

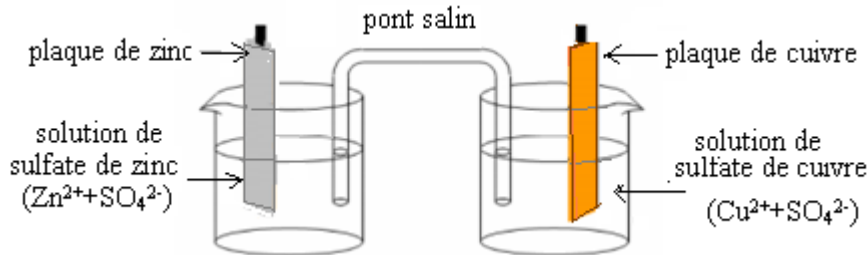
I-Transfert spontané des électrons dans une pile:

1) La pile Daniell :

a) Description:

La pile Daniell est constituée de deux compartiments liés par un pont salin.

- Le premier compartiment se compose d'une plaque de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), ce qui constitue la 1^{ère} demi-pile qu'on appelle **électrode**.
- Le deuxième compartiment se compose d'une plaque de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), c'est l'autre demi-pile qu'on appelle aussi **électrode**.
- Le **pont salin** (ou ionique) qui relie les deux solutions il est constitué d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$) qui est un conducteur électrolytique.



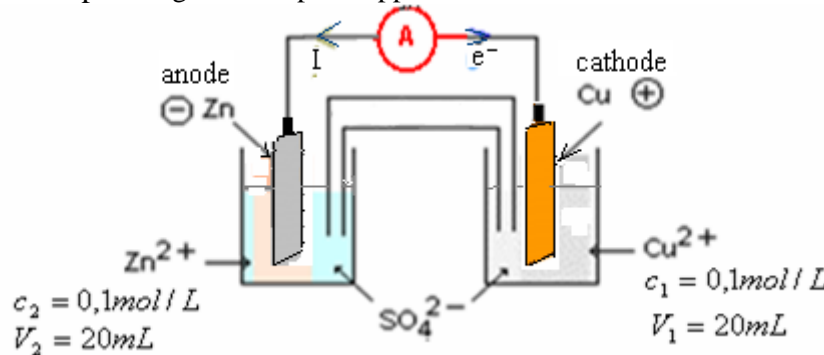
On a ainsi réalisé une pile électrochimique.

b) Fonctionnement de la pile Daniell :

Un ampèremètre branché aux bornes de la pile indique le passage du courant électrique de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc. (Les électrons circulent alors dans ce circuit extérieur de la plaque de zinc vers la plaque de cuivre).

La plaque de cuivre qui représente le pôle positif de la pile s'appelle: la **cathode**.

La plaque de zinc qui représente le pôle négatif de la pile s'appelle l'**anode**.



c) Réaction aux électrodes:

Au cours du fonctionnement de la pile:

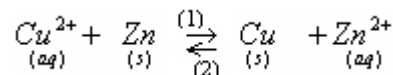
- La masse de l'électrode de zinc diminue, elle se consomme, ceci est due à l'oxydation du zinc selon la demi-équation:



- La masse de l'électrode de cuivre augmente, ceci est due à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre selon la demi-équation:



L'équation globale de la réaction qui se produit pendant le fonctionnement de la pile s'obtient en ajoutant les deux demi-équations précédentes.



La constante d'équilibre associée à cette réaction est: $K = 1,9 \cdot 10^{37}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1 \quad \text{donc : } Q_{r,i} < K$$

Le critère d'évolution spontanée montre que l'équilibre évolue spontanément dans le sens (1), c'est-à-dire le sens direct. Donc la pile lorsqu'elle débite, elle constitue un système hors équilibre.

d) Rôle du pont salin:

Le pont salin a deux rôles:

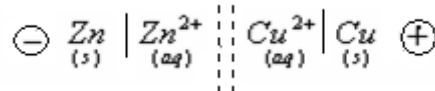
- il permet la **liaison électrique** entre les deux compartiments sans que les deux solutions se mélangent, par migration des conducteurs ioniques.

