

Piles et électrolyse

Vidéo : [Accéder à la vidéo du cours](#)

Manuel : pages À compléter

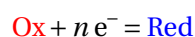


Vidéo du cours

12.1 Rappels

12.1.1 Oxydants et réducteurs

Un **couple d'oxydo-réduction** noté **Ox/Red** est un couple formé par deux espèces chimiques capables de se transformer l'une en l'autre par gain ou perte d'un ou plusieurs électrons selon la demi-équation électronique :

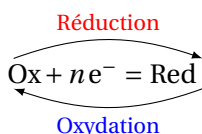


Rappels d'oxydoréduction

où n représente le nombre d'électrons échangés.

À retenir

- Un **oxydant** est une espèce chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons
- Un **réducteur** est une espèce chimique capable de perdre un ou plusieurs électrons
- Une réduction correspond au **passage de l'oxydant au réducteur**; l'oxydant est réduit
- Une oxydation correspond au **passage du réducteur à l'oxydant**; le réducteur est oxydé



Exemple : Le couple Cu^{2+}/Cu est un couple oxydant/réducteur.

- **Réduction** des ions Cu^{2+} en cuivre solide : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$
- **Oxydation** du cuivre solide en ions Cu^{2+} : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$

12.1.2 Comment équilibrer une demi-équation ?

À retenir

Pour équilibrer une demi-équation en milieu acide, il faut :

- équilibrer les éléments oxygène avec des **molécules d'eau**
- équilibrer les éléments hydrogène avec des **ions hydrogène H^+**
- équilibrer les charges électriques avec des **électrons e^-**

Exemple pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:



Remarque

En milieu basique, il faut équilibrer avec des ions hydroxyde HO^- au lieu des ions hydrogène.

12.1.3 Les réactions d'oxydo-réduction

À retenir

Une réaction d'oxydo-réduction fait intervenir **deux couples** oxydant/réducteur différents : l'oxydant du couple n° 1 va réagir avec le réducteur du couple n° 2 pour former le réducteur du couple 1 et l'oxydant du couple 2. Deux oxydants ou deux réducteurs ne peuvent pas réagir entre eux.

Méthode pour obtenir l'équation globale d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples :

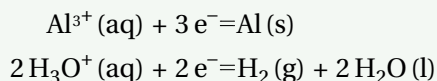
- Écrire les **demi-équations** pour chacun des deux couples
- Identifier dans chaque couple quelle est **l'espèce qui réagit**
- Multiplier une, voire les deux demi-équations de telle sorte qu'il y ait le **même nombre d'électrons échangés** dans chaque demi-équation
- Additionner les demi-équations : les **électrons ne doivent plus apparaître** dans l'équation globale

12.1.4 Exemple

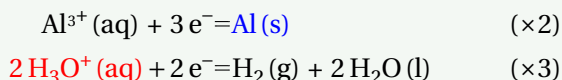
Exemple

L'aluminium solide réagit avec un acide, modélisé par l'ion oxonium H_3O^+ (aq). Les couples sont Al^{3+} (aq)/Al (s) et H_3O^+ (aq)/ H_2 (g). Écrire l'équation globale de cette réaction d'oxydo-réduction.

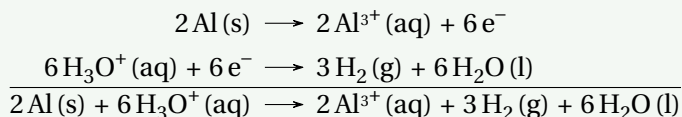
- Demi-équations de chaque couple :



- Identification des réactifs et égalisation du nombre d'électrons :



- Addition des demi-équations :



12.1.5 Oxydants et réducteurs usuels à connaître

Oxydants	Réducteurs
Dioxygène	Dihydrogène
Eau de Javel	Acide ascorbique (Vit C)
Dichlore	Métaux

[illegible]

12.2 Les piles électrochimiques

Exemple : La pile Daniell

$U = 1,1 \text{ V}$

COM

$U > 0$

Borne $\oplus$: électrode de cuivre

Borne $\ominus$: électrode de zinc

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

$\text{Zn}(\text{s})$

$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

$\text{Cu}(\text{s})$

Perte d'électrons

$\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ (oxydation)

Gain d'électrons

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ (réduction)

- Si $U > 0$, alors le voltmètre est branché « correctement » → la borne COM du voltmètre est reliée à la borne « - » de la pile
- Si $U < 0$, alors le voltmètre est branché « à l'envers » → la borne COM du voltmètre est reliée à la borne « + » de la pile.

