circulation d'électrons, puisqu'il s'agit par définition d'un courant électrique.

I.2. Demi-pile

Pour exploiter la circulation d'électrons provoquée par la réaction d'oxydoréduction, il est nécessaire de séparer le lieu où se déroule l'oxydation, qui libère les électrons, du lieu où se déroule la réduction, qui les consomme.

A retenir

Le lieu où se déroule la réaction d'oxydation est appelé anode, le lieu où se déroule la réaction de réduction est la cathode.

Application 1 Dans le cas de la réaction globale d'équation



quelle est l'équation de réaction qui se déroule à la cathode ? A l'anode ?

Afin d'éviter la réaction directe entre espèces il est nécessaire de séparer physiquement le lieu de l'oxydation du lieu de la réduction. On obtient deux compartiments appelés demi-piles.

Pour l'exemple précédent, un compartiment contient les espèces du zinc, l'autre les espèces du cuivre.



Pour assurer le transfert électronique, l'anode doit contenir un matériau solide conducteur électronique, qui assure la "collecte" des électrons, qui seront transférés par l'intermédiaire d'un fil électrique au matériau solide conducteur électronique de la cathode, comme cela sera étudié par la suite dans ce chapitre. Ces matériaux sont appelés électrodes.

♥ A retenir

Chaque électrode est caractérisée par une grandeur appelée potentiel électrique, noté E . Lorsque l'électrode est à l'équilibre électrochimique (pas de changement de composition du compartiment) et que l'oxydant et le réducteur d'un même couple sont simultanément présents, le potentiel peut être calculé par la relation de Nernst.

Application 2 Considérons un compartiment contenant une lame de zinc immergée dans une solution de sulfate de zinc à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et un deuxième compartiment avec une lame de cuivre immergée dans une solution de sulfate de cuivre à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le potentiel de chaque électrode.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$

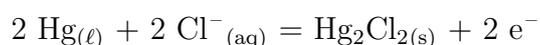
I.3. Electrode de référence

La mesure directe d'un potentiel électrique n'est pas possible. Seule la mesure d'une différence de potentiel, ou tension électrique, est réalisable. Il peut donc être pertinent de disposer d'électrodes dont le potentiel est fixe et connu, de manière à connaître un des deux termes de la différence de potentiel mesurée. C'est l'objectif d'une électrode de référence.

Considérons l'électrode suivante (*source du schéma inconnu :-()*) :

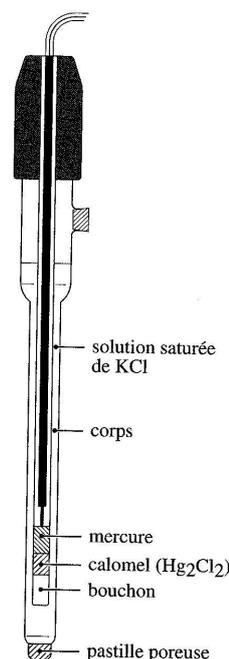
Du mercure liquide $\text{Hg}_{(\ell)}$ est en contact avec un sel de mercure $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$ appelé calomel, lui-même en contact avec une solution saturée en chlorure de potassium KCl . L'électrode est alors appelée électrode au calomel saturée, abrégé ECS.

Le mercure est au degré d'oxydation (ou nombre d'oxydation) $+I$ dans Hg_2Cl_2 , et 0 dans Hg . Ces deux espèces forment donc un couple oxydant/réducteur. La demi-équation associée est :



La relation de Nernst indique (les deux solides sont supposés non miscibles) :

$$E = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1 \times (C^\circ)^2}{1^2 \times [\text{Cl}^{-}]_{\text{éq}}^2} \right)$$



La solution de chlorure de potassium en contact avec le calomel étant saturée, la concentration $[Cl^-]$ est fixée, donc le potentiel E de l'électrode également. L'électrode au calomel saturée est donc une électrode de référence. Son potentiel vaut environ 0,25 V à 25 °C, la valeur à considérer est indiquée dans les données des énoncés.

♥ A retenir

L'électrode au calomel saturée (ECS) est une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est connu.

Il existe néanmoins deux facteurs limitant pour l'utilisation des ECS :

- elles contiennent du mercure, toxique, ce qui conduit progressivement à leur arrêt d'utilisation,
- elles ne peuvent pas être utilisées si les ions chlorure peuvent réagir avec le contenu de la solution dans laquelle elles sont immergées (ions Ag^+ par exemple).

