

Thème N° V

PILES ELECTROCHIMIQUES





JOHN FREDERIC DANIELL (1790 - 1845)
Chimiste et Physicien Britannique

Il est nommé en 1831 professeur au King's College de Londres. Il est l'inventeur d'un hygromètre à condensation dit « à point de rosée » en 1820, d'un pyromètre en 1830 et surtout d'une pile impolarisable à deux liquides en 1836. En 1839 Daniell alluma un arc électrique en connectant 70 piles en série. L'assistance et lui-même furent les victimes du premier coup de soleil (pour la peau) et du premier coup d'arc (ophtalmie pour les yeux) artificiel.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

<http://montblancsciences.free.fr/terms/terms0.htm>

<http://www.chimix.com/term.htm>

<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky1/daniell.html>

<http://www.up.univ-mrs.fr/wfcup/site2/IMG/pdf/CHycCC3.pdf>

http://www.ualberta.ca/~eblackbu/chim101/F_4.html

http://www.unige.ch/cabe/chimie_anal/Potentiometrie.pdf

ETUDE DE LA PILE DANIELL

OBJECTIFS

- 1- Expliquer le principe de fonctionnement de la pile Daniell.
- 2- Reconnaître, à partir du sens du courant, le sens d'évolution spontanée d'un système siège d'une réaction d'oxydoréduction par transfert spontané indirect d'électrons.
- 3- Généraliser le principe de la pile Daniell à d'autres piles du même type.
- 4- Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système siège d'une réaction redox d'après le signe de la f.é.m. de la pile qui lui est associée.

PRÉREQUIS

- Oxydation, réduction, oxydant, réducteur et réaction d'oxydoréduction.
- Couple redox et symbole associé : forme oxydée/forme réduite.
- Equations formelles d'une oxydation et d'une réduction.
- Equation bilan d'une réaction d'oxydoréduction.

PLAN

- I- Transfert direct d'électrons entre un oxydant et un réducteur
- II- Transfert indirect d'électrons entre un oxydant et un réducteur
- III- Etude de la pile Daniell
- IV- Etude des piles du type pile Daniell



Le patient, ayant couvert une dent en or, est passé quelques jours plus tard chez son dentiste, car il a senti de petites électrocutions dans la bouche chaque fois qu'il utilise une cuillère en acier.

Quelles explications, le dentiste, lui donne-t-il ?

Quelles suggestions lui propose-t-il ?

I- TRANSFERT DIRECT D'ELECTRONS D'UN REDUCTEUR A UN OXYDANT

Considérons un système renfermant des ions cuivre (II) Cu^{2+} et des ions argent (I) Ag^+ en milieu aqueux, du cuivre métallique et de l'argent métallique.

L'expérience montre qu'on obtient un dépôt d'argent sur la lame de cuivre, que cette dernière est attaquée et que la solution aqueuse, initialement incolore devient bleuâtre.

La réaction symbolisée par l'équation (1)



se produit :

- le cuivre **Cu perd** des électrons, jouant ainsi le rôle de **réducteur** (Red_1) ;
- l'ion Ag^+ **gagne** des électrons ; il se comporte en oxydant (Ox_2).

Le cuivre métallique Cu réduit les ions argent Ag^+ en argent métallique. Au cours de cette transformation l'argent est passé de l'état d'oxydation + I à l'état d'oxydation 0 : le cuivre a réagi en tant que réducteur.

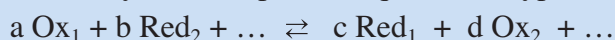
Dans le système envisagé le transfert d'électrons entre le réducteur Cu et l'oxydant Ag^+ a lieu directement car ces réactifs sont en contact direct.

Un **réducteur** est une entité chimique qui peut **perdre** des électrons.

Un **oxydant** est une entité chimique qui peut **gagner** des électrons.

Une réaction **d'oxydoréduction**, appelée couramment réaction redox, est une réaction au cours de laquelle se produit un transfert **d'électrons**.

