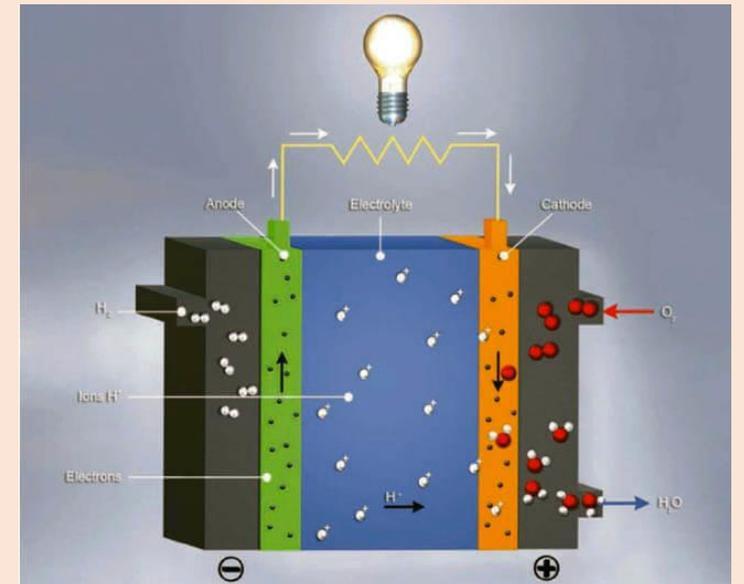
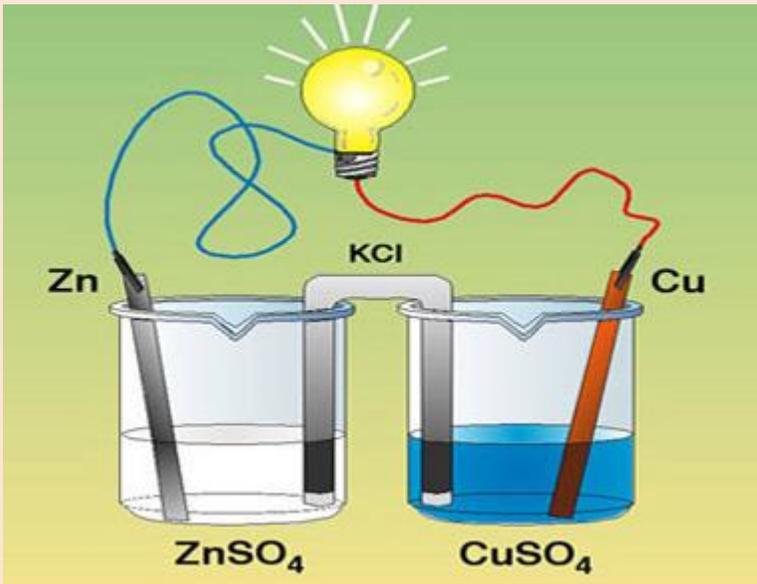


06- FONCTIONNEMENT D'UNE PILE

THEME : CHIMIE MINERALE

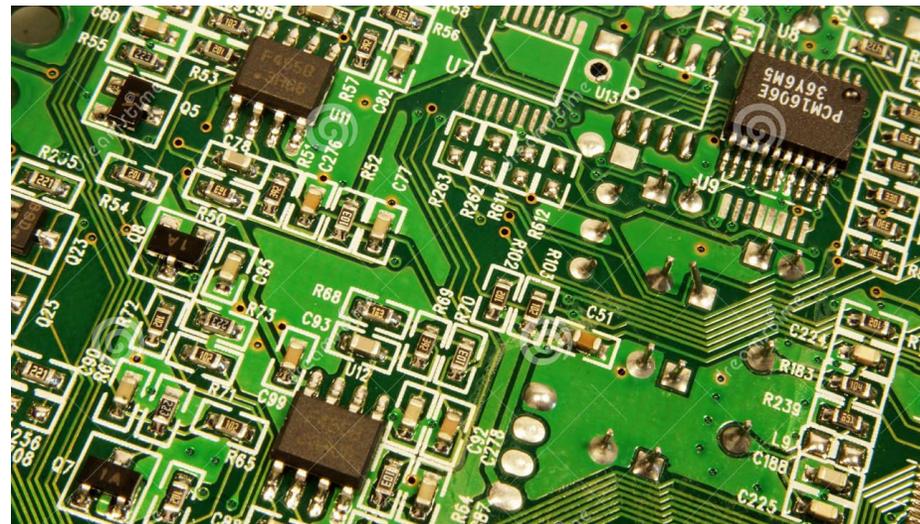
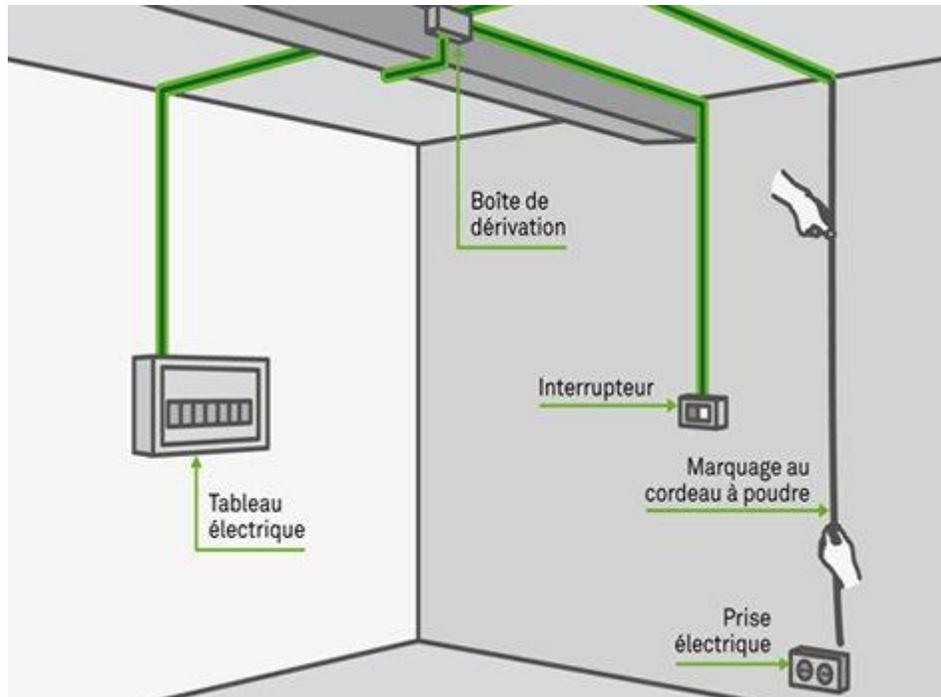
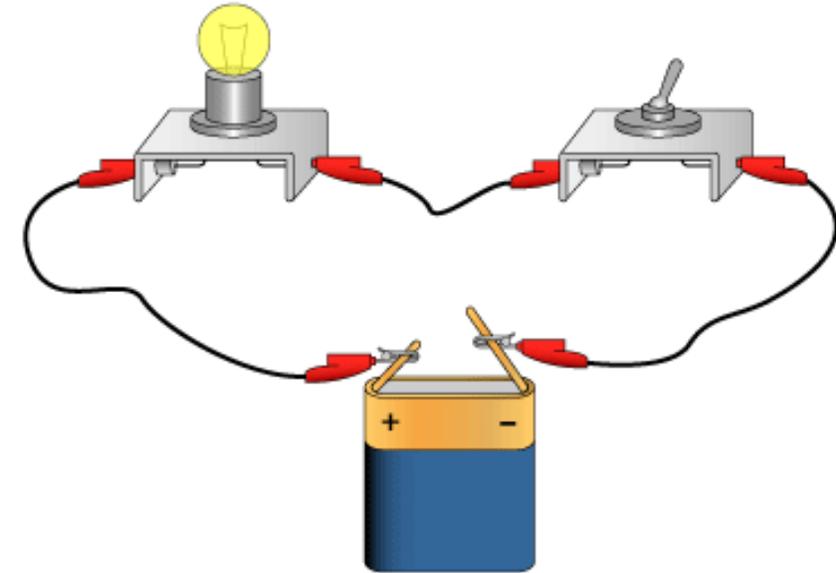
QCM : <https://forms.office.com/r/fqf4Y8sDkD>



LE CIRCUIT ELECTRIQUE

Un circuit électrique est un ensemble de composants électriques ou électroniques (ex : dipôles) parcourus par un courant électrique.