-il assure la **neutralité électrique** des deux solutions.

(Car pendant le fonctionnement de la pile la concentration des ions Zn^{2+} augmente dans la solution de sulfate de zinc et celle des ions Cu^{2+} diminue dans la solution de sulfate de cuivre et pour assurer la neutralité électrique les ions Cl^- migrent à travers le pont ionique vers la solution de sulfate de zinc et les ions K^+ vers la solution de sulfate de cuivre).

e) Représentation conventionnelle de la pile:

On représente symboliquement la pile Daniell par la représentation conventionnelle suivante:



2) Généralisation :

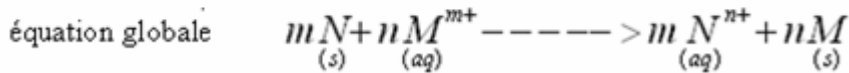
On peut réaliser des piles identiques à la pile Daniell.

En général une pile est constituée :

- D'une plaque d'un métal M plongé dans une solution contenant les ions métalliques M^{m+} de ce métal.
- D'une plaque d'un autre métal N plongé dans une solution contenant les ions métalliques N^{n+} de ce métal.
- D'un pont salin qui relie les deux solutions.

Représentation conventionnelle : $\ominus N_{(s)} \mid N^{n+}_{(aq)} \parallel M^{m+}_{(aq)} \mid M_{(s)} \oplus$

A l'anode : $N \rightleftharpoons N^{n+} + ne^-$ oxydation anodique .
A la cathode : $M^{m+} + me^- \rightleftharpoons M$ réduction cathodique



La pile électrochimique convertit l'énergie chimique (résultant d'un transfert spontané d'électrons entre deux couples oxydant - réducteur) en énergie électrique

II-Détermination expérimentale de la polarité d'une pile:

1) Détermination de la polarité d'une pile:

Pour déterminer expérimentalement la polarité d'une pile on utilise l'une des deux méthodes suivantes:

1^{ère} méthode:

On branche un ampèremètre entre les bornes de la pile.

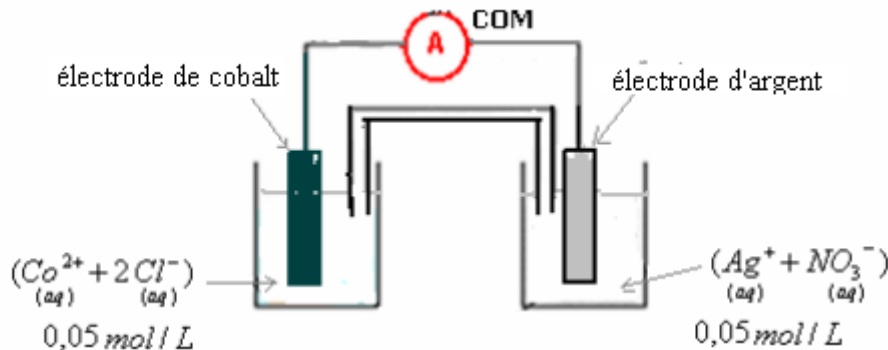
- Si Celui ci indique une intensité du courant électrique positive, alors sa borne COM est donc liée au pôle négatif de la pile.
- Et s'il indique une intensité du courant électrique négative, sa borne COM est liée au pôle positif de la pile.

2^{ème} méthode:

Connaissant les deux couples d'oxydoréduction qui interviennent dans la pile et la constante d'équilibre on utilise le critère d'évolution pour trouver le sens de la réaction spontanée qui se produit dans la pile ce qui permettra de savoir l'électrode à laquelle se produit l'oxydation qui est l'anode (pôle négatif) et l'autre c'est la cathode (pôle positif) de la pile.

2) Exercice d'application de la 1^{ère} méthode:

On réalise la pile suivante:



Sachant que l'ampèremètre indique une intensité négative.

- 1) Déterminer la polarité de cette pile puis donner sa représentation symbolique conventionnelle.
- 2) Ecrire l'équation de la demi-réaction qui se produit près de chaque électrode puis en déduire l'équation globale de la réaction qui se produit lors du fonctionnement de la pile.
- 3) Quel est le rôle du pont salin?
- 4) Calculer le quotient initial de cette réaction.
- 5) Comment évolue ce quotient de la réaction durant le fonctionnement de la pile?

