

## Les piles

Une pile sert à provoquer la circulation d'un courant électrique dans des fils électriques et à faire fonctionner des appareils électriques. Comment concrètement obtenir ce résultat ? Un courant électrique correspond à un déplacement de **charges électriques**.

### I Comment fabriquer une pile ?

#### La Réaction d'oxydo-réduction

Expérience : Plaque de zinc dans solution de sulfate de cuivre.

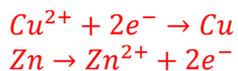
Observation :

- Les  $\text{Cu}^{2+}$  se transforment en cuivre métal.
- Le transfert d'électron d'un ion à un atome ne se manifeste du point de vue énergétique que par un échauffement de la solution siège de ces réactions d'oxydo-réduction.

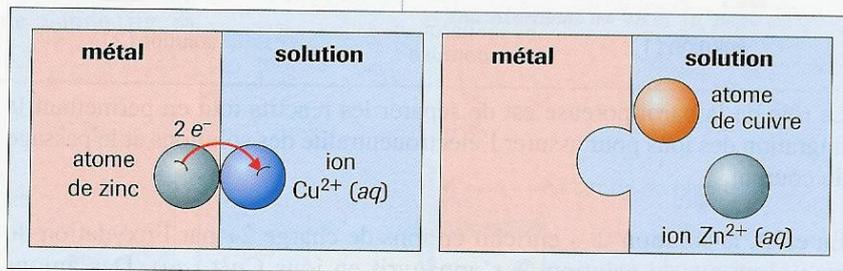
Interprétation : Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un transfert d'électron du réducteur vers l'oxydant. Il se crée donc localement un courant électrique (limité dans l'espace → échelle atomique) et dans le temps (une fois que l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est transformé en Cu, le « courant » s'arrête.



Demi-équation :



Equation bilan :



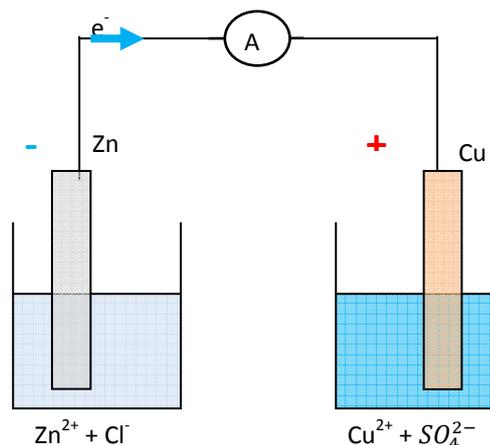
**Fig. 2** Transfert d'électrons dans le système. Un atome de zinc fournit deux électrons à un ion  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ . Il se forme un atome de cuivre et un ion  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ .

Comment provoquer maintenant un courant non localisé, passant par un fil ou un appareil électrique ?

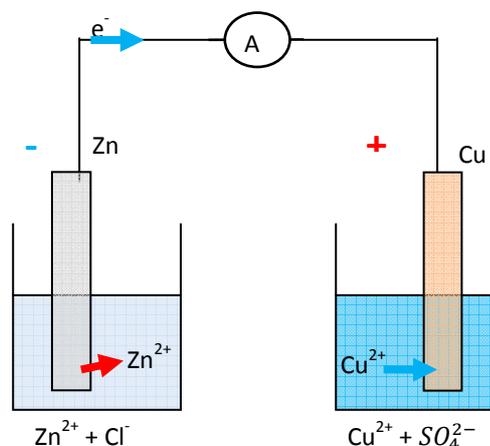
### I.b Fabrication d'une pile simple

En plaçant l'oxydant ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et le réducteur (Zn) en contact direct, on ne peut exploiter le déplacement d'électrons. Pour transformer le système en pile, il suffit d'éloigner l'oxydant ( $\text{Cu}^{2+}$ ) du réducteur (Zn) et d'obliger les électrons non pas à passer directement de l'un à l'autre mais à passer par un fil.

- ✓ Le Zn est un **réducteur** cède facilement un électron  $\text{e}^-$
- ✓ L'électrode en zinc est donc le pôle **néгатif** de la pile
- ✓ Les électrons veulent rejoindre un bon accepteur d'électron (un **oxydant**) l'ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  sera l'accepteur d'électron.