Pour fonctionner, **le circuit doit être fermé** (boucle fermée).



LE COURANT ELECTRIQUE

Définition

Un **courant électrique** est un mouvement d'ensemble (ou flux) de porteurs de charges électriques, au sein d'un matériau conducteur.

Ces porteurs de charges peuvent être :

- des **électrons** : dans les métaux (fils, électriques, ...)
- des **ions** : dans les fluides

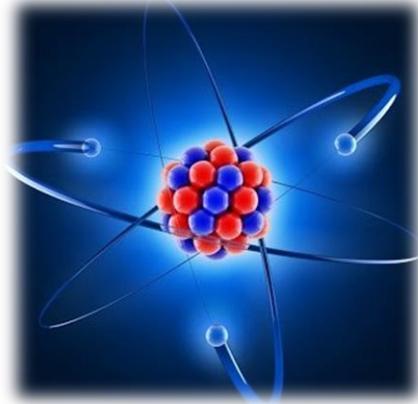
L'intensité du courant circulant dans un circuit électrique fermé est notée **I**.

Elle se mesure à l'aide d'un **ampèremètre** branché en **série** dans le circuit.

L'unité de l'intensité est l'**ampère (A)**.



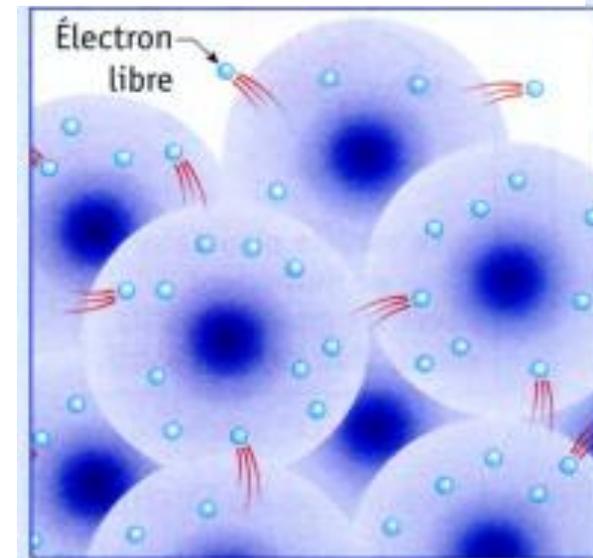
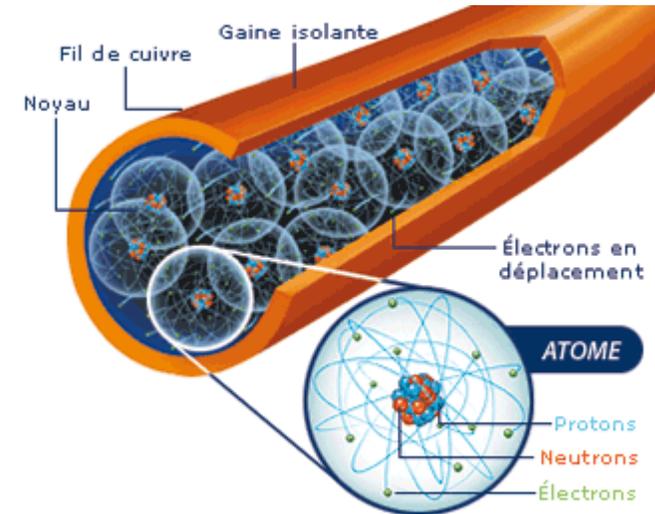
LES ELECTRONS LIBRES DANS LES METAUX



Au sein des atomes, les électrons se meuvent autour du noyau. **Les métaux** étant des atomes relativement lourds, cela signifie qu'ils possèdent un noyau avec un nombre conséquent de nucléons (protons et neutrons).

Ils possèdent donc **beaucoup d'électrons** dont la plupart sont liés fortement au noyau (attraction des charges positives et négatives). Certains, cependant, sont faiblement liés et peuvent passer d'un atome à un autre de manière aléatoire : ce sont les **électrons libres**.

Si tous ces électrons libres prennent la même direction en même temps, il y a naissance du **courant électrique**.



L'INTENSITE DU COURANT ELECTRIQUE

Définition

L'intensité du courant électrique dans un circuit électrique représente le **nombre de charges électriques parcourant une section du circuit par unité de temps**. Autrement dit, l'intensité du courant électrique est un débit de charges électriques :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} \quad (\text{ou, plus précisément : } I = \frac{dq}{dt})$$

avec :

- I : l'intensité du courant électrique (en ampère A)
- Q : la quantité d'électricité parcourant une section de circuit pendant la durée Δt (en coulomb C)
- Δt : la durée (en seconde s)

LA QUANTITE D'ELECTRICITE

Définition

La **quantité d'électricité Q** parcourant une section de circuit dépend du nombre d'électrons $N(e^-)$ l'ayant parcourue (si les charges sont des électrons) et de la charge élémentaire e :

$$Q = N(e^-) \cdot e$$

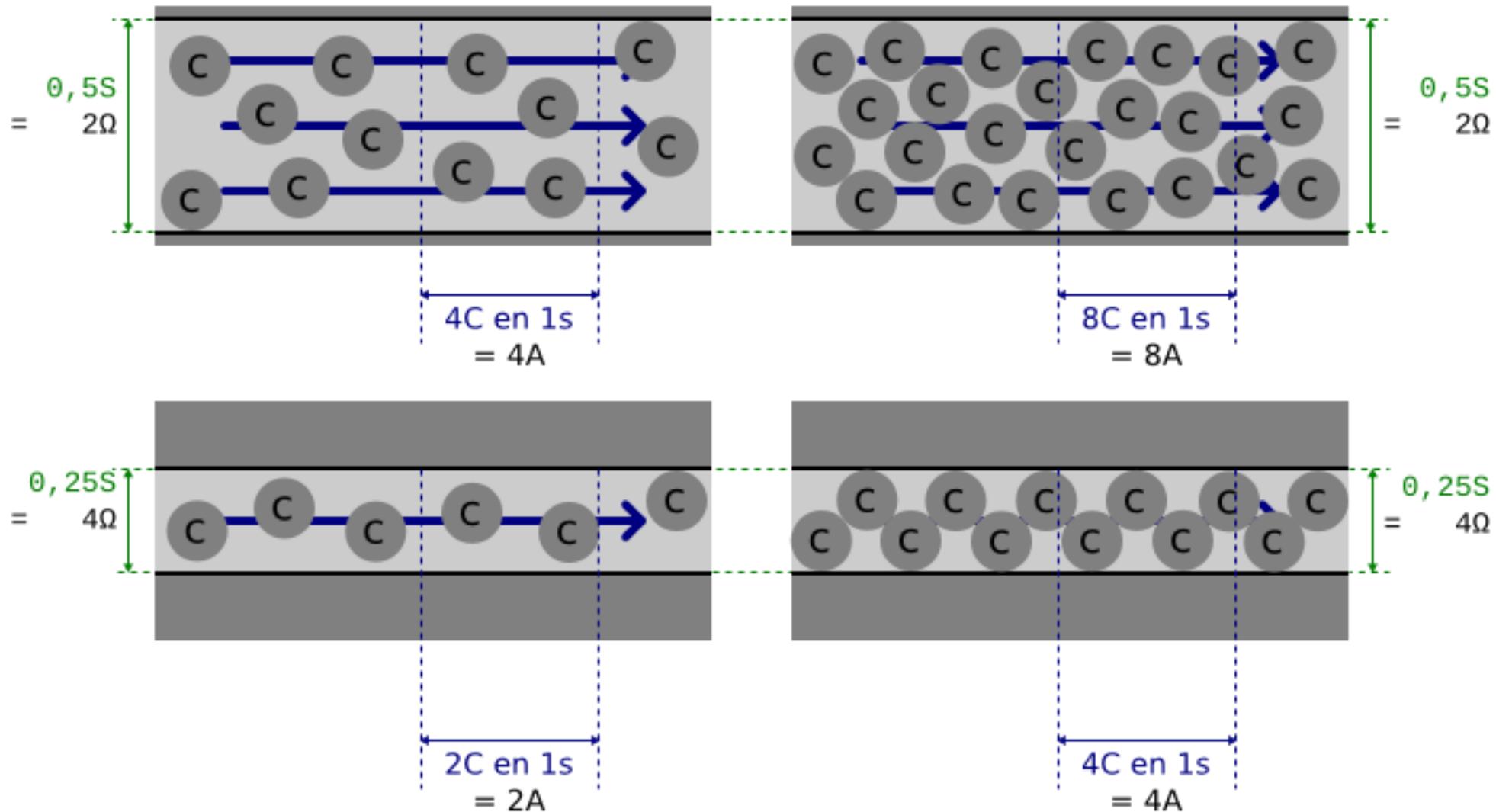
$$\text{Or : } n(e^-) = \frac{N(e^-)}{N_A} \Leftrightarrow N(e^-) = n(e^-) \cdot N_A$$

