

CHAP 07X EXEMPLE SENS D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME CHIMIQUE LA PILE

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique, issue d'une réaction d'oxydo-réduction spontanée, en énergie électrique.

Elle est constituée de 2 compartiments séparés, appelés demi-piles, comportant chacun une électrode et une solution électrolytique, et reliés par une jonction électrochimique. Cette jonction est indispensable, car elle assure la continuité du circuit électrique.

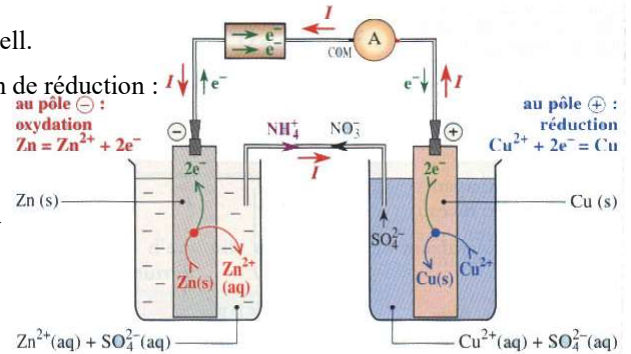
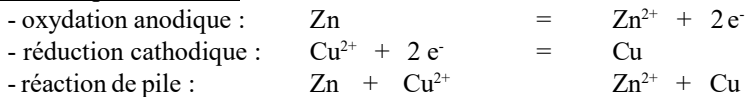
Chaque demi-pile met en jeu un couple oxydant-réducteur.

La pile constituée par les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu est appelée pile Daniell.

Dans chaque demi-pile a lieu, soit une réaction d'oxydation, soit une réaction de réduction :

- l'électrode de la demi-pile où a lieu l'oxydation est appelée anode
- l'électrode de la demi-pile où a lieu la réduction est appelée cathode.

Exemple de la pile Daniell :



Dans la pile Daniell, le courant électrique (sens conventionnel) circule, à l'extérieur de la pile, de l'électrode de cuivre vers l'électrode de zinc :

- l'électrode de cuivre, c'est-à-dire la cathode, constitue le pôle positif de la pile
- l'électrode de zinc, c'est-à-dire l'anode, constitue le pôle négatif de la pile.

Une pile constitue donc une chaîne électrochimique dissymétrique : on dit qu'elle est polarisée.

La pile est symbolisée de la manière suivante : $(-) Zn(s) / Zn^{2+}(aq) // Cu^{2+}(aq) / Cu(s) (+)$

Pour que la pile puisse débiter, il faut qu'il existe une chaîne continue de conducteurs, dans lesquels circulent des porteurs de charges.

Dans les électrodes et le circuit électrique extérieur à la pile, les porteurs de charges sont des électrons.

Dans les solutions électrolytiques de chaque demi-pile et dans la jonction électrochimique, ce sont des ions :

Les ions positifs migrent vers l'électrode de cuivre: des ions zinc, migrent de la solution de sulfate de zinc dans le pont salin; des ions positifs du pont salin migrent du pont salin dans la solution de sulfate de cuivre, où leur charge compense celle résultant de la disparition d'ions cuivre.

Les ions négatifs migrent vers l'électrode de zinc: des ions sulfate, migrent de la solution de sulfate de cuivre dans le pont salin; des ions positifs du pont salin migrent du pont salin dans la solution de sulfate de zinc, où leur charge compense celle résultant de la disparition d'ions zinc.

Tant que la pile débite, le système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre : Q_r augmente et tend vers K .

Une pile en fonctionnement est donc un système chimique hors équilibre.

Lorsque le système parvient à l'équilibre ($Q_r = K$), la pile ne débite plus : elle est usée, ou déchargée.

Les piles déchargent leur énergie sans possibilité de retour à l'état initial : la transformation chimique qui y a lieu est à la fois spontanée et irréversible.

Remarque :

Les accumulateurs, souvent appelés batteries, ou piles rechargeables, mettent en jeu des réactions chimiques réversibles :

- ils fonctionnent comme les piles lors de la décharge
- lorsqu'on les recharge, on réalise une électrolyse (voir chapitre suivant) : ils retournent à leur état initial.

Lorsqu'une pile débite un courant d'intensité I constante pendant une durée Δt , la quantité d'électricité Q mise en jeu est

$$Q = I \times \Delta t$$

Il s'agit de la quantité d'électricité ayant circulé dans le circuit, mais aussi de la quantité de charge électrique échangée entre l'oxydant et le réducteur lors de la réaction de pile.

La quantité d'électricité s'exprime en coulomb, mais on utilise aussi une autre unité, le faraday, noté F .

La quantité d'électricité Q mise en jeu au cours du fonctionnement d'un générateur électrochimique est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés :

$$Q = n(e^{-}) \times N_A \times e$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ et e la charge élémentaire portée par les électrons $e = 1,6 \times 10^{-19} = 96500 \text{ C}$.