- ✓ Pour que l'électrode de zinc reste électriquement neutre (perte de charges négatives) elle doit **perdre** des charges positives sous la forme  $\text{Zn}^{2+}$
- Demi-réaction :
- $$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$$
- ✓ De même pour que l'électrode de cuivre reste électriquement neutre (réception de charges négatives), elle doit **gagner** des charges positives en attirant les **ions  $\text{Cu}^{2+}$**
  - ✓ Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  acceptent les électrons pour donner du cuivre.



Demi-réaction

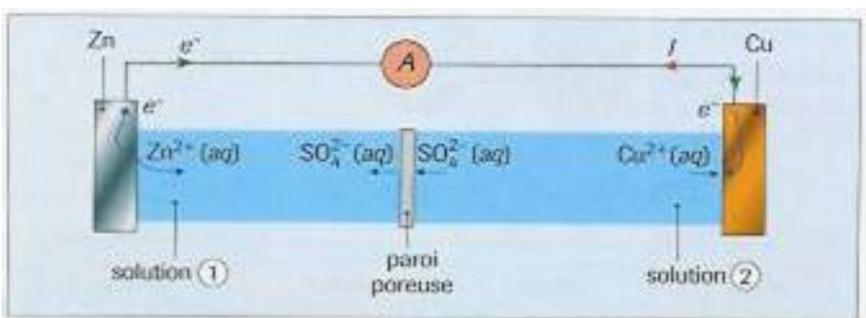


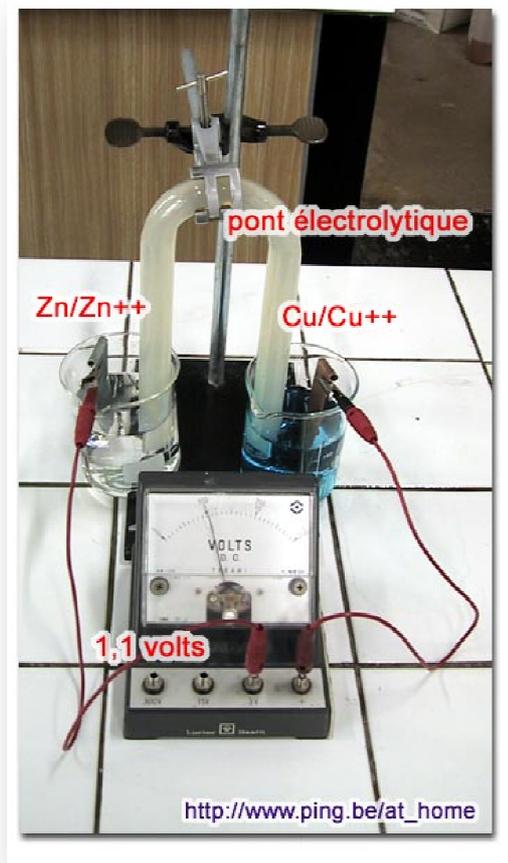
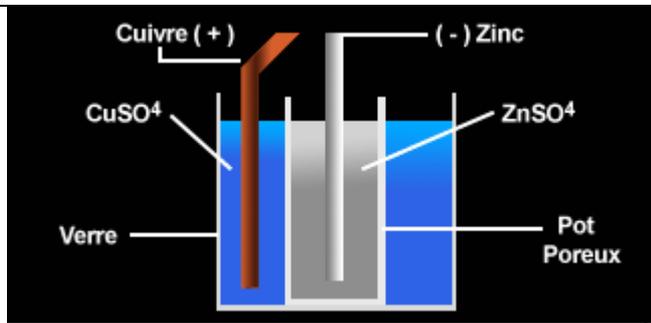
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ La solution de <math>Zn^{2+} + Cl^{-}</math> a des charges positives en excès.</li> <li>✓ La solution de <math>Cu^{2+} + SO_4^{2-}</math> a un manque de charges positive.</li> <li>✓ On ajoute un pont salin de <math>K^{+} + Cl^{-}</math> (par exemple) pour permettre la migration des charges entre les deux solutions</li> </ul>	
---	--