Il est ensuite possible d'en déduire le sens du courant et des électrons dans le circuit.

- Les électrons sont émis par la borne négative et sont attirés par la borne positive
- Par convention, le sens du courant I est opposé au sens de circulation des électrons

$$\text{Zn (s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-}$$
$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$$

Terminale spécialité

12.2.2 Rôle du pont salin

À gauche : formation de cations $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, il faut donc compenser avec des anions qui proviennent du pont salin : une solution est toujours électriquement neutre.

À droite : consommation des cations $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, il faut donc apporter des cations NH_4^+ .

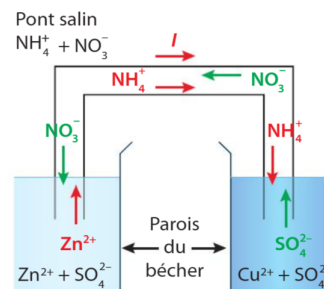


Schéma : Manuel PC Hachette

Le pont salin permet de :

À retenir

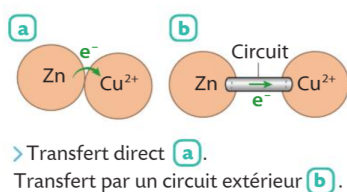
- Fermer le circuit, en permettant aux porteurs de charges de circuler entre les deux demi-piles
- Garantir l'électroneutralité des solutions

Remarque

Dans les solides, les porteurs de charge sont les électrons, tandis qu'en solution ce sont les ions (cations et anions).

12.2.3 Stratégie de séparation des demi-piles

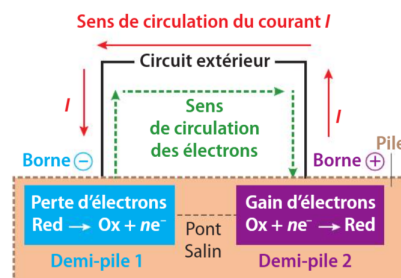
Pourquoi doit-on créer deux demi-piles dans deux compartiments séparés ?



Les mêmes réactions électrochimiques auraient lieu si tous les réactifs étaient introduits dans un seul et même béccher, mais il serait **impossible de « récupérer les électrons »**.

À retenir

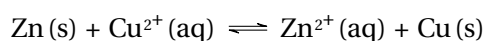
Séparer les deux demi-piles permet de **récupérer les électrons dans un circuit extérieur** et donc de créer un **courant électrique**.



12.3 Caractérisation d'une pile

12.3.1 Quotient de réaction et usure d'une pile

Équation qui modélise le fonctionnement de la pile Daniell :



La constante de réaction associée à cette équation est : $K = 10^{37}$.

Le quotient de réaction se calcule grâce à la relation :

$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

♥ À retenir

- Tant que $Q_r < K$, la réaction spontanée a lieu dans le sens direct (formation des produits) : on dit que la pile débite
- Lorsque $Q_r = K$, la réaction s'arrête, il n'y a plus de transfert d'électrons : on dit que la pile est usée

📎 Remarque

Dans une prochaine séquence, on verra qu'il est possible de forcer la réaction inverse en apportant de l'énergie.

12.3.2 Capacité électrique d'une pile

♥ À retenir

La pile ne peut pas débiter à l'infini. Elle s'arrête lorsqu'**un des deux réactifs a totalement disparu** : on dit que la pile est **usée**. La **capacité électrique** de la pile correspond à la quantité totale d'électrons qu'elle peut fournir.

Σ ♥ Formule à connaître

La charge électrique totale échangée est :

$$Q_{\text{pile}} = N \times e = n(e^-) \times \underbrace{N_A \times e}_F = n(e^-) \times F$$

avec :

- Q la charge électrique en coulombs (C)
- N le nombre d'électrons
- e la charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $n(e^-)$ la quantité de matière d'électrons (mol)
- N_A le nombre d'Avogadro (mol^{-1})
- F la constante de Faraday : $F \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

📎 Remarque

Le faraday, noté F , correspond à la **charge électrique d'une mole d'électrons**.