Pour éviter le deuxième problème on utilise parfois une allonge électrolytique, c'est-à-dire un petit manchon intermédiaire contenant une solution ionique sans ions chlorure (nitrate de potassium par exemple). Cela modifie néanmoins la valeur du potentiel de référence, qui doit donc être mesuré.

Application 3 L'électrode au chlorure d'argent est constituée d'argent solide $Ag_{(s)}$ et de chlorure d'argent solide $AgCl_{(s)}$, en contact avec une solution de chlorure de potassium de concentration C .

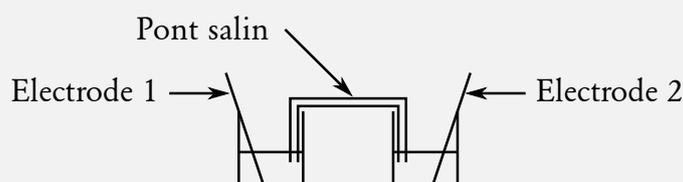
Montrer que si la concentration C est fixée, l'électrode au chlorure d'argent est une électrode de référence.

II. Pile en circuit ouvert

II.1. Montage expérimental

♥ A retenir

Une pile est constituée de deux demi-piles, reliées par un élément appelé jonction électrolytique. En pratique au laboratoire il s'agit d'un pont salin, c'est-à-dire d'un élément en verre en forme de U inversé, rempli par un gel contenant des ions, souvent du nitrate de potassium.



🔍 Remarque

La jonction électrolytique peut également être une membrane qui sépare les deux compartiments.

Un voltmètre peut être branché aux bornes de cette pile. Du fait de sa forte impédance, il empêche la circulation d'un courant électrique même si le circuit est physiquement fermé. La pile est tout de même dite en circuit ouvert du fait de cette absence de circulation de courant électrique.

La tension électrique mesurée par le voltmètre n'est pas nulle (sauf si les deux compartiments sont identiques).

Attention !

Une erreur très classique consiste à confondre tension et intensité du courant, qui sont des notions bien distinctes. Ici il existe une tension électrique, mais l'intensité du courant est nulle.

Le signe de la tension mesurée permet de connaître l'électrode de potentiel le plus élevé et l'électrode de potentiel le plus faible.

A retenir

L'électrode de potentiel le plus élevé est appelée pôle +, celle de potentiel le plus faible est le pôle -.

Remarque

On retrouve les pôles + et - qui apparaissent sur les piles commerciales, par exemple. A nouveau, ces pôles sont définis même si la pile ne débite pas, tension et intensité du courant sont deux notions différentes.

Attention !

Les valeurs des deux potentiels d'électrodes peuvent être positives, ou négatives, cela n'a pas de lien avec + et -.

Application 4 Dans le cas de la pile avec du zinc et du cuivre étudiée précédemment (pile Daniell), quel est le pôle + ? le pôle - ?

Une notation spécifique est utilisée pour représenter les piles. On commence par l'électrode constitutive du pôle -, chaque changement de phase est symbolisé par une barre verticale, et le changement de compartiment (au niveau du pont salin) par une double barre. Pour la pile Daniell précédente :



II.2. Tension à vide

Comme la pile ne débite pas, chaque compartiment est supposé de composition fixe, et si deux espèces d'un même couple oxydant/réducteur sont présentes il est possible d'appliquer la relation de Nernst à chacun des compartiments pour calculer la différence de potentiel mesurée par le voltmètre. Cette tension électrique est appelée tension à vide (ou force électromotrice fem).

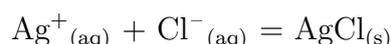
Application 5 Calculer la tension à vide e pour la pile Daniell précédente.

🔍 Remarque

Lorsqu'une des deux espèces du couple est absente il n'est pas possible d'appliquer la relation de Nernst donc de calculer la tension à vide.

La valeur de la tension à vide dépend de la température, le coefficient $\frac{de}{dT}$ est appelé coefficient de température de la pile.