Elle est symbolisée par une équation du type :



Considérons un système renfermant des ions cuivre (II) Cu^{2+} et des ions zinc (II) Zn^{2+} en milieu aqueux, du cuivre métallique et du zinc métallique.

L'expérience montre qu'on obtient un dépôt du cuivre sur la lame de zinc, que cette dernière est attaquée et que la teinte bleue de la solution aqueuse s'atténue.

La réaction symbolisée par l'équation (2) :

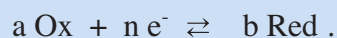


se produit.

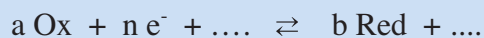
Ainsi nous pouvons remarquer que selon les conditions expérimentales le cuivre Cu peut être oxydé en ions cuivre (II) Cu^{2+} et les ions Cu^{2+} peuvent être réduits en cuivre. Les entités Cu^{2+} et Cu forment un **couple d'oxydoréduction** qu'on représente par Cu^{2+}/Cu .

On convient d'associer à chaque couple redox une **équation formelle** :

- pour les couples redox simples, cette équation est de la forme :



- pour les couples redox complexes, cette équation est de la forme :



Remarques

1- Un couple redox est toujours symbolisé par **Ox/Red** (forme Oxydée/ forme Réduite).

2- Si la réaction inverse symbolisée par l'équation (-1)



se produit :

- l'argent Ag perd des électrons ; il joue le rôle de réducteur (Red₂) ;

- l'ion Cu²⁺ gagne des électrons ; il se comporte en oxydant (Ox₁).

II-TRANSFERT INDIRECT D'ELECTRONS D'UN OXYDANT A UN REDUCTEUR

II-1 Activité

Dans un citron, enfoncer une lame en cuivre et une autre en zinc. Relier les deux lames à un milliampèremètre (**fig.1**).

Interpréter le passage du courant électrique à travers l'ampèremètre.

II-2 Interprétation

L'ampèremètre indique le passage d'un courant électrique qui correspond à un déplacement ordonné d'électrons.

Comme le cuivre est moins réducteur que le dihydrogène H₂, la réaction spontanée d'oxydoréduction symbolisée par l'équation chimique :



qui se produit est à l'origine de la circulation du courant électrique dans le circuit extérieur.

Le courant mis en évidence est dû à un transfert indirect d'électrons du zinc Zn aux ions hydronium H₃O⁺ à travers la portion de circuit extérieur (fils de connexion, milliampèremètre). Dans le circuit extérieur, formé de conducteurs métalliques (dits "**conducteurs électroniques**"), le courant électrique qui passe de la lame de cuivre Cu vers la lame de zinc Zn est donc dû à un déplacement d'électrons. Dans les conducteurs liquides non métalliques (dits "**conducteurs ioniques**"), le courant n'est pas dû à un déplacement d'électrons mais à un déplacement d'ions.

Dans les conducteurs liquides non métalliques (dits "**conducteurs ioniques**"), le courant n'est pas dû à un déplacement d'électrons mais à un déplacement d'ions.

Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une "**pile électrochimique**".

Dans le dispositif précédent, la lame de zinc se trouve en contact direct avec les ions hydronium présents dans la solution d'acide citrique. Pour être sûr que le transfert d'électrons du zinc Zn aux ions hydronium H₃O⁺ a lieu de manière indirecte, il faut envisager un dispositif où on sépare le zinc Zn des ions H₃O⁺ et les ions de zinc Zn²⁺ de dihydrogène H₂. Pour cela on met chaque couple redox dans un compartiment séparé : Zn²⁺/Zn dans un compartiment et H₃O⁺/H₂ dans l'autre. On réalise alors une pile électrochimique par la jonction des deux compartiments ou demi-piles.

Une demi-pile correspond à un couple redox. Elle est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (solution d'électrolyte).



Figure 1. Pile au citron.

III- ETUDE DE LA PILE DANIELL

III-1 Activité

Dans un premier bécher, introduire une lame de cuivre Cu bien **décapée** et une solution de sulfate de cuivre (II) (CuSO_4) de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans un deuxième bécher, introduire une lame de zinc également bien décapée et une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Relier les deux solutions électrolytiques par un **pont salin**. Brancher un milliampèremètre en série avec un résistor (R) et un interrupteur (K) entre les deux plaques métalliques (**fig.2**).



