



Cours chimie : Piles électrochimiques

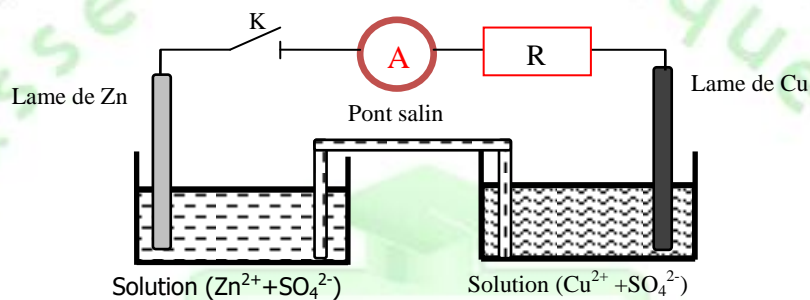
BARHOUMI. Mourad

Section : 4M-4Sc.Exp

I-La pile Daniell

1- Transfert indirect d'électrons d'un réducteur à un un oxydant

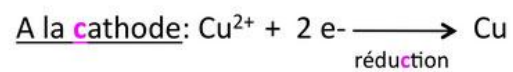
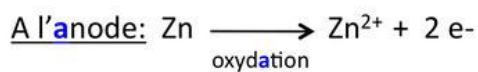
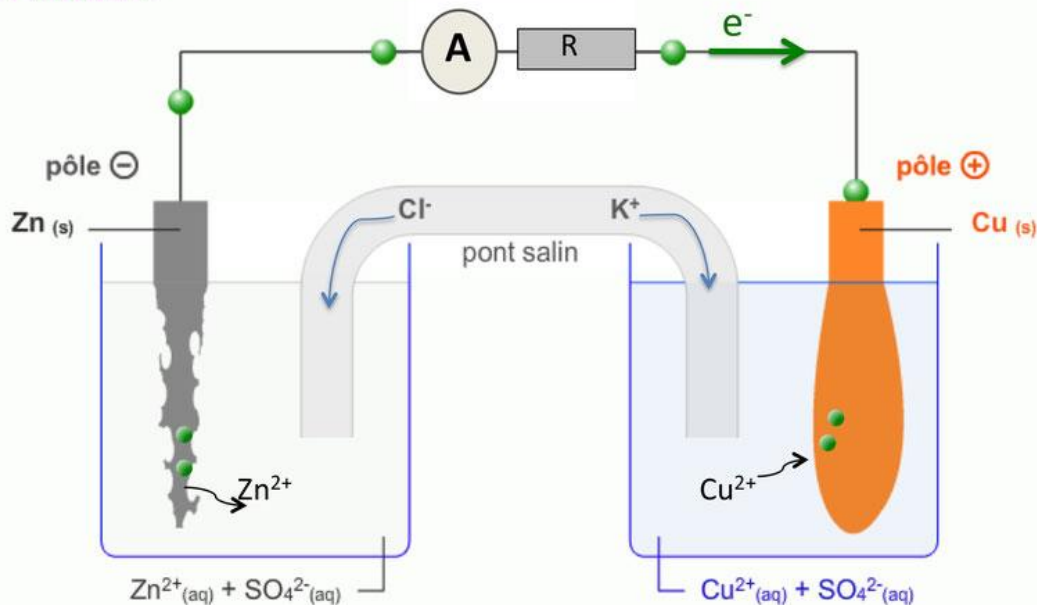
Dispositif expérimental



Lorsqu'on ferme l'interrupteur k

- Passage d'un courant électrique de la lame de cuivre (Cu) vers la lame de zinc (Zn)
- Sur la lame de cuivre il apparaît un dépôt de cuivre

● électron e⁻





Cette électrode (lame de cuivre) est appelé **cathode**

- La lame de zinc s'amincît



Cette électrode (lame de zinc) est appelé **anode**

- La réaction d'oxydoréduction qui se produit dans ce dispositif est alors



Conclusion

Au cours de cette réaction il ya transfert indirect d'électrons de la lame de zinc vers (Cu^{2+})
Ce dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est appelé **pile électrochimique**

Une pile est constituée de deux demi-piles reliées par une jonction électrochimique ou pont salin.

Une **demi-pile** correspond à un couple redox. Elle est formée d'un conducteur électrique (métal, graphite) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte)

Le pont salin ou jonction électrochimique :

Le pont salin ou jonction électrochimique est obtenu soit :