On obtient finalement : $Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$ ou $Q = n(e^-) \cdot F$

avec :

- $n(e^-)$: quantité de matière d'électrons (en mol)
- Q : la quantité d'électricité parcourant une section de circuit pendant la durée Δt (en coulomb C)
- $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$: charge élémentaire (en coulomb C)
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: nombre d'Avogadro (en mol^{-1})
- $F = 96\,485 \text{ C}$: constante de Faraday

L'INTENSITE DU COURANT ELECTRIQUE



LE COURANT ELECTRIQUE DANS LES SOLUTIONS

Pour qu'un solide conduise le courant électrique, il est nécessaire qu'il possède des particules chargées libres de se déplacer : les **électrons libres** chargés négativement.

Pour qu'une solution conduise le courant électrique, il est nécessaire qu'elle possède des particules chargées libres de se déplacer : les **ions** chargés positivement (**cations**) ou négativement (**anions**).

LES OXYDANTS

Définition

Un **oxydant** est alors une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.

Exemples :

- Le dioxygène $O_{2(g)}$ du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$
- L'ion hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ (présent dans l'eau de Javel) des couples $ClO^-_{(aq)}/Cl^-_{(aq)}$ et $ClO^-_{(aq)}/Cl_{2(g)}$
- Le dichlore $Cl_{2(g)}$ du couple $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$



LES REDUCTEURS

Définition

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **perdre** un ou plusieurs électrons.

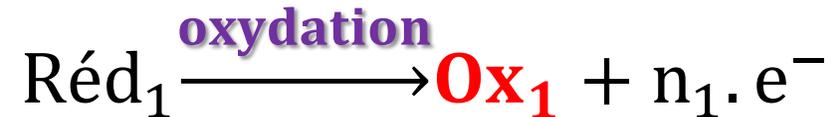
Exemples :

- Les métaux (ex : fer, cuivre, zinc, ...) de couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ ou $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$
- Le dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$ de couple $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}/\text{H}_{2(\text{g})}$
- L'acide ascorbique (ou vitamine C) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ du couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$



OXYDATION ET REDUCTION

Lors de **l'oxydation**, un réducteur perd des électrons et se transforme en oxydant :



Lors de la **réduction**, un oxydant gagne un ou plusieurs électrons et se transforme en réducteur :



LES ELECTRODES : L'ANODE ET LA CATHODE

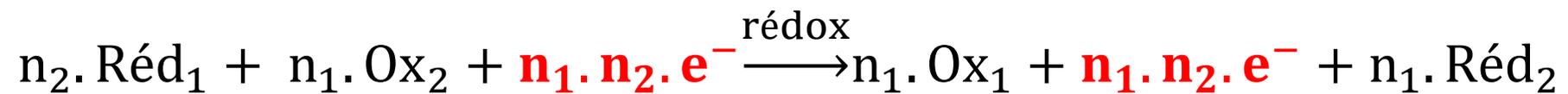
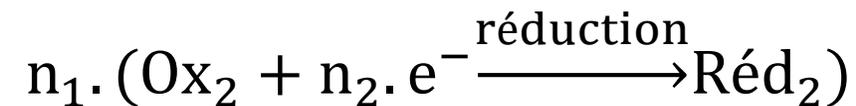
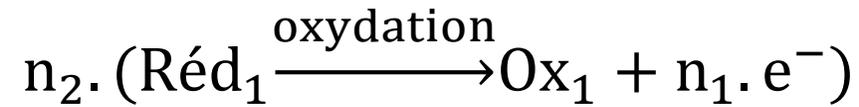
La réaction chimique responsable du fonctionnement des piles et des accumulateurs est la **réaction d'oxydoréduction**. Cette réaction est due à un **échange (transfert) d'électrons entre les réactifs**.

A l'**aNode**, pôle Négatif des piles, il y a un surplus de charges négatives (les électrons) qui proviennent de la réaction se produisant dans cette électrode, qui produit des électrons. Cette réaction est l'**oxydAtion** (à l'**Anode**).

A la **cathode**, pôle positif des piles, il y a un surplus de charges positives qui est dû à la réaction se produisant dans cette électrode, qui consomme des électrons. Cette réaction est la **réduCtion** (à la **Cathode**).

DE LA DEMI-PILE A LA PILE : L'OXYDOREDUCTION

Les équations d'oxydation ou de réduction sont nommées « **demi-équations** » et ont lieu dans des « demi-piles ». La **réaction d'oxydoréduction** assemble les 2 demi-équations de sorte que les électrons produits par oxydation de l'anode soient récupérés par la cathode où il pourra s'y produire une réduction. Pour cela, il faut que les électrons produits et consommés soient équilibrés :



D'où, finalement après simplification :



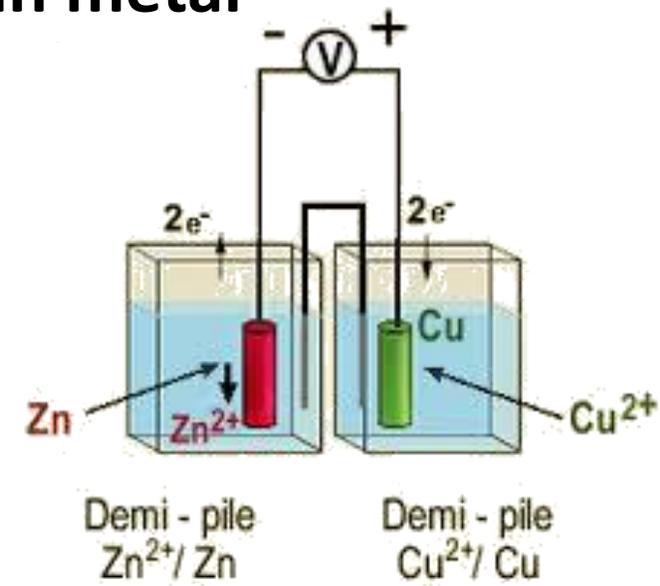
LA DEMI-PILE

Pour qu'une pile fonctionne, deux demi-piles doivent être **isolées l'une de l'autre** pour forcer la circulation des électrons dans un circuit. Cette circulation d'électron crée alors le **courant électrique d'intensité I** .

Une demi-pile est donc constituée :

- d'un **couple oxydant/réducteur** : Ox/Réd
- d'une **électrode inerte** (qui ne participe à aucune réaction) en graphite ou en platine **si le réducteur n'est pas un métal**

Rappel : les électrons ne circulent pas librement en solution ! Ils circulent à travers un matériau comme les métaux, le graphite, ou le platine.