.....réponses.....

- 1) L'ampèremètre indique une intensité négative donc sa borne COM est liée au pôle positif de la pile, par conséquence l'électrode d'argent représente le pôle positif de la pile et celle de cobalt son pôle négatif.

Représentation symbolique conventionnelle de la pile: $\ominus Co \mid Co^{2+} \parallel Ag^+ \mid Ag \oplus$

2) A côté de l'anode (oxydation anodique): $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$

A côté de la cathode (réduction cathodique): $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

Bilan de la réaction spontanée dans la pile: $Co_{(s)} + 2 Ag^+_{(aq)} \rightarrow Co^{2+}_{(aq)} + 2 Ag_{(s)}$

- 3) Le pont salin:

- permet la liaison électrique entre les deux compartiments sans que les deux solutions se mélangent.
- il assure la neutralité électrique des deux solutions.

4) Le quotient initial de cette réaction :

$$Q_{r,i} = \frac{[Co^{2+}]_i}{[Ag^+]_i^2} = \frac{0,05}{(0,05)^2} = 20$$

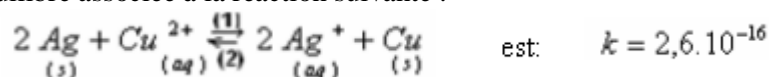
5) Durant le fonctionnement de la pile la concentration des ions Ag^+ diminue (car ces ions sont consommés par la réduction cathodique), alors celle des ions Co^{2+} augmente (grâce à l'oxydation anodique) par conséquent le quotient de la réaction augmentera au fur et à mesure que la pile fonctionne..

3) Exercice d'application de la deuxième méthode:

On lie avec un pont salin les deux demi-piles suivantes:

- Une électrode de cuivre Cu plongée dans une solution de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$), $[Cu^{2+}]_i = 0,05 \text{ mol/L}$.
- Une électrode d'argent Ag plongée dans une solution de sulfate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$), $[Ag^+]_i = 0,01 \text{ mol/L}$.

Sachant que la constante d'équilibre associée à la réaction suivante :



- 1) Déterminer le sens d'évolution spontanée de cet équilibre puis en déduire l'équation globale de la réaction qui se produit durant le fonctionnement de la pile.
- 2) Ecrire l'équation de la demi-réaction qui se produit près de chaque électrode puis en déduire la polarité de la pile.
- 3) Donner la représentation symbolique conventionnelle de la pile.

.....réponses.....

$$1) \quad Q_{r,i} = \frac{[Ag^+]^2}{[Cu^{2+}]} = \frac{(0,01)^2}{(0,05)} = 2 \cdot 10^{-3} \therefore Q_{r,i} < K \quad \text{et} \quad K = 2,6 \cdot 10^{-16} \quad \text{le système évolue dans le sens (2) indirect}$$

L'équation globale de la réaction qui se produit durant le fonctionnement de la pile: $2 Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2 Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$

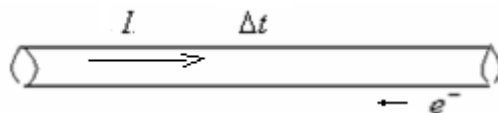
- 2) A côté de l'anode (oxydation anodique): $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$ correspond au pôle négatif de la pile.
A côté de la cathode (réduction cathodique): $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \Rightarrow Ag$ correspond au pôle positif de la pile.