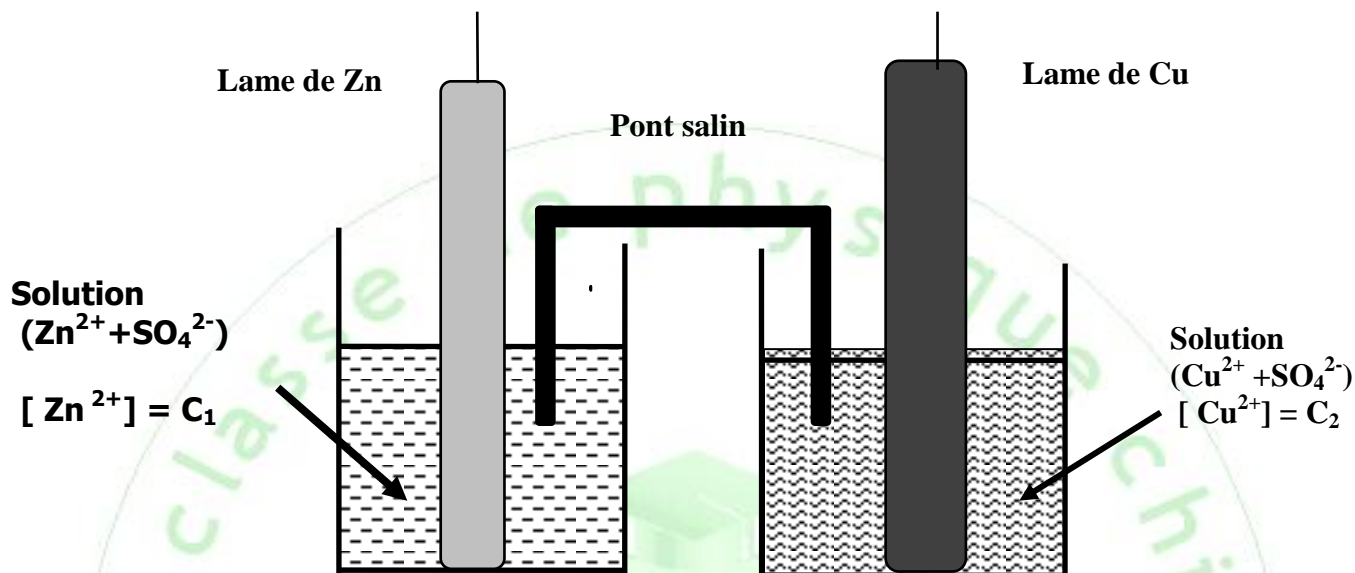
- par une bande de papier filtre imbibée de nitrate de potassium.
- un tube en U qui contient une solution de KCl ou de KNO_3 gélifiée.

Son rôle est

- ❖ D'assurer la neutralité électrique des deux solutions
- ❖ D'assurer la continuité électrique du circuit entre les deux compartiments
- ❖ D'empêcher le mélange des deux solutions

2- Représentation de la pile Daniell

Par un schéma



Par un symbole



3- Equation associée



4- Force électromotrice de la pile

$$\begin{aligned} E &= V_{\text{borne Droite}} - V_{\text{borne Gauche}} \\ &= V_{\text{bCu}} - V_{\text{bZn}} \end{aligned}$$



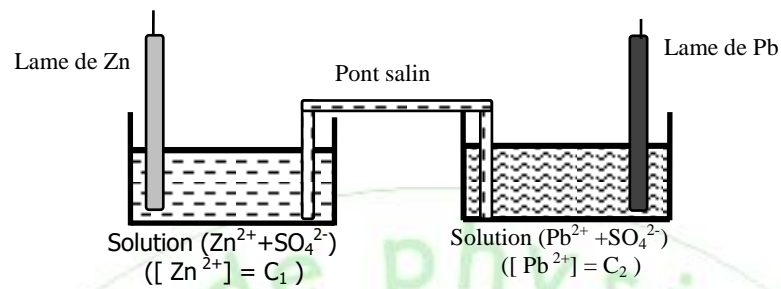
5- Signe de la F.é.m. et sens de la réaction chimique :

$E > 0$ la réaction **directe** se produit spontanément.

$E < 0$ la réaction **inverse** se produit spontanément.

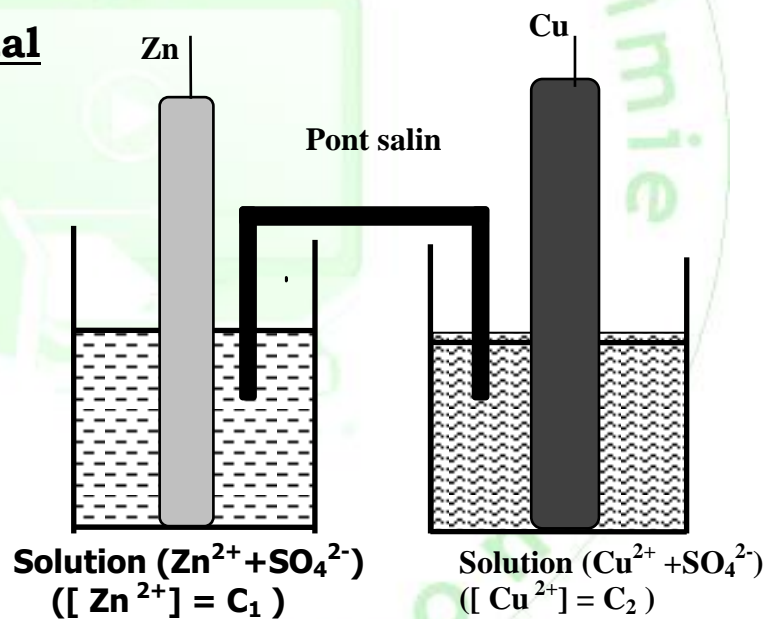
$E = 0$ il n'y a pas de réaction possible spontanément
(Équilibre dynamique)