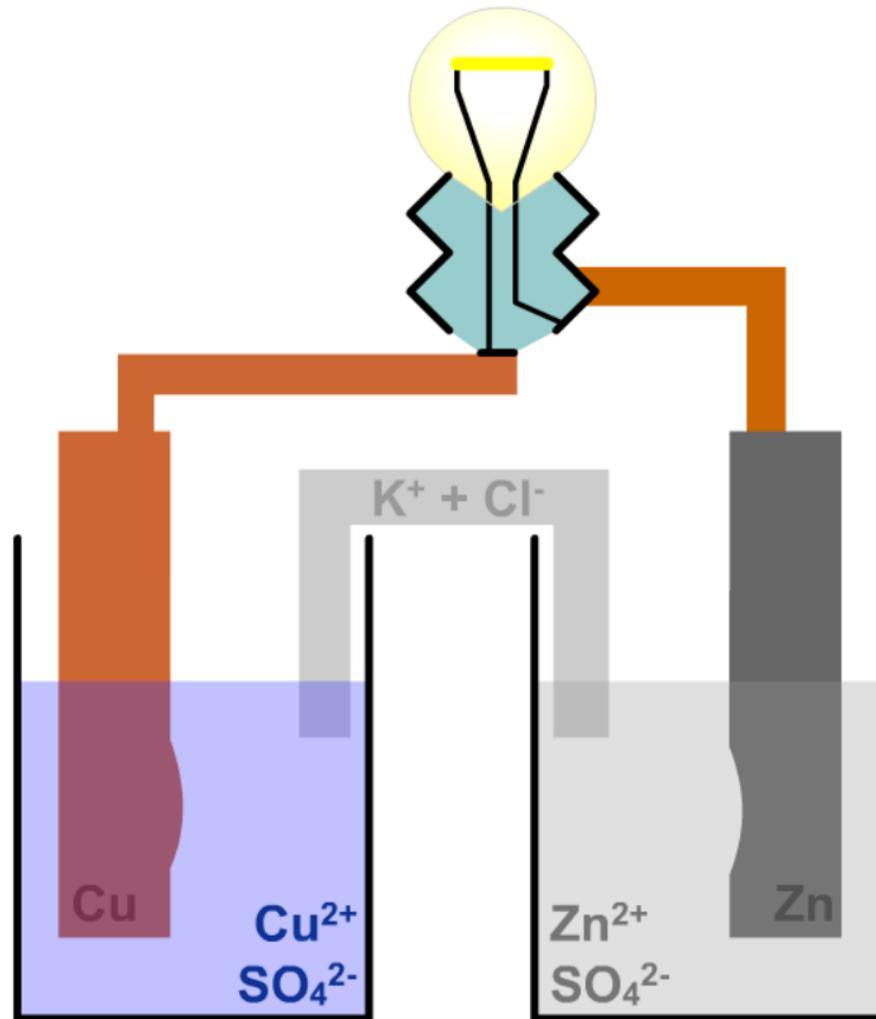
LA PILE

Une pile est donc une **association de deux demi-piles** liées entre elles par deux choses permettant de fermer le circuit pour que le courant circule librement :

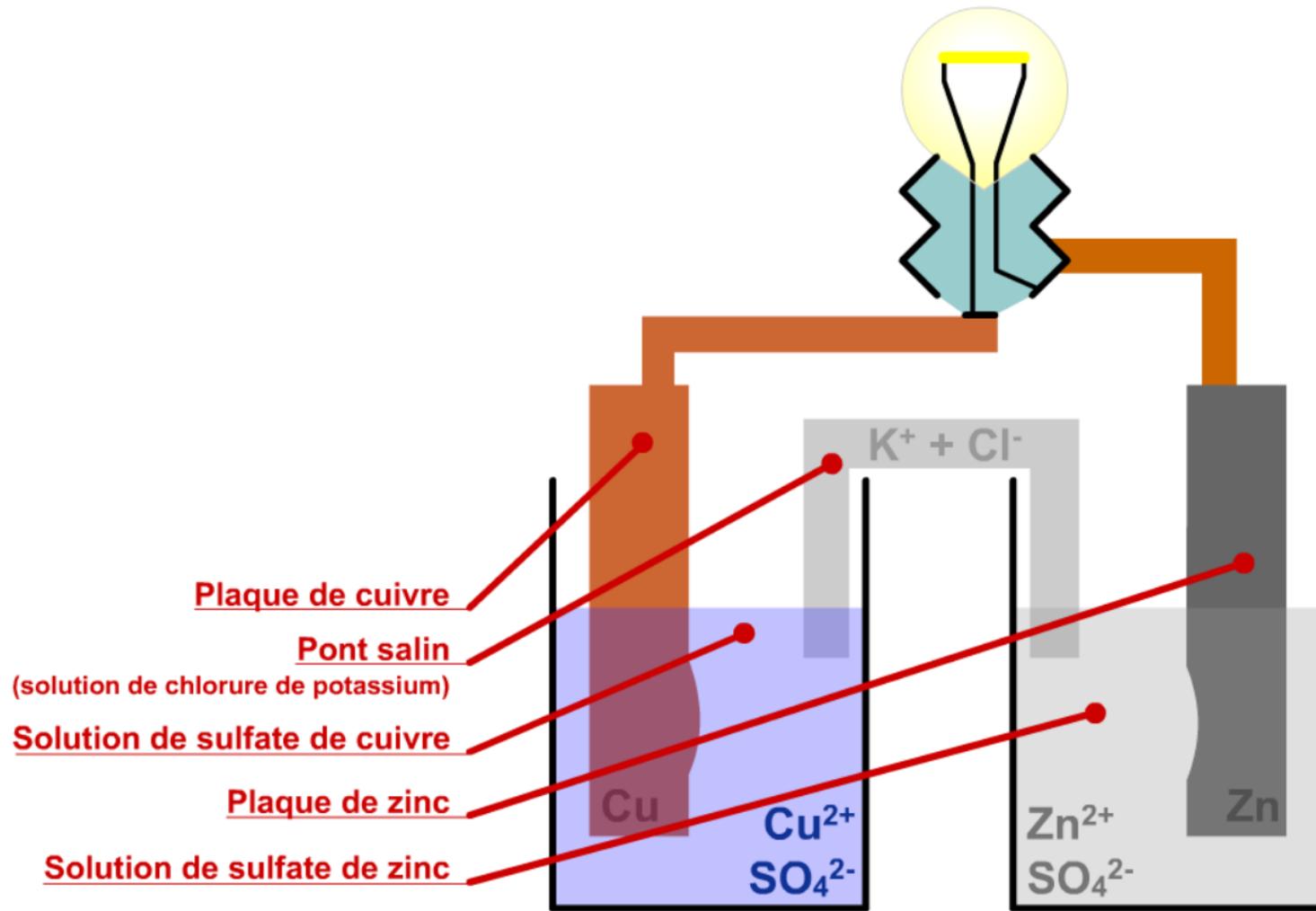
- Les deux métaux (ou électrode de platine ou de graphite) sont reliés par un **fil électrique** qui peut contenir des dipôles électrique (lampe, moteur, résistance, ...). Cela permet aux **électrons** de passer d'une demi-pile à l'autre.
- Un **pont salin** (ou une membrane perméable) permettant aux **ions** des solutions se trouvant dans les demi-piles d'y circuler pour équilibrer les charges et **faire en sorte que les deux solutions soient toujours électriquement neutres**.

S'il manque un de ces constituants, le courant électrique ne circulera pas.