Figure 2. Etude de la pile Daniell.

- 1- Qu'observe-t-on dès la fermeture de l'interrupteur ?
- 2- Quels sont les changements subis par les constituants de la pile après une certaine durée ?
- 3- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite.

Le **pont salin** est obtenu :

- a) soit en imbibant un papier filtre, replié en éventail, d'une solution de chlorure de potassium par exemple;
- b) soit en introduisant la solution de chlorure de potassium additionnée de gélose dans un tube à travailler en forme de U.

Pour cela on dissout 5 g de chlorure de potassium dans 50 mL d'eau. A cette solution on ajoute 1g environ de gélose (agar-agar) et on chauffe le mélange pendant quelques minutes. On remplit tout de suite le tube en U à l'aide d'une seringue avec la solution chaude. On laisse le tube refroidir avant de l'utiliser.

Remarque

Pour la conception de la pile Daniell, on peut éventuellement remplacer le pont salin par un vase poreux.

Pour **décaper** la lame de zinc il suffit de la plonger pendant quelques secondes dans une solution d'acide chlorhydrique 3 M. La lame de cuivre doit être décapée selon la même procédure mais en utilisant une solution d'acide nitrique 3M. Les électrodes sont ensuite lavées à l'eau distillée. On peut aussi décaper les électrodes préalablement séchées en les frottant au papier abrasif.



III-2 Interprétation

Dès la fermeture de l'interrupteur, l'ampèremètre indique le passage d'un courant de la borne correspondant au cuivre (b_{Cu}) vers la borne correspondant au zinc (b_{Zn}). Un tel système est une pile dont b_{Cu} est la borne positive et b_{Zn} est la borne négative

Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique **spontanée** est une "**pile électrochimique**".

Le système chimique constitué de deux compartiments contenant, l'un le métal cuivre en contact avec un sel de cuivre (II) et l'autre le métal zinc en contact avec un sel de zinc (II) et d'une jonction électrique (un pont salin ou une paroi poreuse) est connu sous le nom de **pile Daniell**.

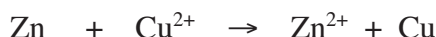
L'apparition d'un dépôt de cuivre sur l'électrode de cuivre et la diminution progressive de la masse de l'électrode de zinc témoigne d'une réaction chimique qui se déroule dans la pile.

Les électrons qui circulent à travers le circuit extérieur sont libérés, au niveau de l'électrode de la **demi-pile** renfermant le couple redox Zn^{2+}/Zn , par les atomes de zinc qui s'**oxydent** en ions zinc (II) Zn^{2+} et sont captés par les ions cuivre (II) Cu^{2+} qui se **réduisent** en Cu atomique au niveau de l'électrode de la demi-pile renfermant le couple redox Cu^{2+}/Cu .

Les transformations qui se produisent effectivement dans chaque demi-pile sont :

- **au niveau de la lame de cuivre :** $Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$ (**réduction**) ;
- **au niveau de la lame de zinc :** $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$ (**oxydation**).

La réaction spontanée qui se produit quand la pile débite du courant est représentée par l'équation :

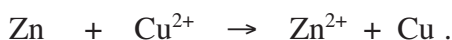


L'électrode siège d'une **oxydation** est appelée **anode** et l'électrode siège d'une **réduction** est appelée **cathode**.

Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Remarques

- 1) Les bornes d'une pile sont ses deux extrémités qui doivent être connectées aux conducteurs extérieurs. Ces extrémités ne sont pas électriquement identiques. Pour cette raison la pile est un dipôle dissymétrique.
- 2) Si on ouvre le circuit à l'extérieur de la pile (en ouvrant l'interrupteur par exemple), le courant ne passe plus et la réaction s'arrête également.
- 3) Lorsque la pile Daniell débite du courant il se produit **spontanément** la réaction d'oxydoréduction :



En conséquence, la molarité des ions métalliques diminue dans l'un des deux compartiments et augmente dans l'autre.