II- Autres exemples de pile de type Daniell : Pile zinc-Plomb

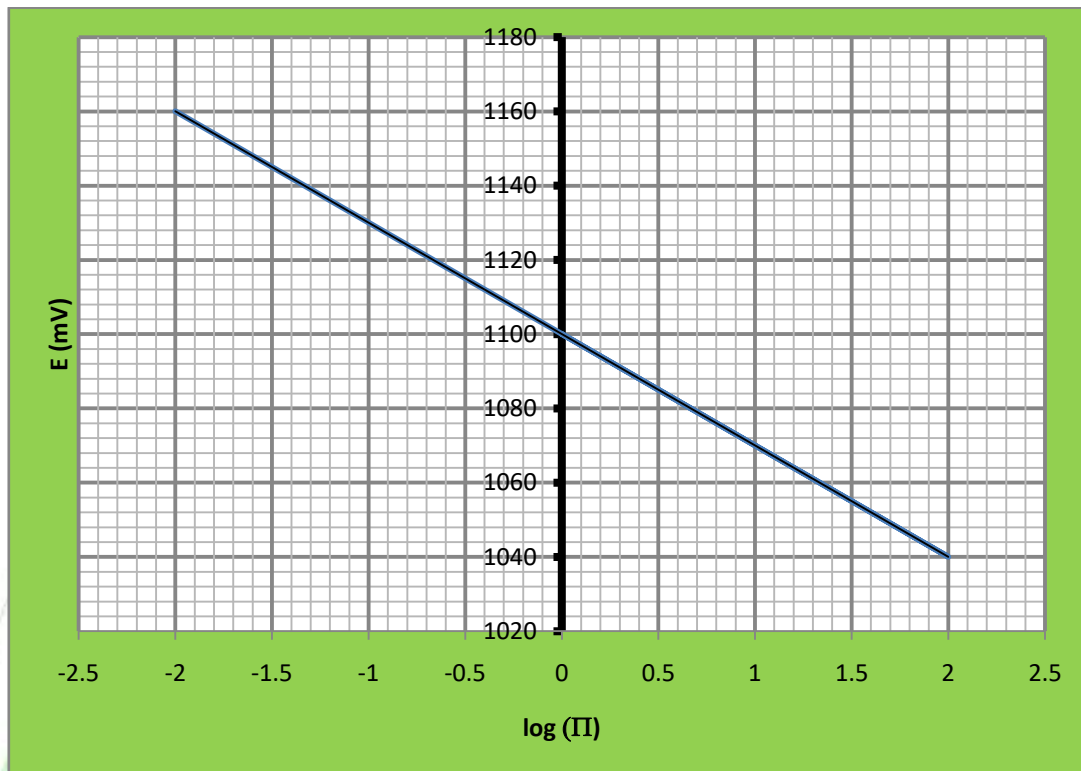


III- Etude de l'influence des concentrations sur la f.e.m. d'une pile

Dispositif expérimental



On fait varier les concentrations C_1 et C_2 et on mesure chaque fois la f.é.m. E de la pile réalisée. La courbe représentant la fonction $E=f(\log \pi)$ est donnée par la figure ci-dessous.



Interprétation

La courbe ainsi obtenue montre, qu'à température constante, la f.é.m. E de la pile dépend des concentrations réalisées dans les deux compartiments et qu'elle est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π de l'équation chimique associée :

$$E = a \log \Pi + b$$

Où b est la valeur de E lorsque $\Pi = 1$ dite "**f.e.m. standard**" de la pile notée conventionnellement par E° et a est une constante qui dépend de la température et qui vaut $-0,03 \text{ V}$ à 25°C .

E peut donc s'écrire sous la forme :

$$E = E^\circ - 0,03 \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Généralisation

A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox

M_1^{n+} / M_1 et M_2^{n+} / M_2 ,

La f.é.m. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations A 25°C

$$E = E^\circ - \frac{0.06}{n} \log \pi$$

- E° est la force électromotrice standard ;
- $\pi = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$ est la fonction des concentrations relative à l'équation chimique



- n représente le nombre d'électrons qui apparaît dans les équations formelles permettant d'écrire l'équation chimique associée à la pile.

Attention : Pour donner l'expression de la fonction des concentrations π , on doit utiliser l'équation chimique associée à la pile et non l'équation de la réaction possible spontanément

IV- Constante d'équilibre K associée à une pile

On dit qu'une pile est usée (à rejeter) lorsque sa f.e.m est nulle ($E=0$) : il n'y aura plus de circulation de courant (c'est-à-dire d'électrons) dans le circuit, la réaction aboutit à un état d'équilibre dynamique ($\pi = K$).