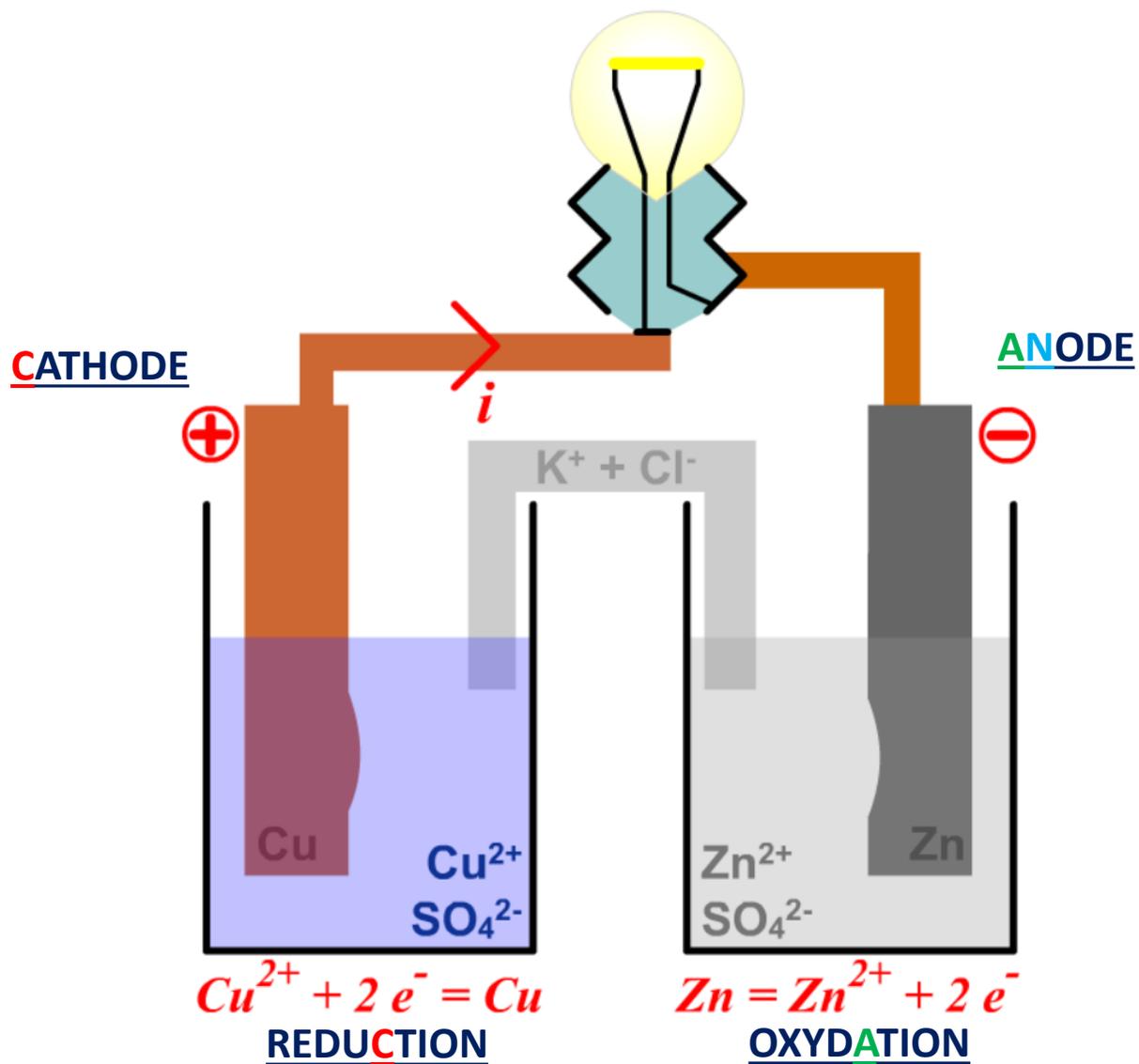
LA PILE DANIELL



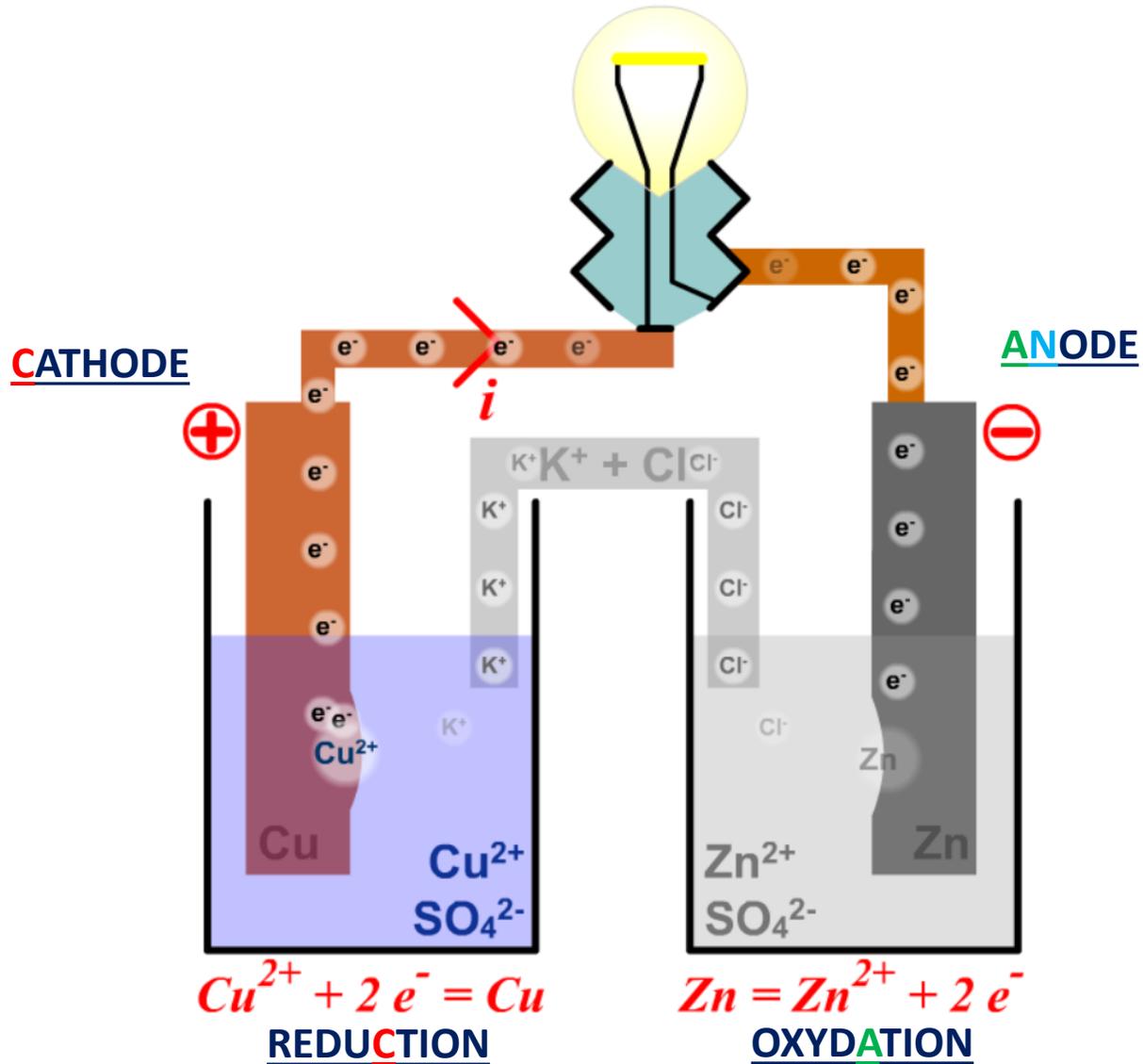
LA PILE DANIELL



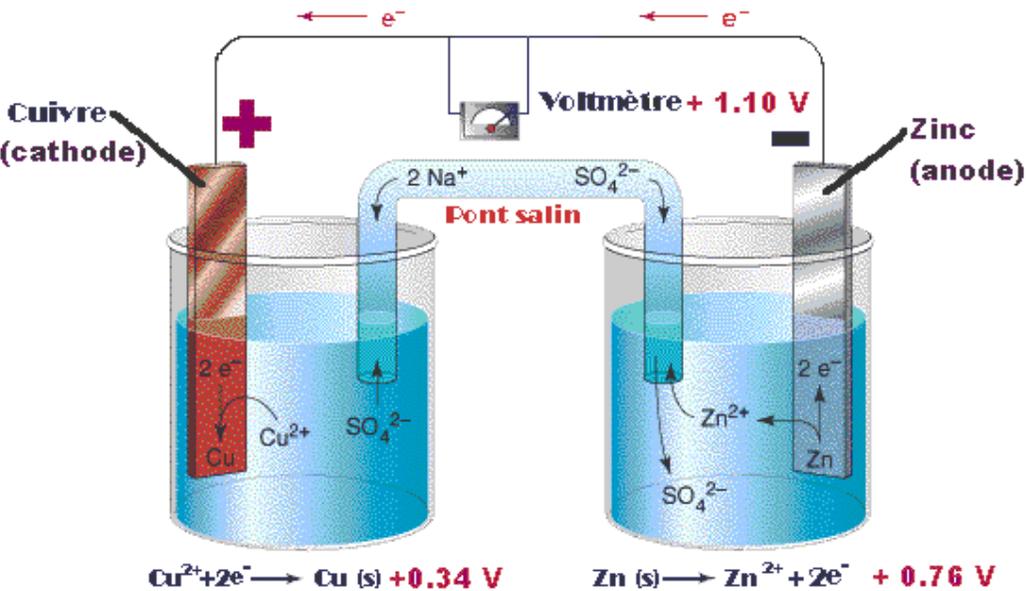
LA PILE DANIELL



LA PILE DANIELL



TENSION A VIDE



Définition



La tension à vide ΔE (ou force électromotrice fem) d'une pile représente la différence de potentiel entre la cathode et l'anode lorsqu'aucun courant ne circule : $\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

Pour la pile Daniell : $\Delta E = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$

Cette tension à vide dépend donc de la nature des demi-piles. Plus elle est importante et plus l'énergie électrique libérée par la pile le sera.