Σ ♥ Formule à connaître

La capacité d'une pile peut également se calculer en multipliant l'intensité du courant par la durée d'utilisation :

$$Q_{\text{pile}} = I \times \Delta t$$

Les unités dans le système SI sont l'ampère (A) pour l'intensité du courant et la seconde (s) pour Δt . Cependant, dans le commerce, les batteries sont vendues avec une indication en milliampères-heures (mAh). Dans ce cas, l'intensité est exprimée en milliampères (mA) et la durée en heures (h).



12.3.3 Exemple d'exercice

✓ Exemple

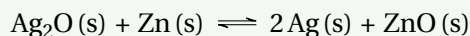
Dans une pile bouton zinc-oxyde d'argent, les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu sont ZnO (s) / Zn (s) et $\text{Ag}_2\text{O (s) / Ag (s)}$. $\text{Ag}_2\text{O (s)}$ est le réactif limitant et sa masse initiale vaut 0,20 g.

Données :

- $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = N_A \times e = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Déterminer la durée d'alimentation d'une calculatrice par cette pile débitant un courant d'intensité constante $I = 0,40 \text{ mA}$.

Équation globale :



Quantité de matière en oxyde d'argent disponible :

$$n_0(\text{Ag}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Ag}_2\text{O})}{M(\text{Ag}_2\text{O})} = \frac{0,20}{2 \times 108 + 16} = 8,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

L'oxyde d'argent étant le réactif limitant, cette valeur correspond à l'avancement maximal x_{max} .

D'après la demi-équation n° 2 : $\text{Ag}_2\text{O (s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag (s)} + \text{H}_2\text{O (l)}$, le lien entre la quantité de matière initiale d'oxyde d'argent et la quantité de matière d'électrons échangés est :

$$n_0(\text{Ag}_2\text{O}) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} \Leftrightarrow n(\text{e}^-) = 2 \times n_0(\text{Ag}_2\text{O})$$

On sait que $Q_{\text{pile}} = n(\text{e}^-) \times F$ et que $Q_{\text{pile}} = I \times \Delta t$. Il vient donc que :

$$n(\text{e}^-) \times F = I \times \Delta t$$

On cherche la durée de fonctionnement de la pile :

$$\Delta t = \frac{n(\text{e}^-) \times F}{I} = \frac{2 \times n_0(\text{Ag}_2\text{O}) \times F}{I} = \frac{2 \times 8,6 \times 10^{-4} \times 96,5 \times 10^3}{0,40 \times 10^{-3}} = \boxed{4,1 \times 10^5 \text{ s}}$$

La calculatrice fonctionnera 115 h, largement assez pour le prochain contrôle!



Remarque

En travaillant complètement en formule littérale, on obtient :

$$\Delta t = \frac{2 \times m(\text{Ag}_2\text{O}) \times F}{I \times M(\text{Ag}_2\text{O})}$$

12.4 L'électrolyse

12.4.1 Comment forcer l'évolution d'un système?

Que se passe-t-il lorsqu'on introduit un clou en fer dans une solution contenant des ions Zn^{2+} ?

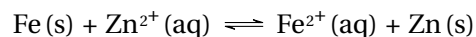


K très faible, $Q_{r,i}$ proche de K

$Q_{r,i}$ K Q_r

➤ Après avoir plongé un clou en fer Fe(s) dans une solution contenant des ions zinc $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, aucune évolution n'est observée.

Une réaction d'oxydoréduction est possible ici :



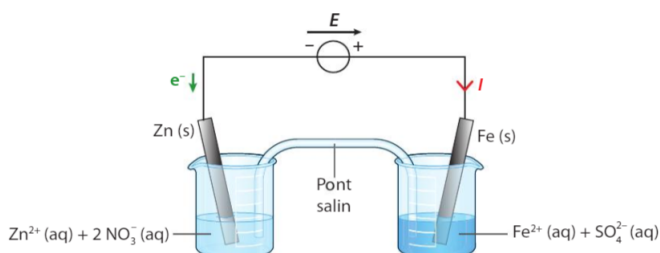
La constante d'équilibre associée à cette réaction vaut environ $K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}} \approx 10^{-11}$.

À l'instant initial, le quotient de réaction vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Zn}^{2+}]_i} = 0$$

car il n'y a pas d'ions Fe^{2+} dans la solution. Le système évolue bien dans le **sens direct**, mais cette réaction est **très limitée** : il se forme très peu de produit car Q_r atteint très rapidement la valeur de K .