Pile usée \Leftrightarrow f.e.m $E = 0 \Leftrightarrow \pi = K$

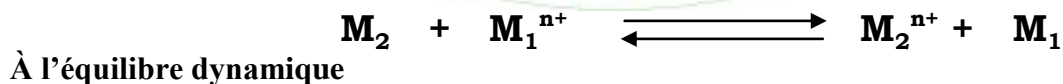
$$0 = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log K \quad \text{d'où} \quad \log K = \frac{nE^\circ}{0,06} \rightarrow$$

$$K = 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

$$\text{Pour } n=2, \text{ on a } K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} \Leftrightarrow E^\circ = 0,03 \log K$$

V- Comparaison des forces de couples redox d'après la valeur de f.e.m standard E° de la pile correspondante

A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox M_1^{n+} / M_1 et M_2^{n+} / M_2 ,
La réaction associée à cette pile



$$K = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$$

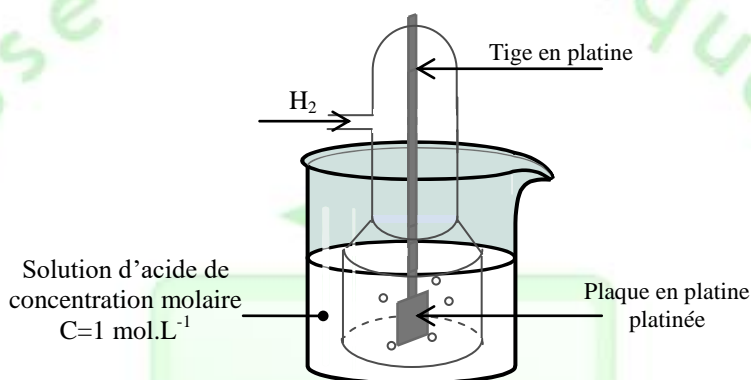
\rightarrow

$$K = 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

- ❖ Si $E^\circ > 0 \rightarrow K > 1 \rightarrow M_1^{n+}$ est un oxydant plus fort que M_2^{n+}
 M_2 est un réducteur plus fort que M_1
- ❖ Si $E^\circ < 0 \rightarrow K < 1 \rightarrow M_2^{n+}$ est un oxydant plus fort que M_1^{n+}
 M_1 est un réducteur plus fort que M_2

VI- Le potentiel standard d'oxydoréduction

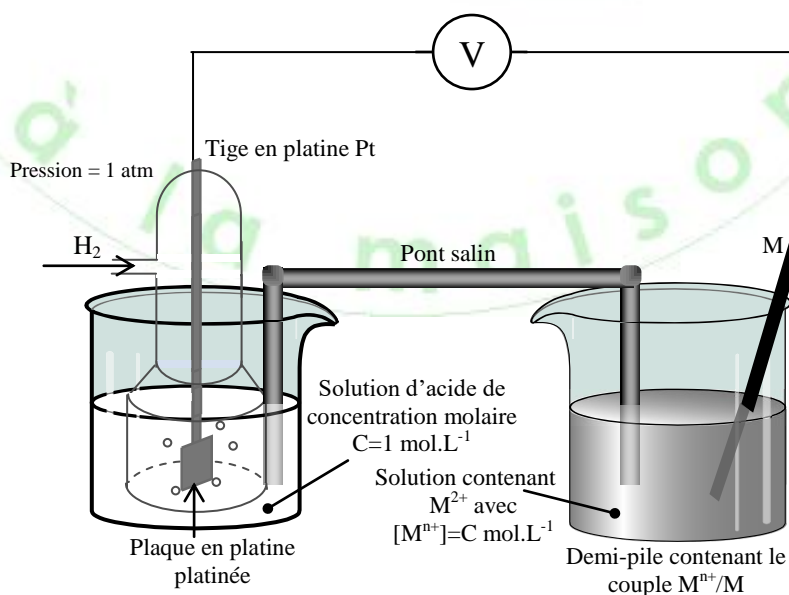
1- L'électrode normale à hydrogène (E.N.H)



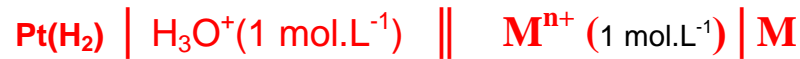
Le potentiel de l'électrode normale à hydrogène (ENH) est pris, par convention, nul donc $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

2- Le potentiel d'électrode d'un couple rédox

Le potentiel d'un couple Ox/Red, symbolisé par $E(\text{Ox/Red})$ est par définition la f.e.m de la pile formée par l'ENH placée à gauche et le couple Ox/Red placé à droite