Le pont salin assure donc la neutralité électrique des deux solutions grâce au déplacement des ions dispersés dans la gélose ; les ions chlorure Cl^- neutralisent les ions Zn^{2+} qui se forment dans le compartiment anodique et les ions K^+ remplacent les ions Cu^{2+} réduits dans le compartiment cathodique. Si on enlève le pont salin il est normal que le courant ne passe plus dans le circuit extérieur puisque le circuit est ouvert. Le rôle du pont salin est donc d'assurer la continuité électrique du circuit entre les deux compartiments de la pile sans introduire de nouveaux couples redox et d'empêcher le mélange des solutions se trouvant dans les deux compartiments.

III-3 Représentation de la pile Daniell et équation chimique associée

III-3-a Représentation de la pile Daniell

La pile que nous venons d'étudier peut être représentée :

- soit par un schéma dans lequel il est indispensable de préciser la nature des électrodes et des électrolytes (fig.3) ;
- soit par le symbole suivant :



Dans cette représentation, le trait vertical symbolise une séparation entre deux phases et le double trait symbolise la jonction (le pont salin ou la paroi poreuse) entre les deux demi-piles. De chaque côté du pont salin se trouve une demi-pile correspondant à un couple redox. Dans le symbole de la pile, on indiquera les concentrations des entités chimiques ioniques lorsqu'elles sont connues.

Par exemple :



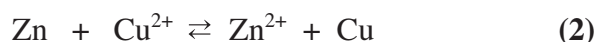
Remarque

Les traits de séparation entre phases ne doivent pas être confondus avec le trait incliné utilisé dans le symbole d'un couple redox Ox/Red.

III-3-b Equation chimique associée à une pile

A toute représentation (schématique ou symbolique) d'une pile, on associe une équation chimique écrite **conventionnellement** de la façon suivante: chaque **réducteur doit être placé du même côté (droite ou gauche) dans l'équation chimique et dans la représentation de la pile.**

L'équation chimique associée à la pile Daniell représentée ci-dessus (fig.3) est :



Si on avait commencé par écrire l'équation chimique, il faudrait alors représenter la pile en conformité avec cette écriture.

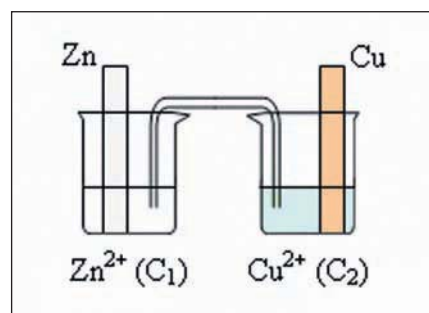
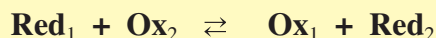


Figure 3. Représentation schématique de la pile formée par les couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.

- Les piles objets de l'étude abordée dans ce chapitre sont conventionnellement représentées :
- soit par un schéma comportant les indications sur la nature des électrodes et des solutions électrolytiques utilisées ;
 - soit par le symbole **Red₁ | Ox₁ || Ox₂ | Red₂** (Ox₂ et Ox₁ sont à l'état ionique et Red₁ et Red₂ sont à l'état métallique).

L'équation chimique associée à ce type de pile est de la forme:



Exercice d'entraînement

Enoncé

1. Représenter par un schéma, la pile Daniell en plaçant l'électrode de cuivre à gauche dans le cas où on a :
[Cu²⁺] = 0,1 mol.L⁻¹ et [Zn²⁺] = 0,02 mol.L⁻¹
2. Donner le symbole correspondant à ce schéma de pile.
3. Ecrire l'équation chimique associée.