Classification électrochimique des couples Ox / Red Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C (E0)

oxydant	réducteur	$E^0(\text{V})$
F ₂ (gaz)	F ⁻	2,87
S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01
H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
Au ³⁺	Au	1,50
PbO ₂	Pb ²⁺	1,45
Cl ₂ (gaz)	Cl ⁻	1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
MnO ₂	Mn ²⁺	1,23
O ₂ (gaz)	H ₂ O	1,23
Br ₂ (aq)	Br ⁻	1,08
NO ₃ ⁻	NO(gaz)	0,96
Hg ²⁺	Hg	0,85
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	0,84
Ag ⁺	Ag	0,80
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77
O ₂ (gaz)	H ₂ O ₂	0,68
I ₂ (aq)	I ⁻	0,62
Cu ²⁺	Cu	0,34
CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	0,19
SO ₄ ²⁻	SO ₂ (aq)	0,17
S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
H ⁺	H ₂ (gaz)	0,00
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CHO	-0,12
Pb ²⁺	Pb	-0,13
Sn ²⁺	Sn	-0,14
Ni ²⁺	Ni	-0,23
Co ²⁺	Co	-0,29
Cd ²⁺	Cd	-0,40
Fe ²⁺	Fe	-0,44
Zn ²⁺	Zn	-0,76
Al ³⁺	Al	-1,66
Mg ²⁺	Mg	-2,37
Na ⁺	Na	-2,71
K ⁺	K	-2,92

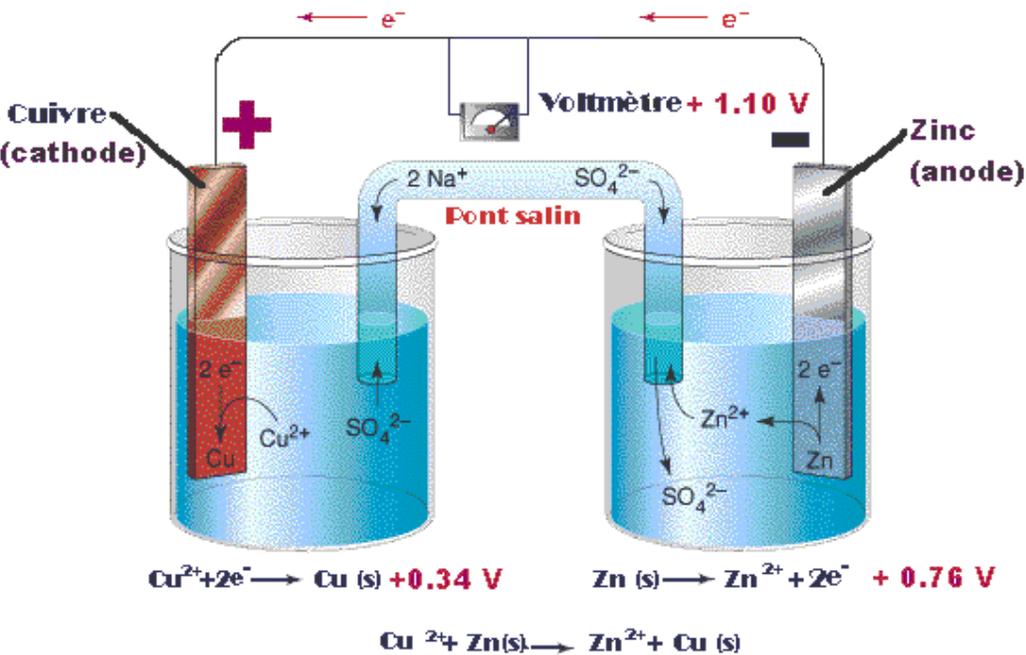
↑ LUS EN PLUS FORTS (à gauche)

↓ LUS EN PLUS FORTS (à droite)

OXYDANTS DE PLUS (à gauche)

RÉDUCTEURS DE PLUS (à droite)

TENSION A VIDE



Règle du gamma γ : l'oxydant le plus fort (potentiel) réagit avec le réducteur le plus fort :



Classification électrochimique des couples Ox / Red
Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C (E^0)

oxydant	réducteur	$E^0(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{gaz})$	F^-	2.87
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2.01
H_2O_2	H_2O	1.77
MnO_4^-	MnO_2	1.69
MnO_4^-	Mn^{2+}	1.51
Au^{3+}	Au	1.50
PbO_2	Pb^{2+}	1.45
$\text{Cl}_2(\text{gaz})$	Cl^-	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1.33
MnO_2	Mn^{2+}	1.23
$\text{O}_2(\text{gaz})$	H_2O	1.23
$\text{Br}_2(\text{aq})$	Br^-	1.08
NO_3^-	$\text{NO}(\text{gaz})$	0.96
Hg^{2+}	Hg	0.85
NO_3^-	NO_2^-	0.84
Ag^+	Ag	0.80
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0.77
$\text{O}_2(\text{gaz})$	H_2O_2	0.68
$\text{O}_2(\text{gaz})$	H_2O_2	0,68
$\text{I}_2(\text{aq})$	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,19
SO_4^{2-}	$\text{SO}_2(\text{aq})$	0,17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
H^+	$\text{H}_2(\text{gaz})$	0,00
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CHO	-0,12
Pb^{2+}	Pb	-0,13
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Ni^{2+}	Ni	-0,23
Co^{2+}	Co	-0,29
Cd^{2+}	Cd	-0,40
Fe^{2+}	Fe	-0,44
Zn^{2+}	Zn	-0,76
Al^{3+}	Al	-1,66
Mg^{2+}	Mg	-2,37
Na^+	Na	-2,71
K^+	K	-2,92

LUS EN PLUS FORTS

RÉDUCTEURS DE PLUS

OXYDANTS DE PLUS

LUS EN PLUS FORTS

USURE D'UNE PILE

Pour une pile en état de fonctionnement, on a $Q_r < K$. Le sens spontané de la réaction est donc le **sens direct** : **la pile débite un courant**.

Une pile est usée lorsque :

- Le **réactif limitant** est totalement consommé (cas d'une réaction totale)
- Le quotient de réaction Q_r a atteint la valeur de la constante d'équilibre de la réaction K : $Q_r = K$. La pile atteint alors son état d'équilibre et n'évolue plus.

On peut alors calculer la quantité maximale d'électricité Q_{\max} , ou **capacité maximale**, qu'elle peut fournir jusqu'à ce qu'elle soit usée :

$$Q_{\max} = n_f(e^-) \cdot N_A \cdot e$$

ou

$$Q_{\max} = n_f(e^-) \cdot F$$

USURE D'UNE PILE

Equation de la réaction :		$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$				Nombre d'électrons échangés = 2
<u>Etat du système</u>	<u>Avancement de la réaction</u>	<u>Quantités de matière présentes dans le système</u>				
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{Ox}_1)$	$n_i(\text{Red}_1)$	$n_i(\text{Red}_2)$	$n_i(\text{Ox}_2)$	0
En cours	x	$n_i(\text{Ox}_1) - x$	$n_i(\text{Red}_1) - x$	$n_i(\text{Red}_2) + x$	$n_i(\text{Ox}_2) + x$	$2x$
Final	$x = x_f$	$n_i(\text{Ox}_1) - x_f \approx 0$	$n_i(\text{Red}_1) - x_f \approx 0$	$n_i(\text{Red}_2) + x_f$	$n_i(\text{Ox}_2) + x_f$	$2x_f$
Final si réaction totale	$x = x_{\text{max}}$	$n_i(\text{Ox}_1) - x_{\text{max}} = 0$	$n_i(\text{Red}_1) - x_{\text{max}} = 0$	$n_i(\text{Red}_2) + x_{\text{max}}$	$n_i(\text{Ox}_2) + x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$

Ici, $K \approx 10^{37} \gg 10^4$. La réaction peut donc être considérée comme **totale**.