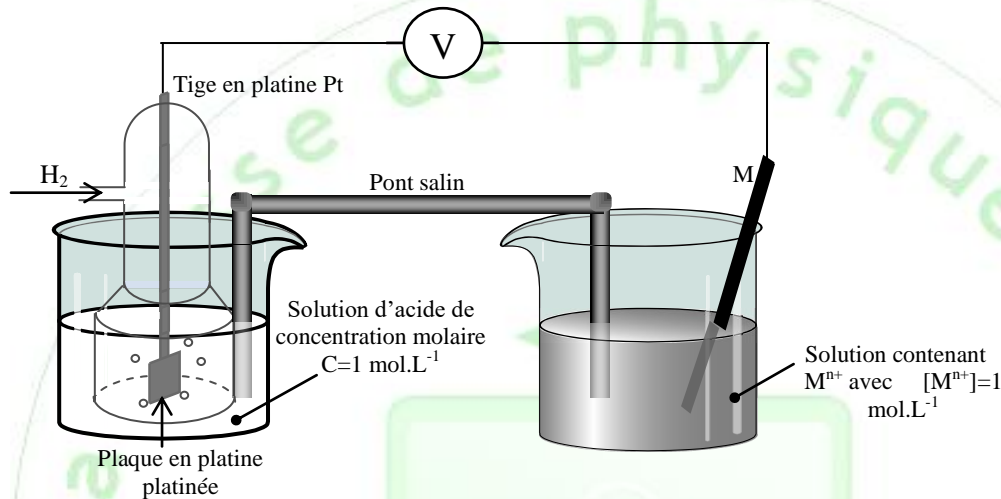
Symbole de la pile :



La f.e.m de cette pile est $E = E(\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}) - E^0(\text{ENH}) = E(\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}) - 0 = E(\text{M}^{\text{n}+}/\text{M})$.

3- Le potentiel normal d'électrode d'un couple redox

Lorsque la concentration des ions $\text{M}^{\text{n}+}$ est égale à **1 mol.L⁻¹** le potentiel d'électrode est dit potentiel **normal** d'électrode et symbolisé par **E⁰(Mⁿ⁺/M)**.



La f.e.m de cette pile est $E = E^0(\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}) - E^0(\text{ENH}) = E^0(\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}) - 0 = E^0(\text{M}^{\text{n}+}/\text{M})$.

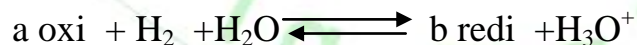
Exemples de potentiel normal d'électrode :

Couple Ox/Red	Fe ²⁺ /Fe	H ⁺ /H ₂	Zn ²⁺ /Zn	Sn ²⁺ /Sn	Cu ²⁺ /Cu
E ⁰ (Ox/Red) (V)	- 0,44	0	- 0,76	- 0,14	0,34

VII- Classification électrochimique des métaux

1- Comparaison d'un couple Mⁿ⁺/M au couple H₃O⁺/H₂

Connaissons la f.é.m. E⁰(oxi/redi) du couple redox oxi/redi



$$K = 10^{\frac{n E^0_{\text{oxi/redi}}}{0.06}}$$

- $E^0_{\text{oxi/redi}} > 0 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow \begin{cases} \text{oxi plus fort que H}_3\text{O}^+ \\ \text{H}_2 \text{ plus fort que redi} \end{cases}$
- $E^0_{\text{oxi/redi}} < 0 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow \begin{cases} \text{oxi moins fort que H}_3\text{O}^+ \\ \text{H}_2 \text{ moins fort que redi} \end{cases}$

2- Détermination de la f.é.m. standard d'une pile

Soit la pile symbolisée par $M_2 \mid M_2^{n+} \parallel M_1^{n+} \mid M$

$$E = E(\text{couple de droite}) - E(\text{couple de gauche}) = E(M_1/M_1^{n+}) - E(M_2/M_2^{n+})$$

Quand $\pi = 1$

$$E^0 = E^0(\text{couple de droite}) - E^0(\text{couple de gauche}) = E^0(M_1/M_1^{n+}) - E^0(M_2/M_2^{n+}) = E_D^0 - E_G^0$$

Exemple :

La pile Daniell $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$

$$E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V et } E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V.}$$

$$E^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V.}$$

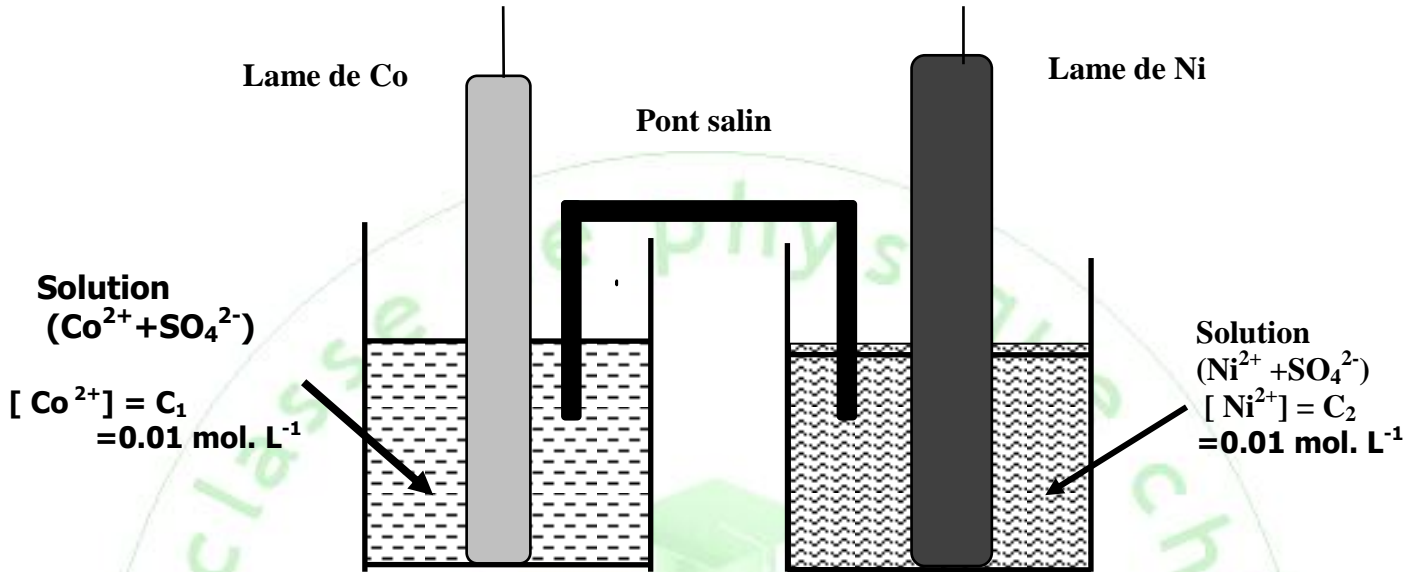
3- Classification électrochimique des couples redox