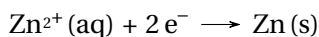
Il est quand même possible d'observer cette réaction chimique en apportant de l'énergie électrique à l'aide d'un générateur.



- À la plaque de Fe(s) , reliée à la borne positive du générateur : le fer est oxydé en ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. C'est l'**anode**, siège de l'oxydation :



- À la plaque reliée à la borne négative du générateur et plongeant dans la solution de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$: les ions Zn^{2+} sont réduits en zinc métallique, qui se dépose. C'est la **cathode**, siège de la réduction :

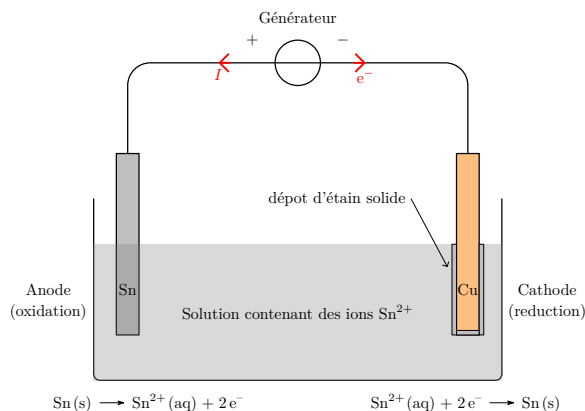


♥ À retenir

Cette transformation chimique forcée est appelée **électrolyse**. Elle permet de réaliser des transformations chimiques même si elles ne sont pas favorables thermodynamiquement ($Q_r > K$).

12.4.2 Principe de fonctionnement d'un électrolyseur

On souhaite réaliser un « étamage », qui consiste à déposer une couche protectrice d'étain solide sur du cuivre, afin d'éviter l'oxydation de ce dernier. Ce procédé est notamment utilisé en électronique ou sur des casseroles en cuivre.



12.5 Caractérisation et rendement d'une électrolyse

12.5.1 Masse déposée lors de l'électrolyse

Lors de la réaction d'étamage, la masse de l'électrode d'étain diminue tandis que la masse de l'électrode de cuivre augmente à cause du dépôt d'étain qui se forme à sa surface.

Remarque

On utilise les mêmes formules que dans le chapitre sur les piles :

$$Q = N \times e = n(e^-) \times F \quad \text{et} \quad Q = I \times \Delta t$$

Il est donc possible de déterminer par le calcul la **masse théorique** d'étain qui se forme à la surface de l'électrolyseur et ensuite de calculer son **rendement**, en pesant la **masse réellement déposée**.

12.5.2 Exemple

✓ Exemple

On réalise un étamage d'une casserole en cuivre pendant 2,0 h à une intensité constante de valeur $I = 2,0 \text{ A}$. Quelle est la masse d'étain déposé en supposant que la quantité d'étain solide initiale ne soit pas limitante ?

Données : $M(\text{Sn}) = 119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Calcul de la charge délivrée par le générateur :

$$Q = I \times \Delta t = 2,0 \times 2,0 \times 3600 = 14400 \text{ C}$$

Or, d'après la demi-équation $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$, 2 électrons sont échangés, donc $n(e^-) = 2 \times n(\text{Sn})$.

$$Q = n(e^-) \times F = 2 \times n(\text{Sn}) \times F = 2 \times \frac{m(\text{Sn})}{M(\text{Sn})} \times F$$

Et donc :

$$m(\text{Sn}) = \frac{Q \times M(\text{Sn})}{2 \times F} = \frac{14400 \times 119}{2 \times 96500} = 8,9 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Calcul du rendement :

Le rendement se détermine grâce à la relation suivante :

$$\eta = \frac{\text{masse réellement déposée}}{\text{masse théorique}}$$

Une pesée effectuée suite à l'électrolyse précédente montre que la masse d'étain déposée vaut en réalité $m = 5,7 \times 10^{-4} \text{ g}$.

Le rendement est donc :

$$\eta = \frac{5,7 \times 10^{-4}}{8,9 \times 10^{-3}} \approx 0,064 = 6,4 \%$$

Remarque

Lors d'une électrolyse, il y a une dissipation d'énergie sous forme d'énergie thermique à cause notamment de l'effet Joule. Le rendement peut donc être inférieur à 100 %.