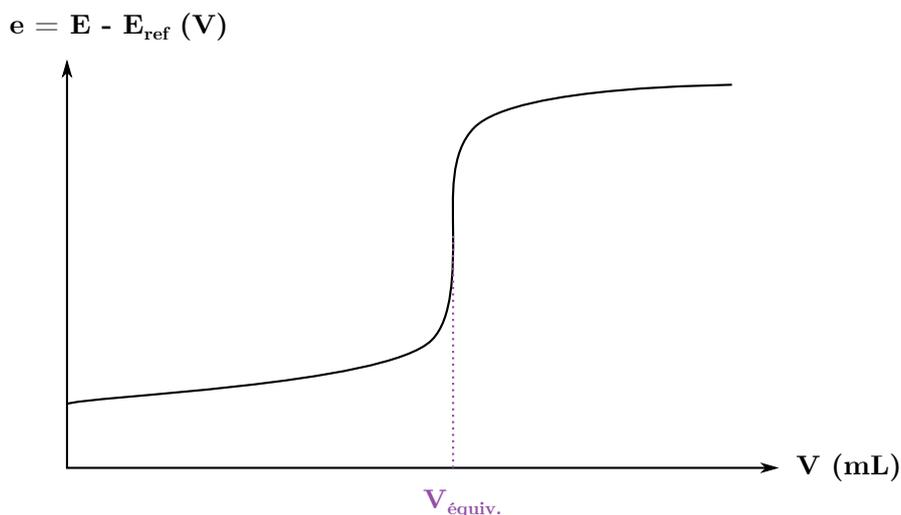
La mesure de tension entre deux électrodes en circuit ouvert est la base des techniques de potentiométrie (à courant nul). Considérons par exemple le titrage des ions chlorure d'une solution à l'aide de nitrate d'argent. La réaction de titrage a pour équation :



La réaction provoque une variation de concentration d'ions, elle peut donc être suivie par conductimétrie. Mais elle peut aussi être suivie par potentiométrie, à l'aide d'une lame d'argent. En effet, après chaque goutte de nitrate d'argent introduite, le contenu du bécher atteint un nouvel état d'équilibre, caractérisé par une nouvelle concentration $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$. En introduisant une lame d'argent et en mesurant la différence de potentiel avec une électrode de référence on dispose d'un moyen de quantifier les variations de concentration $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$. En effet, la différence de potentiel mesurée est la tension à vide e de la pile formée par l'électrode d'argent et l'électrode de référence :

$$e = E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) - E_{\text{ref}}$$

Avant l'équivalence la concentration $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$ est très faible car l'ion argent introduit réagit quasi-intégralement. Après l'équivalence la concentration $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$ devient plus élevée. L'équivalence se traduit donc par un saut sur la courbe $e = f(V)$.



⚠ Attention !

Ne pas confondre la conductimétrie (mesure de la résistance électrique de la solution entre deux plaques) et potentiométrie (mesure de la différence de potentiel électrique entre deux électrodes) !

II.3. Electrodes usuelles

L'électrode à utiliser dans la demi-pile dépend de la nature du couple oxydant/réducteur présent. Si une des deux espèces est un métal, l'électrode pourra être ce métal massif. C'est le cas dans l'exemple précédent avec la lame de zinc d'une part (réducteur du couple $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$), la lame de cuivre d'autre part (réducteur du couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$).

Il existe aussi des situations où les deux espèces sont en solution, comme par exemple pour le couple $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$. Dans ce cas l'électrode choisie est en platine, métal inerte.

Il existe aussi des électrodes spécifiques, dont le potentiel est une fonction de la concentration d'un ion. La plus connue est l'électrode de verre, sensible aux protons H_3O^+ , dont le potentiel est une fonction affine du pH.

🔍 Remarque

La pH-métrie est donc bien une technique particulière de potentiométrie.

Application 6 Quelles électrodes choisir pour effectuer le suivi potentiométrique du dosage des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ par le permanganate ?

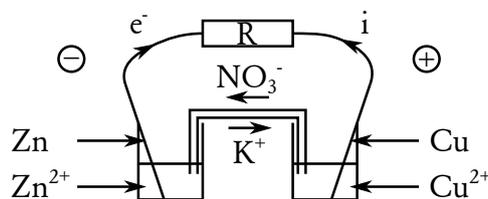
Couples : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$

III. Pile en circuit fermé

III.1. Montage expérimental

L'existence d'une tension à vide non nulle montre que si la pile est introduite dans un circuit fermé, elle pourra faire circuler un courant électrique, c'est-à-dire débiter. C'est le sens du terme "potentiel" utilisé dans "potentiel électrique". Il traduit le fait qu'une transformation est susceptible de se produire si les contraintes sont exercées sur le système sont modifiées. De la même manière que l'énergie potentielle en mécanique est susceptible d'être libérée et convertie en énergie cinétique. On dit de manière analogue qu'une pile permet de convertir l'énergie chimique en énergie électrique lorsqu'elle débite.