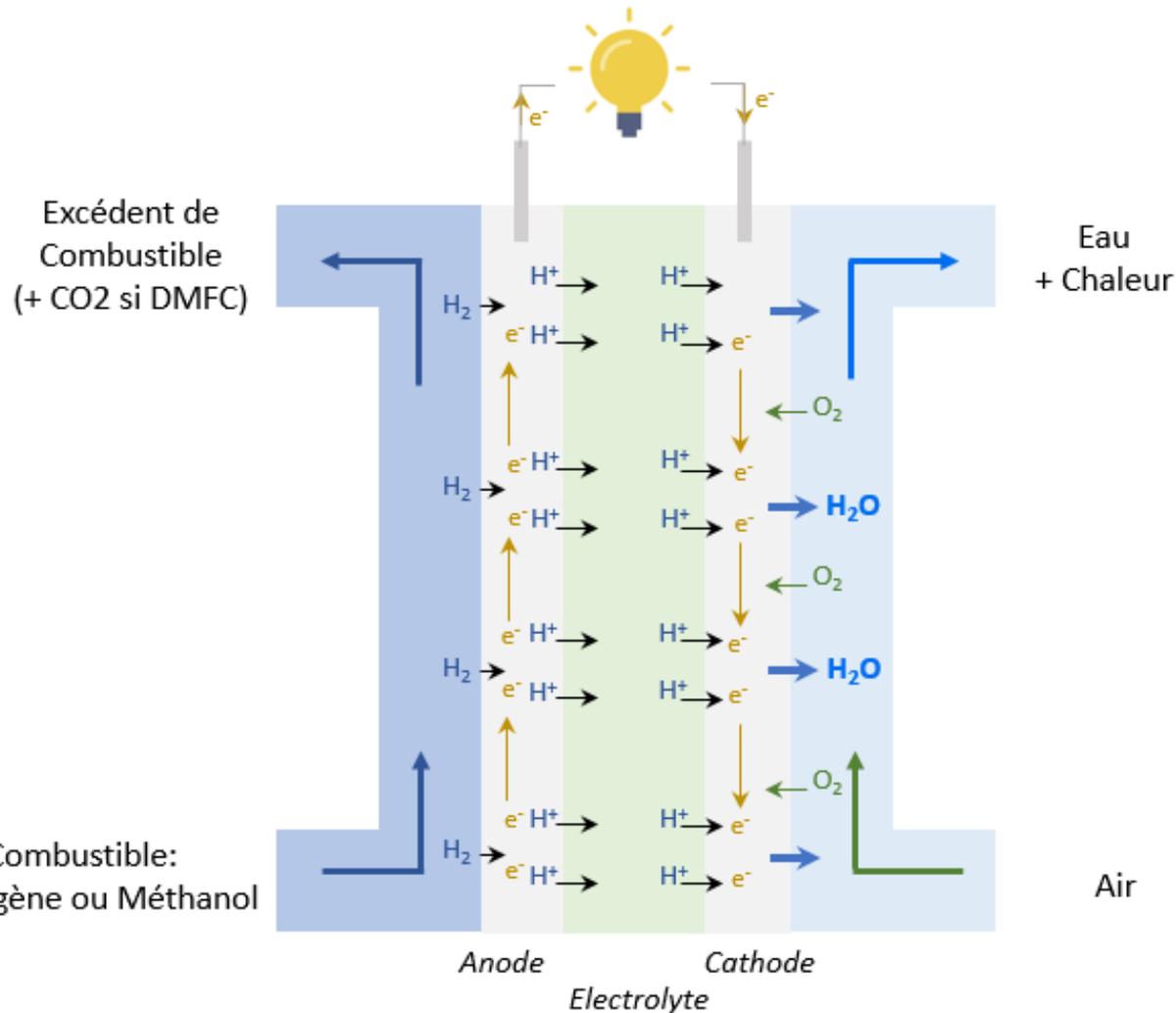
On a donc : $x_f = n_i(\text{Ox}_1)$ et $n_f(e^-) = 2x_f$

La capacité maximale de cette pile est donc de :

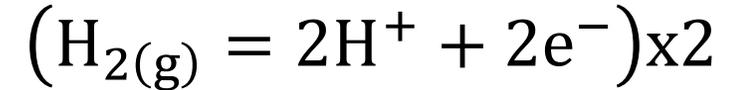
$$Q_{\text{max}} = n_f(e^-) \cdot N_A \cdot e \Rightarrow \boxed{Q_{\text{max}} = 2n_i(\text{Ox}_1) \cdot N_A \cdot e}$$

$$\text{ou } Q_{\text{max}} = n_f(e^-) \cdot F \Rightarrow \boxed{Q_{\text{max}} = 2n_i(\text{Ox}_1) \cdot F}$$

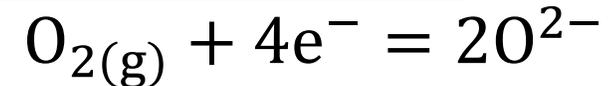
LA PILE A COMBUSTIBLE (OU A HYDROGENE)



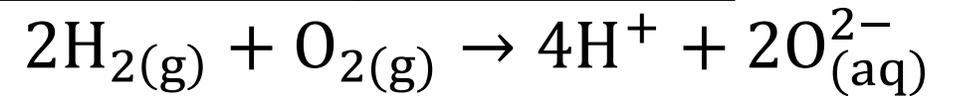
Oxydation à l'anode :



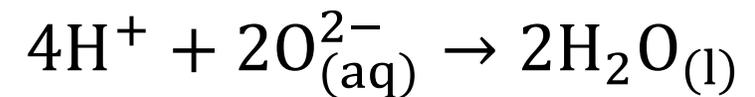
Réduction à la cathode :



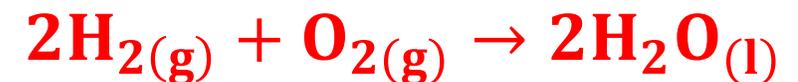
Réaction d'oxydoréduction :



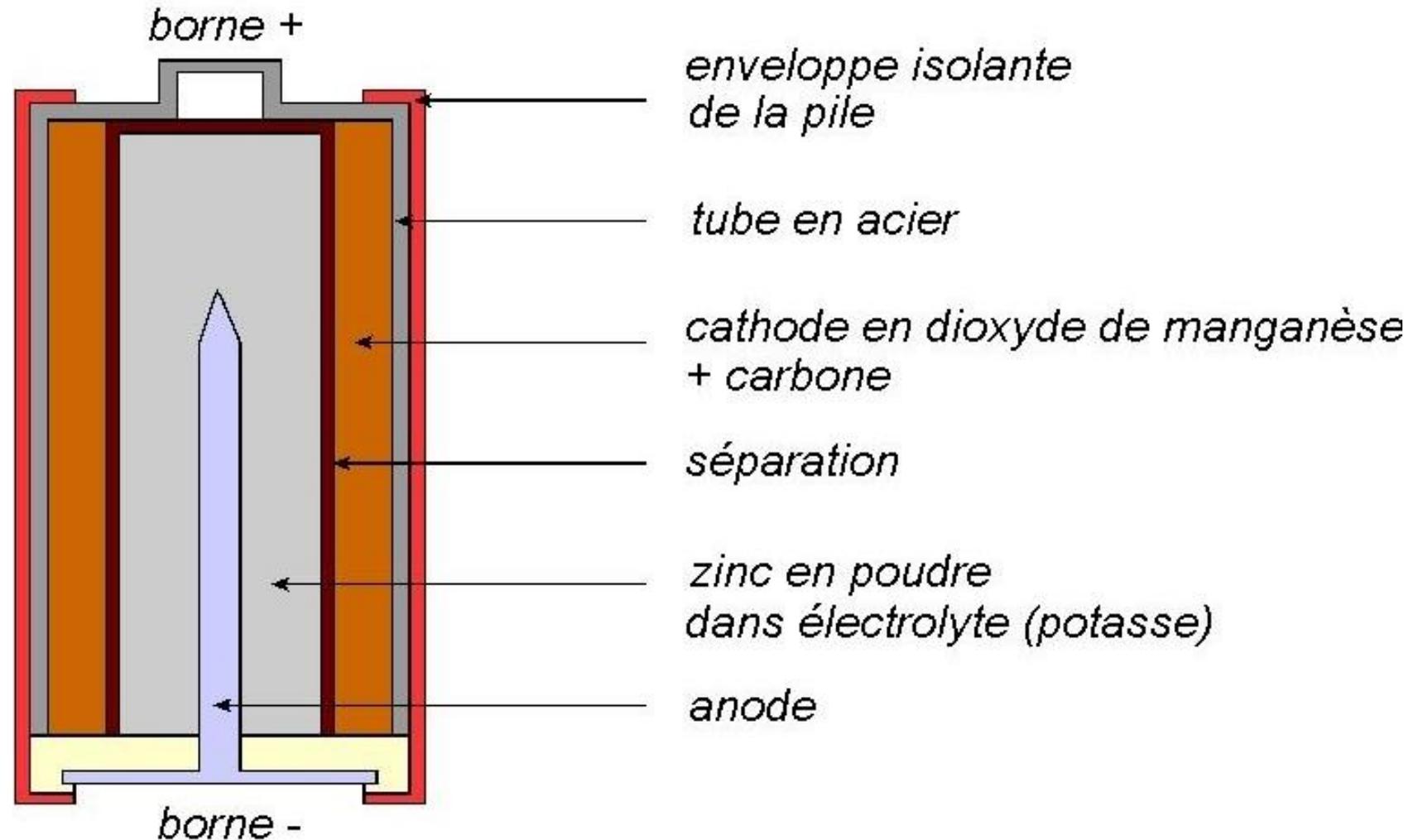
Recombinaison à la cathode :