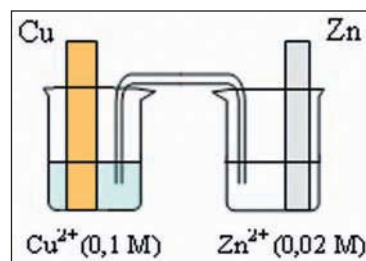
Réponse

1. La pile Daniell est formée à partir des deux couples Cu²⁺/Cu et Zn²⁺/Zn.

En plaçant l'électrode Cu à gauche, son schéma est :

2. Le réducteur Cu, placé dans le compartiment de gauche de la pile, doit se trouver à gauche dans le symbole. Le réducteur Zn, placé dans le compartiment de droite de la pile, doit se trouver à droite dans le symbole

Le symbole correspondant à ce schéma de pile est :



3. Le réducteur Cu, placé dans le compartiment de gauche de la pile, doit être écrit à gauche de l'équation chimique. Le réducteur Zn, placé dans le compartiment de droite de la pile doit être écrit à droite de l'équation chimique.

L'équation chimique associée à ce schéma de pile est :



III-4 Force électromotrice de la pile Daniell

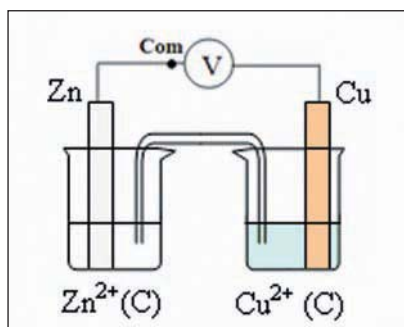
En électrochimie, la force électromotrice E d'une pile (abréviation f.é.m.) est la différence de potentiel électrique, en circuit ouvert, entre la borne de droite de pile et sa borne de gauche. Soit :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G}, \text{ en circuit ouvert.}$$

V_{bG} et V_{bD} représentent respectivement le potentiel électrique de la borne de gauche et le potentiel électrique de la borne de droite. Il découle de cette définition que la f.é.m. est une grandeur algébrique.

III-4-a Activité

Réaliser la pile **Daniell** décrite par la figure-3- et mesurer sa f.é.m. E_1 lorsque : $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = C$.



Pour lire la différence de potentiel $V_A - V_B$ entre deux points A et B d'un circuit électrique on doit brancher la borne **Com** du voltmètre au point B.

1. Exprimer E_1 en fonction du potentiel électrique de chacune des bornes de la pile.
2. Faire débiter la pile dans un circuit extérieur et indiquer le sens de circulation du courant obtenu.
3. Dédire la réaction redox qui se produit quand la pile débite.

III-4-b Interprétation

Appliquons la définition de la force électromotrice E à la pile Daniell réalisée dans le cas où $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]$:

$$E_1 = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Cu} - V_{b,Zn} = 1,1 \text{ V}; \text{ la f.é.m. } E_1 \text{ est positive.}$$

En conséquence : $V_{b,Cu} > V_{b,Zn}$.

La borne de droite (borne cuivre) est la borne positive.

Lorsque la pile débite du courant dans le circuit extérieur, les électrons circulent de la "borne zinc" vers la "borne cuivre".

Les ions Cu^{2+} en contact avec la lame de cuivre captent ces électrons et se réduisent en cuivre atomique qui se dépose sur l'électrode. Simultanément, le zinc Zn s'oxyde en ions Zn^{2+} en libérant des électrons.

Comme l'équation chimique associée à la pile est :

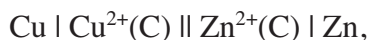


On en déduit que c'est la réaction **directe (+2)** qui se produit spontanément quand la pile débite du courant. Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Cu^{2+} :



Remarque

Pour la pile Daniell symbolisée par :



l'équation chimique qui lui est associée est :



et le schéma correspondant est représenté par la figure 4 :

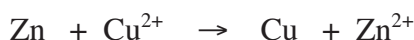
En changeant le schéma d'une pile on ne change pas les polarités de ses bornes : la borne positive est toujours la borne cuivre. Donc $V_{\text{bCu}} > V_{\text{bZn}}$. En conséquence :

$$E_2 = V_{\text{b,D}} - V_{\text{b,G}} = V_{\text{b,Zn}} - V_{\text{b,Cu}} = -1,1 \text{ V} < 0$$

La force électromotrice E_2 est négative.