Pour observer ce débit de charges il est nécessaire de fermer le circuit électrique. On symbolise usuellement par une résistance le circuit électrique aval dans lequel la pile débite.



Le sens de circulation des électrons est prévu par les équations de réaction aux électrodes. Dans le cas de la pile Daniell, la réaction globale de pile est : $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$, de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}))} = 10^{\frac{2}{0,06} \times (0,34 - (-0,76))} = 10^{36,7}$. Le sens d'évolution du système dépend des concentrations, mais compte-tenu de la valeur de la constante d'équilibre il est très probable que l'évolution s'effectue dans le sens direct.

Dans ce cas les réactions aux électrodes sont $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$ et $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$. Les électrons sont libérés par l'électrode de zinc, ils traversent la résistance et sont consommés au niveau de l'électrode de cuivre. Conventionnellement le sens du courant électrique est l'inverse. Les mouvements des ions dans le pont salin sont prévus afin de pouvoir assurer l'électroneutralité des solutions.

Attention !

On constate que le pôle - est l'anode (et le pôle + la cathode), mais il n'y a pas de lien de causalité ! Il est incorrect d'écrire "L'électrode de zinc est l'anode donc le pôle -". Pour s'en convaincre : les pôles sont définis même pour une pile en circuit ouvert, alors que les concepts d'anode et cathode supposent une circulation d'électrons, donc une pile en circuit fermé.

Récapitulatif :

1. Dans une pile en circuit ouvert, si les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur sont présentes dans chaque compartiment il est possible de calculer le potentiel de chaque électrode par la relation de Nernst.
2. Cela permet de définir le pôle + (potentiel le plus élevé) et le pôle - (potentiel le plus faible) de cette pile.
3. Lorsque cette pile débite les pôles sont conservés.
4. Lorsque cette pile débite il est aussi possible d'écrire les réactions qui se déroulent à chaque électrode, donc le sens de transfert des électrons.
5. Il est alors possible de définir l'anode (lieu de l'oxydation) et la cathode (lieu de la réduction).

III.2. Tension aux bornes de la pile

Lorsque la pile débite, chaque compartiment n'est pas à l'équilibre électrochimique, puisque la composition varie. Les hypothèses pour utiliser la relation de Nernst ne sont plus vérifiées.

Attention !

La relation de Nernst peut être utilisée pour calculer la tension à vide d'une pile, mais pas la tension aux bornes d'une pile qui débite.

La tension aux bornes d'une pile qui débite dépend de l'intensité du courant qu'elle fait circuler, comme cela sera détaillé dans le cours de deuxième année. Cette intensité dépend elle-même du circuit électrique en aval de la pile. Par exemple si la pile débite dans une résistance, la loi d'Ohm doit être vérifiée aux bornes de celle-ci.

III.3. Capacité de pile

La réaction qui se déroule dans une pile qui débite provoque un changement de composition. Comme pour toute réaction¹ elle finit par atteindre un état d'équilibre pour lequel il n'y a plus de modification observée.

1. hors cas de ruptures d'équilibre ...

Un calcul d'avancement est possible afin de connaître la quantité de matière d'électrons ayant circulé, d'après les équations de réactions aux électrodes. Par exemple dans le cas de la pile Daniell la réaction d'une quantité de matière n de zinc $\text{Zn}_{(s)}$ provoque la circulation de $2n$ mol d'électrons, compte-tenu de l'équation $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$.

La charge qui a circulé peut être calculée à partir de la quantité de matière d'électrons, et de la charge d'une mole d'électrons. Cette grandeur est le Faraday : $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Application 7 Retrouver la valeur de la constante de Faraday.

Données :

Constante d'Avogadro $N_A = 6,022\,141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

Charge élémentaire $q = 1,602\,176 \times 10^{-19} \text{ C}$

♥ A retenir

La charge maximale qu'une pile peut faire circuler est appelée capacité électrique de la pile. Elle s'exprime en Coulomb C, ou en Ampère heure Ah.

Application 8 Si un Ampère heure est la charge qui circule dans un circuit électrique pendant une heure pour une intensité de courant électrique égale à 1 A, calculer le facteur de conversion C / Ah.