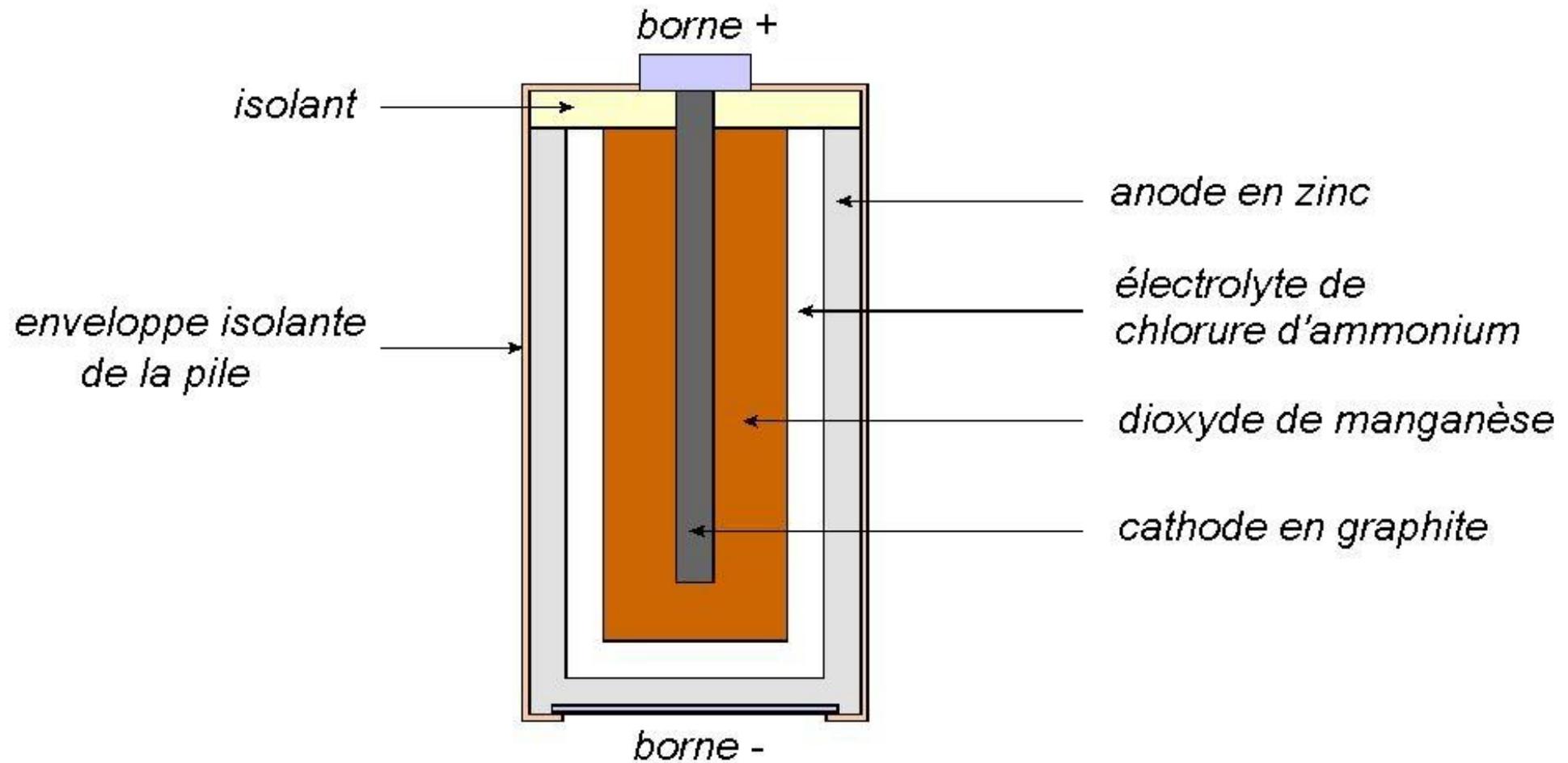
Equation bilan :



LA PILE ALCALINE



LA PILE SALINE



L'ESSENTIEL

L'intensité du courant électrique : nombre de charges électriques parcourant une section du circuit par unité de temps.

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

avec : I : l'intensité du courant électrique (en ampère A)
 Q : la quantité d'électricité parcourant une section de circuit pendant la durée Δt (en coulomb C)
 Δt : la durée (en seconde s)

Quantité d'électricité Q parcourant une section de circuit :

$$Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e \quad \text{ou} \quad Q = n(e^-) \cdot F$$

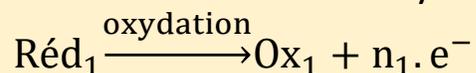
Oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Ex : dioxygène $O_{2(g)}$ du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$; ion hypochlorite $ClO_{(aq)}^-$ des couples $ClO_{(aq)}^-/Cl_{(aq)}^-$ et $ClO_{(aq)}^-/Cl_{2(g)}$; dichlore $Cl_{2(g)}$ du couple $Cl_{2(g)}/Cl_{(aq)}^-$

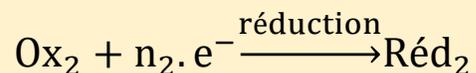
Réducteur est une espèce chimique capable de perdre un ou plusieurs électrons.

Ex : métaux des couples $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$, $Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$ ou $Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$; dihydrogène $H_{2(g)}$ du couple $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$; acide ascorbique $C_6H_8O_6$ du couple $C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$

Oxydation : un réducteur se transforme en oxydant :



Réduction : un oxydant se transforme en réducteur :



Anode : pôle négatif des piles où a lieu l'oxydation.

Cathode : pôle positif des piles où a lieu la réduction.

Constitution d'une demi-pile : couple oxydant/réducteur + électrode inerte (si le réducteur n'est pas un métal)

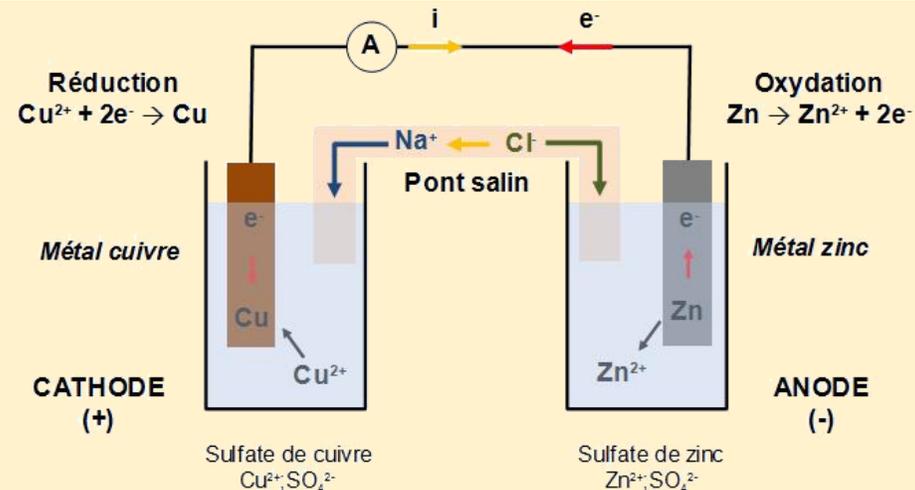
Pile : association de deux demi-piles connectées par un fil électrique (circulation d'électrons) et un pont salin (circulation d'ions).

Tension à vide ΔE d'une pile : $\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

Capacité maximale Q_{max} d'une pile :

$$Q_{\text{max}} = n_f(e^-) \cdot N_A \cdot e \quad \text{ou} \quad Q_{\text{max}} = n_f(e^-) \cdot F$$

Pile Daniell :



IDEES GRAND ORAL

Attention ! Cette partie ne donne pas de questions de grand oral mais seulement des pistes d'exploration.

Bien entendu, il est préférable de trouver vous-même une idée qui vous corresponde.

- La pile à combustible : énergie du futur ? ;
- La pile au combustible au méthanol ;
- Fonctionnement d'une pile (pile bouton, pile Leclanché, ...)
- Les batteries de voiture ;
- La corrosion ;
- L'électrolyse ;