*Bien insister par un schéma sur le fait que l'électron ne passe pas instantanément d'un bout à l'autre du fil : les électrons jouent à saute-mouton d'atome en atome et cela se fait de proche en proche le déplacement des électrons se fait très doucement dans le fil...Mais l'arrivée d'un électron à un bout oblige un électron à l'autre bout à se détacher...  
Les électrons ne se déplacent que de l'ordre du cm/min !*

### I.c Exemple de la pile Daniel

--	--





### I.d Force électromotrice d'une pile (FEM.)

L'effet de la pile ne se manifeste pas uniquement par l'apparition d'un courant dans le fil mais aussi par une tension électrique entre les deux plaques.

La FEM de la pile est la tension entre les plaques lorsque celle-ci ne délivre aucun courant.

**Remarque :** On peut avoir une tension sans qu'aucun courant ne passe...

La FEM dépend de la capacité de l'oxydant à gagner un électron et de la capacité du réducteur à perdre un électron. Si on a un très bon donneur d'électron et un très bon accepteur d'électrons la FEM sera importante.

La FEM ne dépend pas du débit ionique. Une pile peut avoir une forte FEM et cependant un courant délivré faible si la résistance interne est grande ou si le système (cinétique) est lent.

### I.e Bornes d'une pile



- ✓ L'électrode de zinc fournit des électrons c'est donc le pôle -
- ✓ L'électrode de cuivre capte les électrons c'est donc le pôle +

## I.f Définition de cathode et d'anode

- ✓ L'anode est l'électrode où se réalise une oxydation
- ✓ La cathode est l'électrode où se réalise une réduction

Donc pour une pile :

- ✓ L'anode est le pôle -
- ✓ La cathode est le pôle +

## I.g Aspect historique

- Découverte

La découverte des piles est due au hasard. C'est l'italien Galvani qui a permis cette découverte même s'il n'avait pas compris le phénomène.

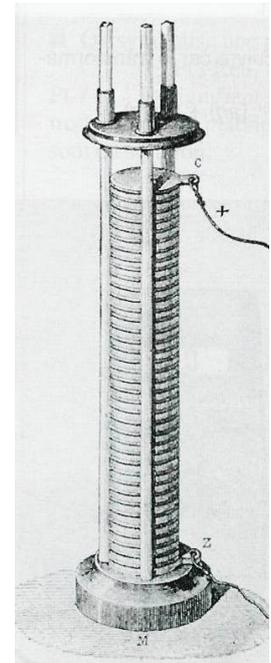
L'électricité n'était maîtrisée que sous sa forme statique à cette époque. (Électricité statique vue l'année dernière → charges provoquées par frottement et conservées dans des condensateurs) Une fois l'énergie libérée, il fallait une nouvelle fois en fabriquer par frottements...

Galvani étudiait les cuisses de grenouilles et les avait laissées à sécher sur son balcon (balcon en métal lorsqu'il approchait un autre métal pour les étudier, les cuisses étaient prises de convulsion (le message nerveux est en effet un message électrique...)). Il pensait que la décharge électrique à l'origine de ces convulsions était produite par l'animal lui-même et qu'il existait donc une électricité « animale ».

- Première pile.

Volta, un autre italien, prouva le contraire. L'électricité était produite par l'association de deux métaux différents ; la seule condition était qu'il fallait les séparer par une solution ionique pour permettre au courant de passer et les ions du couple métallique correspondant de se former ( $Zn \rightarrow Zn^{2+}$  formation préalable de  $Zn^{2+}$  par dissolution partielle de la surface du métal ) C'est donc pour ça, que sans tampon humide entre les métaux, la pile ne fonctionne pas !

Pour augmenter la FEM, il suffit d'empiler plusieurs séries de couples oxydant/réducteur. D'où le terme de pile !



Dessin de la pile de Volta transmis en 1800 à la *Royal Society* à Londres.

## II Autres types de pile / vocabulaire utilisé

### II.a Pile Daniell

Déjà vu mais vocabulaire en plus.