Le couple redox qui a le potentiel normal le plus grand est le couple qui a le pouvoir oxydant le plus important (donc le pouvoir réducteur le plus faible).

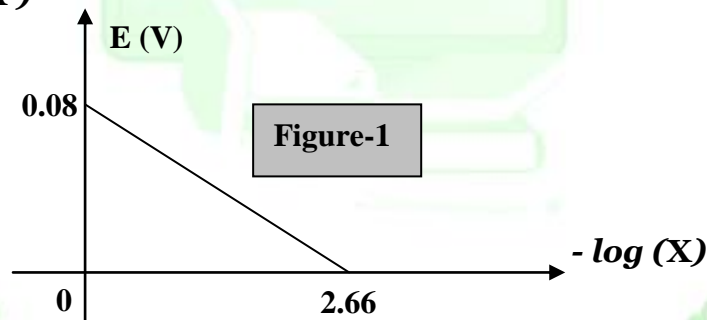
Zn/Zn^{2+}	Fe^{2+}/Fe	Sn^{2+}/Sn	H^+/H_2	Cu^{2+}/Cu	couple
-0,76	-0,44	-0,14	0	0,34	E^0 (V) →
Pouvoir oxydant croissant					
Pouvoir réducteur décroissant					

Exercice

A 20°C, on se propose d'étudier une pile électrochimique (P) schématisée par



- 1- Donner le symbole de cette pile (p)
 - 2- Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à cette pile
 - 3- On fixe $[Co^{2+}] = C_1 = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ et on fait varier $[Ni^{2+}] = X \text{ mol.L}^{-1}$
- On mesure à chaque fois la force électromotrice (f.é.m) E de la pile. Le graphe de la **figure-1** représente les variations de la force électromotrice E de la pile en fonction de $(-\log X)$

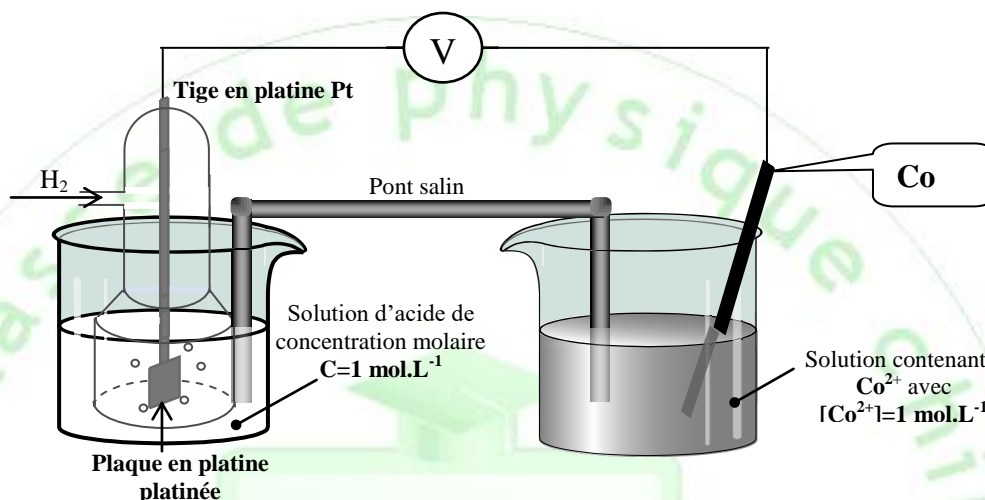


- a- Exprimer la fonction des concentrations Π de la pile en fonction de X
- b- Exprimer la force électromotrice E en fonction de sa force électromotrice standard E° et des concentrations $[Ni^{2+}]$ et $[Co^{2+}]$
- c- Montrer que la force électromotrice E de la pile peut s'exprimer par la relation suivante

$$E = E^\circ + 0.06 + 0.03 \log X$$

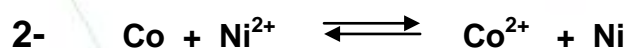
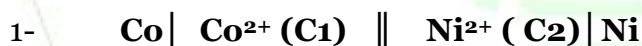
- d- En déduire, à partir du graphe, la f.é.m. standard E° de la pile (p)
- e- Calculer la constante d'équilibre K correspondant à la réaction associée à la pile (p)
- f- Ecrire, en le justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile en circuit fermé
- g- Pour quelle valeur de $[Ni^{2+}]$ la pile se trouve épuisée (ne débite pas du courant) ?