3) Représentation symbolique conventionnelle de la pile: $(+) Ag | Ag^+ :: Cu^{2+} | Cu (-)$

III-Etude quantitative de la pile:

1) Quantité d'électricité maximale débitée par une pile:

La quantité d'électricité qui traverse le conducteur liant les deux bornes d'une pile durant le temps Δt est : $q = I \cdot \Delta t$



D'autre part: $q = n \cdot e$ car les porteurs de charge sont les électrons : n : est le nombre des électrons qui traversent le conducteur pendant le temps Δt . donc : $n \cdot e = I \cdot \Delta t$ d'où: $n = \frac{I \cdot \Delta t}{e}$

La quantité de matière des électrons correspondant est : $n(e) = \frac{n}{N_A}$ N_A : nombre d'Avogadro. Donc: $n(e) = \frac{I \cdot \Delta t}{N_A \times e}$

La grandeur : $F = N_A \cdot e$ s'appelle **le faraday** \Rightarrow (Le faraday est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons)

Donc la quantité de matière des électrons qui traversent le conducteur pendant le temps Δt . : $n(e) = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$

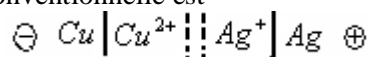
$$\text{le faraday : } F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} \approx 96500 \text{ C/mol}$$

Remarque: Si la pile débite un courant d'intensité I pendant un temps Δt avant d'être usée, elle délivre une quantité d'électricité $Q_{\max} = I \cdot \Delta t$

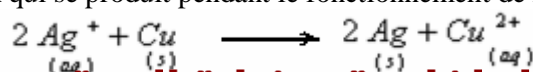
Q_{\max} : représente **la capacité** en charge de la pile (c'est la quantité d'électricité maximale qu'elle peut débiter avant d'être usée)

2) Exercice d'application:

On considère une pile dont la représentation conventionnelle est



L'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit pendant le fonctionnement de la pile est:



Sachant que la pile débite pendant un temps $\Delta t = 5mn$ un courant d'intensité $I = 86mA$.

- Quelle est la quantité d'électricité transportée pendant ce temps?
 - Dresser le tableau d'avancement de cette réaction puis déterminer l'expression de l'avancement x en fonction de I , Δt et F et calculer sa valeur.
 - Déterminer la variation de la masse de chaque électrode pendant le temps Δt .
 - Déterminer la variation quantité de matière des ions Cu^{2+} et celle des ions Ag^+ dans la pile pendant le temps Δt .
- On donne :

$$F = 96500C/mol \quad M(Ag) = 108g/mol \quad M(Cu) = 63,5g/mol$$

.....réponses.....

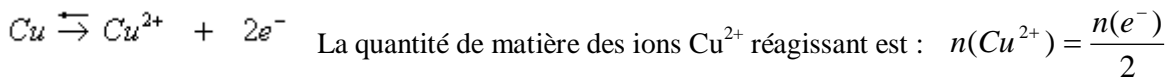
- a) La quantité d'électricité transportée pendant Δt est:

$$q = I \Delta t = 86 \times 10^{-3} A \times 1,5 \times 60s = 7,74C$$

- b) Tableau d'avancement :

Equation de la réaction		$2Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$			
états	avancement	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	0	$n_o(Ag^+)$	$n_o(Cu)$	$n_o(Ag)$	$n_o(Cu^{2+})$
Etat de transformation	x	$n_o(Ag^+) - 2x$	$n_o(Cu) - x$	$n_o(Ag) + 2x$	$n_o(Cu^{2+}) + x$

D'après la demi-équation:



D'après le tableau d'avancement quantité de matière des ions Cu^{2+} réagissant est : $n(Cu^{2+}) = x$ donc : $n(e^-) = 2x$

Et on par définition: $n(e^-) = \frac{I \Delta t}{F}$ donc : $2x = \frac{I \Delta t}{F}$ d'où: $x = \frac{I \Delta t}{2F}$.

$$A.N: \quad x = \frac{I \Delta t}{2F} = \frac{7,74}{2 \times 96500} = 4 \times 10^{-5} mol$$

- c) la variation de la masse de l'électrode de cuivre :

$$\Delta m(Cu) = m(Cu)_F - m(Cu)_I$$

Or : $m = n.M$

$$\begin{aligned} \Delta m(Cu) &= [n(Cu)_F - n(Cu)_I] . M(Cu) \\ &= [n_o(Cu) - x - n_o(Cu)] . M(Cu) \\ &= -x . M(Cu) \\ &= -4.10^{-5} mol . 63,5g/mol = -2,54mg \end{aligned}$$