🔍 Remarque

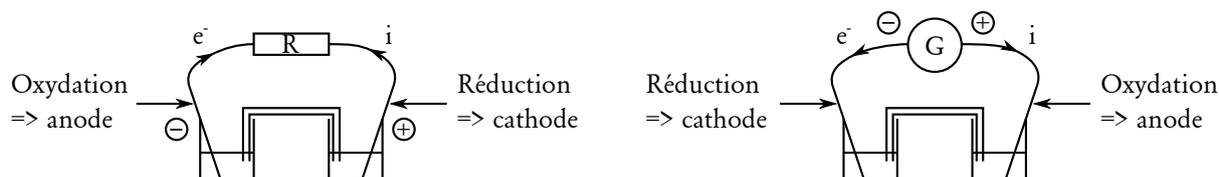
Cette capacité électrique est une limite théorique. En pratique le changement de composition provoque une variation de la tension aux bornes de la pile. Lorsque la tension n'est plus suffisante, l'appareil utilisant la pile ne fonctionne plus, même si la pile n'a pas effectivement atteint son état d'équilibre.

Application 9 Calculer la capacité électrique d'une pile Daniell (en C et en mAh) si l'électrode de zinc pèse initialement 8,0 g et que le bécher contient 50,0 mL d'une solution d'ions cuivre Cu^{2+} de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : Masse molaire du zinc $M_{\text{Zn}} = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

IV. Compléments : Accumulateurs

Dans certains cas il est possible de forcer la réaction à s'effectuer dans le sens inverse de son évolution spontanée, en fournissant de l'énergie électrique. On parle alors de transformation forcée. C'est ce qui se produit lors de la recharge des accumulateurs ou batteries. Le générateur externe contraint les pôles, donc le sens de circulation des électrons. La pile se comporte comme un récepteur électrique. Ces transformations seront étudiées en deuxième année.



Corrections

Application 1 Compte-tenu du sens d'écriture de l'équation de réaction globale, le zinc $Zn_{(s)}$ est oxydé en $Zn^{2+}_{(aq)}$ et l'ion cuivre (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ est réduit en cuivre $Cu_{(s)}$. La réaction d'anode est donc $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$ et la réaction de cathode $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$.

Application 2

On note E_1 le potentiel de l'électrode de zinc et E_2 celui de l'électrode de cuivre.

$$E_1 = E^\circ(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Zn^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{10^{-2}}{1,0} \right) = -0,82 \text{ V}$$

$$E_2 = E^\circ(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{10^{-2}}{1,0} \right) = 0,28 \text{ V}$$

Application 3

- Couple présent : $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$
- Demi-équation : $Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)} + e^-$
- Relation de Nernst :

$$E = E^\circ(AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{1 \times C^\circ}{1 \times [Cl]_{\text{éq}}} \right)$$

- Conclusion : la valeur du potentiel de l'électrode ne dépend que de la valeur de la concentration en ion chlorure, l'électrode est donc une électrode de référence dès que cette concentration est fixée.

Application 4 Compte-tenu des potentiels E_1 et E_2 calculés précédemment, l'électrode de zinc est le pôle $-$, celle de cuivre le pôle $+$.

Application 5

$$e = E_2 - E_1 = 0,28 - (-0,82) = 1,10 \text{ V}$$

Application 6 Toutes les espèces étant en solution, on choisit une électrode de platine, et une électrode de référence comme l'ECS.

Application 7

$$F = \mathcal{N}_A \times q = 6,022\,141 \times 10^{23} \times 1,602\,176 \times 10^{-19} = 9,648\,52 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Application 8

$$Q = I \times \Delta t = 1 \times 3600 = 3600 \text{ C}$$

soit : 1 Ah = 3600 C

Application 9

- Quantité de matière initiale de zinc : $n_{Zn} = \frac{m}{M} = \frac{8,0}{65,38} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol}$.
- Quantité de matière initiale d'ions cuivre :
 $n_{Cu^{2+}} = C \times V = 1,0 \times 10^{-2} \times 50,0 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- Avancement maximal : $\xi_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- Quantité de matière maximale d'électrons ayant circulé : $n = 2\xi_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- Charge maximale ayant circulé = Capacité électrique :
 $Q = n \times F = 1,0 \times 10^{-3} \times 96\,485 = 96 \text{ C} = 27 \text{ mAh}$