- 4- A partir de l'état d'équilibre, on dilue 20 fois, par ajout de l'eau distillée, la solution contenant les ions Ni^{2+}
- Calculer la nouvelle valeur de la f.e.m de la pile (P), juste après la dilution
 - En déduire l'effet de cette dilution sur le déplacement de l'équilibre chimique Dans la pile (P)
- 5- La mesure de la f.é.m. E de la pile schématisée par la figure ci-dessous donne $E = -0.28 \text{ V}$



- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile
- Indiquer ce que représente E pour le couple Co^{2+}/Co
- Déduire alors le potentiel normal du couple (Ni^{2+}/Ni) : $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$
- Comparer les pouvoirs réducteurs des deux couples redox (Co^{2+}/Co) et (Ni^{2+}/Ni)

Correction



3-

a- $\Pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \frac{\text{C}_1}{\text{X}}$

b- La f.e.m E de la pile est donnée par l'expression suivante

$$E = E^\circ - \frac{0.06}{n} \log \pi$$

c-
$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.06}{2} \log \frac{\text{C}_1}{\text{X}} \\ &= E^\circ - 0.03 (\log \text{C}_1 - \log \text{X}) \\ &= E^\circ - 0.03 (\log 0.01 - \log \text{X}) \\ &= E^\circ - 0.03 (-2 - \log \text{X}) \\ &= E^\circ + 0.06 + 0.03 \log \text{X} \quad (1) \end{aligned}$$

- d- La courbe $E=f(-\log X)$ est un segment de droite
 D'équation $E= b+ a (-\log X)$
 $b= 0.08$ v (d'après la courbe ordonné à l'origine)
 $a=\text{pente de la courbe}=\frac{0.08-0}{0-2.66}=-0.03$

$$\Rightarrow E= 0.08 + 0.03 \log X$$

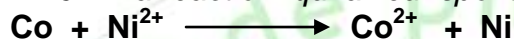
Par identification avec l'expression théorique (1)

$$\rightarrow E^{\circ} + 0.09 = 0.08$$

$$\rightarrow E^{\circ} = 0.08 - 0.06 = 0.02 \text{ V}$$

e- $K = 10^{\frac{n E^{\circ}}{0.06}} = 10^{\frac{2 \times 0.02}{0.06}} = 4.64$

f- $K > 1 \rightarrow E > 0 \rightarrow$ la réaction qui a lieu spontanément est la réaction directe



g- La pile ne débite plus : $E=0$ et $\Pi = K$

Pile épuisé $\rightarrow E=0$ v $\rightarrow 0.08 + 0.03 \log X = 0$

$$\Rightarrow \log X = -\frac{(0.08)}{0.03} = -2.66 \Rightarrow [\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = X = 2.15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

4-

a- On dilution 20 fois de la solution contenant Ni^{2+}

$$\rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} / 20 = 1,075 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cherchons $[\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}} = ?$

Tableau d'avancement volumique :

Equation chimique de la réaction		$\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration molaire en mol.L^{-1}			
Initial	0		C2	C1	
final	yf		C2-yf	C1+yf	

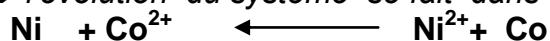
A l'équilibre on a

$$C2 - yf = 2.15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow yf = C2 - 2.15 \cdot 10^{-3} = 0.01 - 2.15 \cdot 10^{-3} = 7.85 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}} = C2 - yf = 0.01 - 7.85 \times 10^{-3} = 2.15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E = E^{\circ} - 0.03 \log \Pi = E^{\circ} - 0.03 \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = 0.02 - 0.03 \log \frac{0.00215}{1.075 \times 10^{-4}} = -0.02$$

b- $E < 0 \rightarrow$ l'évolution du système se fait dans le sens de la formation de Ni^{2+}



5-



b- Cette valeur correspond la f.é.m. standard du couple redox $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$

$$E = E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ v}$$

c- $E^\circ = E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) - E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \rightarrow E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ - E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 0.02 - (-0.28) = 0.3 \text{ V}$

d- $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) > E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) \rightarrow$ le couple Ni^{2+}/Ni à **le pouvoir réducteur le plus faible**

PILES ALCALINES

I : Introduction

Les piles de type Daniell utilisent des solutions aqueuses salines, ces piles ne sont pas commodes pour un usage dans les appareils domestique parce que :

- Ont une capacité électrique faible
- Ne sont pas adoptées aux positions aléatoires de ces appareils

Donc il faut penser à d'autres types de piles : les piles sèches telles que les **piles alcalines**

- ❖ L'électrolyte dans ce type de pile est l'hydroxyde de potassium KOH. La solution de KOH est gélifiée pour éviter son écoulement (la pile est dite sèche)
- ❖ L'hydroxyde de potassium contient l'élément chimique K est un alcalin appartient 1ere colonne du tableau périodique (Li, Na, K)