A partir du sens de circulation du courant on déduit le sens de circulation des électrons. On conclut que **la réaction (-3)** a lieu spontanément dans la pile :

Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Cu^{2+} .



Or la réaction inverse (-3) est la même que la réaction directe (+2). En changeant le schéma d'une pile, on ne change pas la réaction qui s'y produit spontanément.

Il est évident que le choix arbitraire fait par l'expérimentateur pour la représentation de la pile qu'il est en train d'étudier ne modifie ni la polarité de ses bornes, ni la réaction qui s'y produit.

A partir des définitions et des conventions internationales que nous avons adoptées il est possible de dégager les conclusions essentielles suivantes :

- Si la **borne positive** est à **droite** de la pile, la f.é.m. **E est positive** et la **réaction** directe de l'équation chimique associée est possible spontanément. Les électrons circulent de gauche à droite dans le circuit extérieur de la pile.
- Si la **borne positive** est à **gauche**, la f.é.m. **E est négative** et la **réaction inverse** de l'équation chimique associée est possible spontanément. Les électrons circulent de droite à gauche dans le circuit extérieur.
- Pour une pile donnée, le signe de **E** est étroitement lié à sa représentation.

Ces conclusions sont tout à fait générales pour toutes les piles.

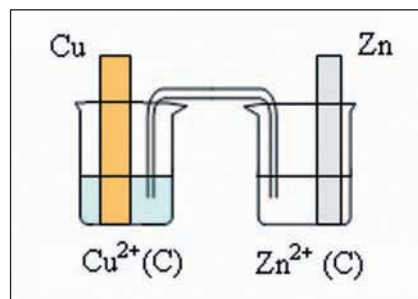


Figure 4. Représentation schématique de la pile correspondant à l'équation chimique (3).

IV- ETUDE DES PILES DU TYPE PILE DANIELL

Parmi plusieurs piles pouvant être réalisées, nous nous intéresserons uniquement aux piles formées avec des métaux et des solutions aqueuses de leurs sels, comme la pile Daniell. Les couples redox mis en jeu dans ce type de pile sont du type M_1^{n+}/M_1 et M_2^{m+}/M_2 . On se limitera au cas où les ions métalliques sont dans le même état d'oxydation, soit : $n = m$.

IV-1 Etude de la pile Zinc-Plomb

IV-1-a Activité

Réaliser la pile zinc-plomb décrite dans la fiche expérimentale et effectuer le travail demandé.

IV-1-b Interprétation

Un milliampèremètre, en série avec un résistor, branché aux électrodes nous permet de constater que dans le circuit extérieur le courant circule du plomb vers le zinc. Une mesure, avec un voltmètre, de la d.d.p aux bornes de la pile donne 0,64 volt environ.

On a donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Pb} - V_{b,Zn} \approx +0,64 \text{ V.}$$

Le symbole conventionnel de cette pile est :



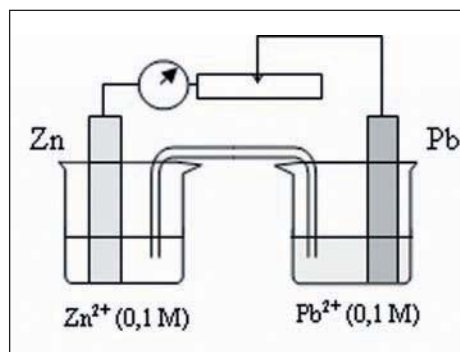
L'équation chimique associée est :



Quand la pile débite du courant, on observe un dépôt de plomb sur la lame de plomb et une diminution de la masse de la lame de zinc.

La **f.é.m. est positive**, la borne Pb qui se trouve à droite du montage constitue donc la borne positive et celle de Zn la borne négative. Quand la pile débite du courant il se produit les transformations suivantes :

- Le zinc Zn est oxydé, l'électrode de zinc cède des électrons :



Ces électrons arrivent à travers le circuit extérieur jusqu'à l'électrode de plomb et sont captés par les ions Pb^{2+} qui se réduisent à son contact.