Le signe (-) montre que le cuivre disparaît pendant le fonctionnement de la pile et l'électrode de cuivre se consomme et sa masse diminue de 2,54mg pendant le temps $\Delta t = 1,5mn$.

la variation de la masse de l'électrode de cuivre :

$$\Delta m(Ag) = m(Ag)_F - m(Ag)_I$$

Or: $m = n.M$

$$\begin{aligned} \Delta m(Ag) &= [n(Ag)_F - n(Ag)_I] . M(Ag) \\ &= [n_o(Ag) + 2x - n_o(Ag)] . M(Ag) \\ &= 2x . M(Ag) \\ &= 8.10^{-5} mol . 108g/mol = 8,64mg \end{aligned}$$

La masse de l'électrode d'argent augmente de 8,64ms pendant le temps $\Delta t = 1,5mn$.

- d) La variation de la quantité de matière des ions Cu^{2+} pendant le temps Δt est :

$$\begin{aligned} \Delta n(Cu^{2+}) &= n(Cu^{2+})_{finale} - n(Cu^{2+})_{initiale} \\ &= n_o(Cu^{2+}) + x - n_o(Cu^{2+}) = x = 4.10^{-5} mol \end{aligned}$$

La variation de la quantité de matière des ions Ag^+ pendant le temps Δt est :

$$\begin{aligned} \Delta n(Ag^+) &= n(Ag^+)_{finale} - n(Ag^+)_{initiale} \\ &= n_o(Ag^+) - 2x - n_o(Ag^+) = -2x = -8.10^{-5} mol \end{aligned}$$

D'après l'oxydation anodique : $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ on s'aperçoit que $n(Cu^{2+})$ va augmenter donc : $\Delta n(Cu^{2+}) > 0$.

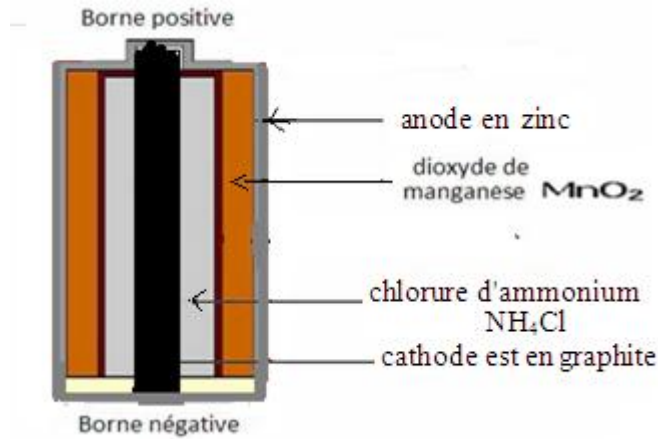
Et d'après la réduction cathodique : $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$, on s'aperçoit que $n(Ag^+)$ va diminuer donc : $\Delta n(Ag^+) < 0$

III-Exemples de piles usuelles:

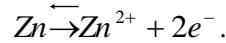
1) Définition

Les piles usuelles sont les piles utilisées couramment notre vie courante dont la plus importante est la pile Leclanché. Ces piles sont vendues sous forme de pile ronde de 1,5 V ou de pile plate de 4,5 V..

2) Pile Leclanché:

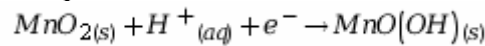


L'anode est le zinc, elle se consomme durant le fonctionnement par oxydation anodique selon la demi-équation suivante:

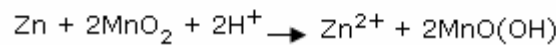
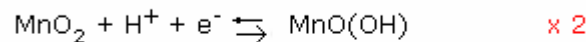
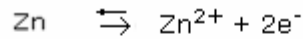


L'électrolyte c'est le chlorure d'ammonium NH_4Cl qui se présente sous forme d'un sel solide pour que la pile ne coule pas.

La cathode est en graphite, elle est en contact avec les ions NH_4^+ (qui acidifient le milieu) au niveau de laquelle on a réduction du dioxyde de manganèse MnO_2 selon la demi-équation suivante:



La réaction globale qui se produit dans la pile s'obtient avec les deux demi-équations :



La représentation conventionnelle de la pile Leclanché