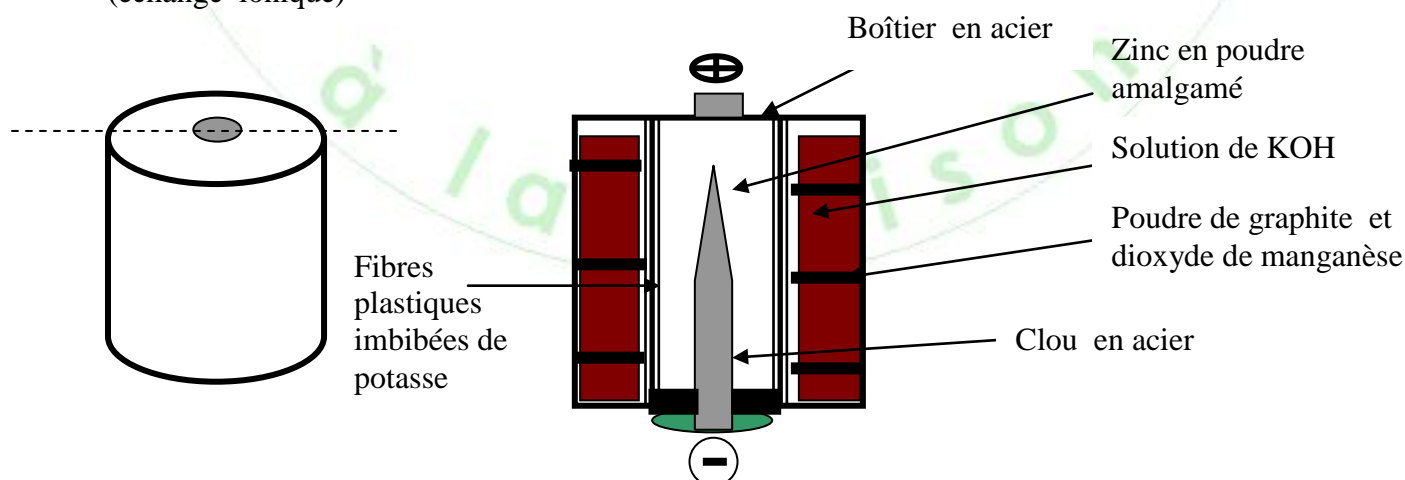
Les piles alcalines se diffèrent l'une de l'autre par la nature des couples redox mis en jeu et de leurs formes (cylindrique, plates, cylindrique plate (pile bouton))

II : Description et fonctionnement de quelques piles alcalines

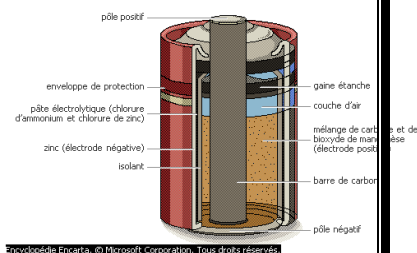
1- Pile à oxyde de manganèse

Possède une f.e.m nominale de 1.5 V

- La cathode limitée e par un boîtier en acier constituée du dioxyde de manganèse MnO_2 et du graphite en poudre
- les compartiments anodique et cathodique de la pile sont séparés par une feuille en fibres plastiques imbibée d'hydroxyde de potassium joue le rôle de jonction électrique (échange ionique)



Les couples redox mis en jeu dans cette pile sont $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$



L'équation de réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite un courant électrique est :



2- Pile à oxyde d'argent (pile bouton)

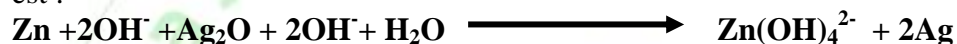
Possède une f.e.m nominale de 1.55 V

Dans le compartiment on dispose d'une plaque de zinc Zn en contact direct avec un électrolyte (KOH gélifiée) joue le rôle de pont conducteur entre les deux compartiments de la pile. l'électrode de zinc constitue le pôle négatif

Dans le deuxième compartiment on a une tige en argent Ag en contact direct avec un mélange de (Ag₂O + graphite en poudre) l'électrode d'argent constitue le pôle positif

Les couples redox mis en jeu dans cette pile sont **Zn(OH)₄²⁻ / Zn** et **Ag₂O / Ag**

L'équation de réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite un courant électrique est :



3- Pile à oxyde de mercure (pile bouton)

Possède une f.e.m nominale de 1.35 V

Dans le compartiment on dispose d'une plaque de zinc Zn en contact direct avec un électrolyte (KOH gélifiée) joue le rôle de pont conducteur entre les deux compartiments de la pile. l'électrode de zinc constitue le pôle négatif

Dans le deuxième compartiment on a de l'oxyde de mercure HgO et du graphite en poudre imbibées d'hydroxyde de potassium l'électrode de graphite constitue le pôle positif

Les couples redox mis en jeu dans cette pile sont **Zn(OH)₄²⁻ / Zn** et **HgO / Hg**

L'équation de réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite un courant électrique est :