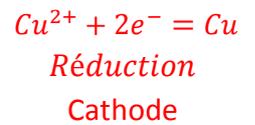
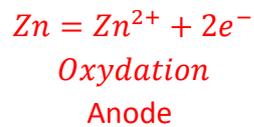
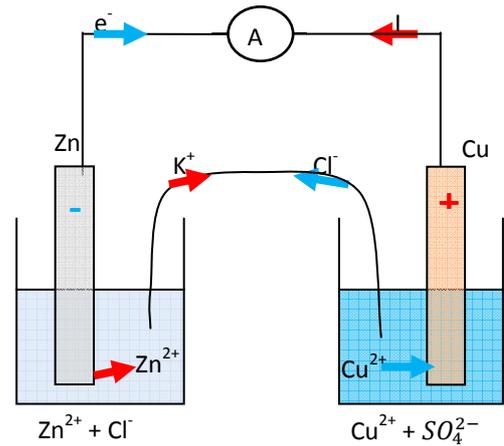
Une pile est constituée de deux compartiments séparés (demi-piles). Chaque demi-pile contient un métal et l'ion métallique associé (couple redox). Les métaux des demi-piles s'appellent les électrodes (recueillent les électrons). Pour constituer une pile, il faut relier les deux demi-piles par une jonction électrochimique encore appelée pont salin (contenant des ions) ceci pour fermer le circuit électrique et assurer l'électroneutralité des solutions.

- ✓ Schéma d'une pile Daniell.
- ✓ Réactions aux électrodes pôle +, pôle -.

Réaction de la pile : Les deux réactions d'électrode peuvent être combinées pour obtenir l'équation modélisant le fonctionnement global de la pile :



Cette réaction est identique à celle qui est associée à la transformation ayant lieu lorsque les espèces chimiques sont mélangées.



## II.b Représentation formelle d'une pile

### II.b.1 Définition

Voici les deux demi-piles avec à gauche l'espèce présente initialement :

- ✓  $M_{1(s)}/M_1^{n1+}$  ( le signe - figure la borne négative, qui s'appelle anode car elle est le siège d'une *oxydation* )
- ✓  $Mn_2^{n2+}/M_{2(s)} +$  ( le signe + figure la borne positive, qui s'appelle cathode car elle est le siège d'une *réduction* )

Une pile est constituée de deux demi-piles : le pont salin est représenté par deux barres obliques :

Avec la borne - à gauche en commençant par l'électrode solide et la borne + à droite en terminant par l'espèce solide :

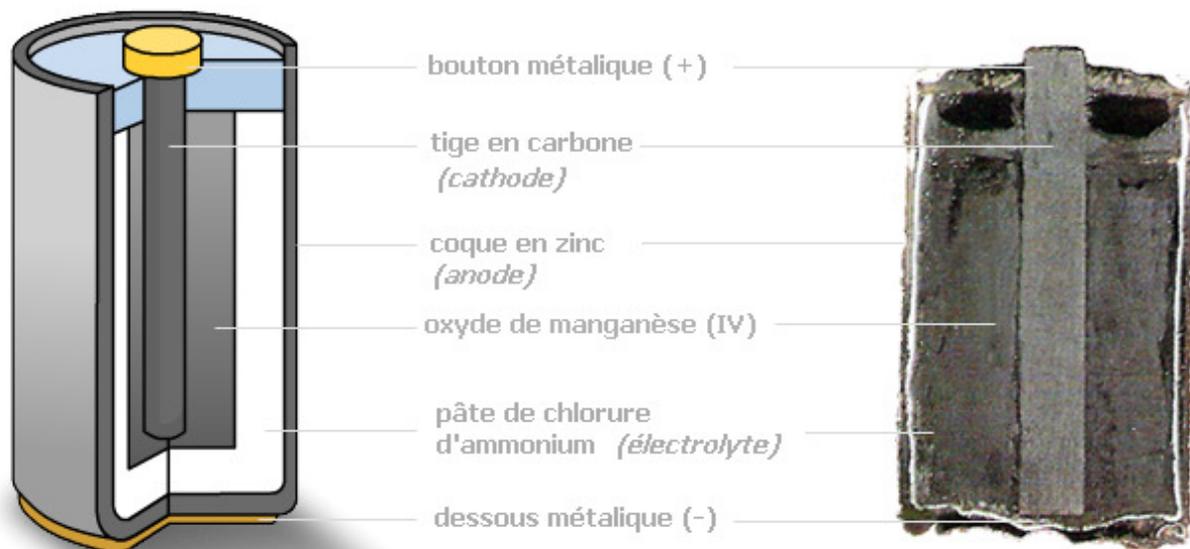


### II.b.2 Exemple: La pile Daniell

Schématiser la pile Daniell:

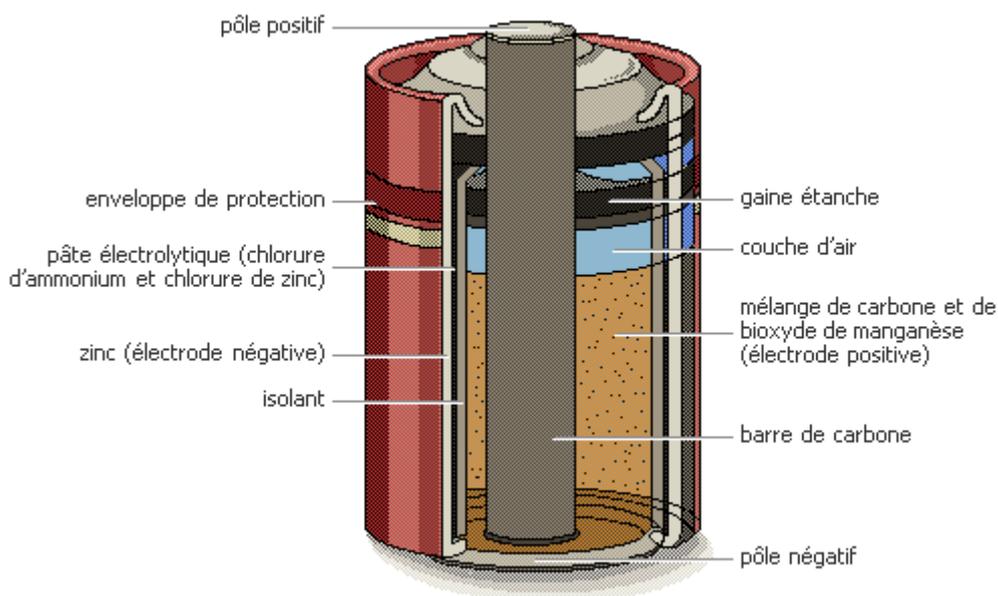


## II.b.1 Exemple pile d'une pile alcaline : pile Leclanché



## II.c Piles baton

Peut-on utiliser une pile Daniell pour faire fonctionner des appareils électriques : oui mais résistance interne forte (dépend surtout du pont salin utilisé) et surtout intransportable. Cette pile est une pile humide : si les solutions se renversent, elles peuvent endommager les appareils électriques. Invention de piles sèches qui ne coulent pas...



**Pile Leclanché**

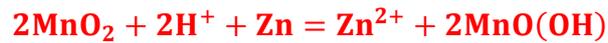
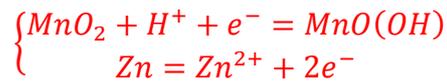
1) Ecrire la formule d'une solution de chlorure d'ammonium.



2) La solution de chlorure d'ammonium est-elle acide ou basique ?

C'est une solution acide car  $\text{NH}_4^+$  est un acide. (Peut libérer un proton)

3) Ecrire la réaction lors de la décharge de la pile saline



Dans une pile alcaline (pile Mallory) l'électrolyte est de la potasse caustique (KOH).

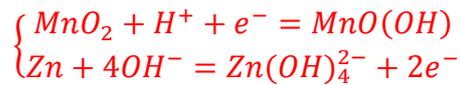
4) Ecrire la formule d'une solution de potasse caustique.



5) La solution de potasse caustique est-elle acide ou basique ?

Basique car présence d'ions  $\text{OH}^-$

6) Ecrire la réaction lors de la décharge de la pile alcaline



Soit en simplifiant :



En milieu acide on prendra les couples :	En milieu basique on prendra les couples :
$\text{MnO}_2 / \text{MnO}(\text{OH})$ (manganite) $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{MnO}_2 / \text{MnO}(\text{OH})$ (manganite) $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$