- Les ions Pb^{2+} présents dans la solution sont réduits et se déposent sur la plaque de plomb :



On conclut que la réaction directe (+ 4) se produit spontanément dans la pile.

À l'extérieur de la pile, le courant (dû au déplacement d'électrons) circule du plomb vers le zinc; à l'intérieur de la pile le courant (dû au déplacement d'ions positifs et d'ions négatifs) va du zinc au plomb.

IV-2 Etude de la pile Plomb-Cuivre

IV-2-a Activité

Réaliser la pile plomb-cuivre décrite dans la fiche expérimentale et effectuer le travail demandé.

IV-2-b Interprétation

Le milliampèremètre (en série avec un résistor) branché aux électrodes nous permet de constater que le courant circule de la borne cuivre Cu vers la borne Pb. Une mesure de la d.d.p aux bornes de la pile au moyen d'un voltmètre donne environ : - 0,47 V.

On a donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Pb} - V_{b,Cu} \approx - 0,47 \text{ V}$$

Le symbole de cette pile est :



L'équation chimique associée est :

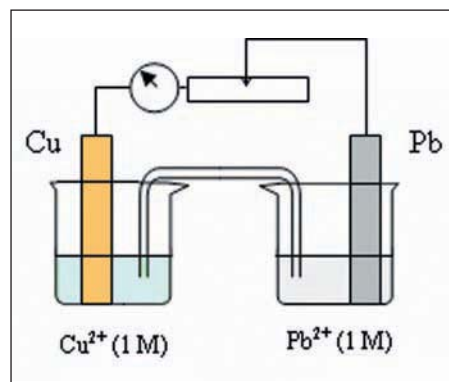


Quand on relie les électrodes on observe un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre et une diminution de la masse de la lame de plomb.

Comme la f.é.m. est négative, la borne Pb qui se trouve à droite dans la représentation de la pile est la borne négative et celle de Cu est la borne positive.

Quand la pile débite du courant il se produit spontanément la réaction inverse (-5).

Cette réaction correspond à l'oxydation du plomb et à la réduction de Cu^{2+} .



IV-3 Etude de la pile Fer-Zinc

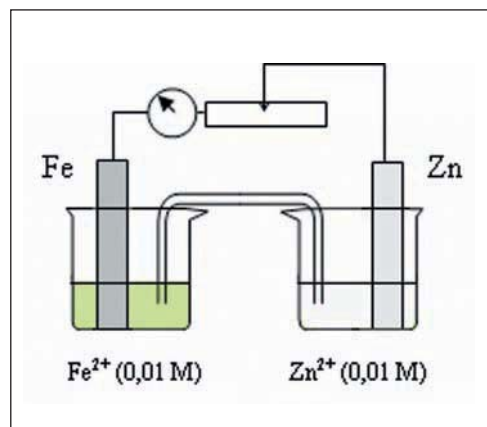
IV-3-a Activité (voir fiche TP)

Réaliser la pile fer-zinc décrite dans la fiche expérimentale et effectuer le travail demandé.

IV-3-b Interprétation

Un milliampèremètre (en série avec un résistor) branché aux électrodes nous permet de constater que dans le circuit extérieur, le courant circule de la borne fer vers la borne zinc.

Une mesure de la d.d.p. aux bornes de la pile nous donne $-0,35\text{ V}$.



On a donc :

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Zn} - V_{b,Fe} = -0,35\text{ V}.$$

L'équation chimique associée à cette pile est :



Quand on relie les électrodes on observe une diminution progressive de la masse de la lame de zinc et un dépôt de fer sur la lame de fer.

Comme la f.é.m. est négative, la borne Zn qui se trouve à droite dans la représentation de la pile est la borne négative et celle de Fe est la borne positive.

Quand la pile débite du courant il se produit spontanément la réaction inverse (-6).

Cette réaction correspond à l'oxydation du zinc et à la réduction de Fe^{2+} .

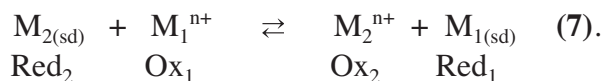
IV-4 Généralisation

Les piles précédentes sont formées par des électrodes métalliques attaquables et des solutions aqueuses de leurs sels. Les couples redox mis en jeu sont donc du type $\text{M}_1^{n+} / \text{M}_1$ et $\text{M}_2^{n+} / \text{M}_2$ (M_1 et M_2 représentent des métaux, M_1^{n+} et M_2^{n+} leurs ions en solution).

Supposons qu'on place le réducteur M_1 dans le compartiment de droite, on symbolise la pile par :



et on écrit l'équation chimique associée sous la forme :



La force électromotrice E est définie par :

$$E = V_{b.D} - V_{b.G} = V_{b.M1} - V_{b.M2} \text{ à courant nul.}$$

- a) Quand $E > 0$ la réaction directe (+7) est possible spontanément; c'est elle qui se produit quand la pile débite du courant électrique.
- b) Quand $E < 0$ la réaction inverse (-7) est possible spontanément; c'est elle qui se produit quand la pile débite du courant électrique.
- c) Si $E = 0$ il n'y a pas de réaction possible spontanément (le contenu de la pile est en équilibre dynamique pour l'équation chimique (7)). La pile ne peut pas débiter du courant électrique.

Un raisonnement analogue sera tenu si M_1 est placé dans le compartiment de gauche pour la pile symbolisée par $M_1|M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$. On aura alors :

$$E = V_{b.M2} - V_{b.M1} \text{ à courant nul.}$$

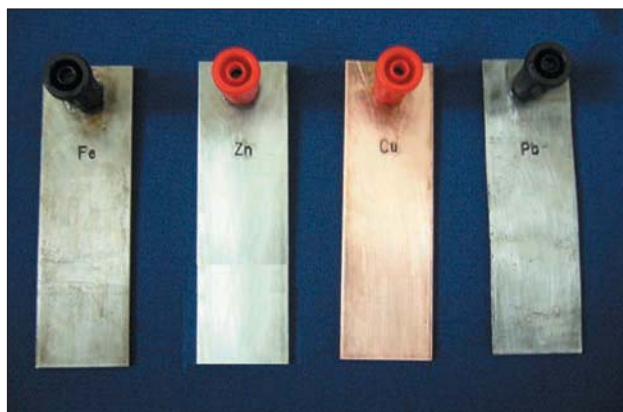
FICHE EXPERIMENTALE

I-OBJECTIFS

Réaliser des piles de type pile Daniell.

Mesurer la force électromotrice de chaque pile et déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui s'y déroule.

II-EXPERIENCE A REALISER



Réaliser les piles suivantes :

- (**P₁**) : Préparer deux béchers l'un contenant une solution de sulfate de zinc (II) 0,1 M et l'autre une solution de nitrate de plomb (II) 0,1 M. Introduire dans le premier une lame de zinc et dans le second une tige de plomb, toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin.
- (**P₂**) : Préparer deux autres béchers l'un contenant une solution de sulfate de cuivre (II) 1 M et l'autre une solution de nitrate de plomb (II) 1 M. Introduire dans le premier une lame de cuivre et dans le second une tige de plomb toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin.
- (**P₃**) : Préparer encore deux autres béchers l'un contenant une solution de sulfate de zinc (II) 0,01 M et l'autre une solution de chlorure de fer (II) 0,01 M. Introduire dans le premier une lame de zinc et dans le second une tige de fer toutes les deux bien décapées. Relier les deux demi-piles par un pont salin.

III-TRAVAIL A EFFECTUER

Pour chacune des trois piles précédentes :

- mesurer la f.é.m. et préciser le pôle positif de la pile ;
- relier ensuite les bornes des électrodes à une portion de circuit comportant en série un résistor et un milliampèremètre et repérer le sens du courant dans le circuit extérieur ;
- déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui se produit.

Généraliser les résultats obtenus.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

1. Schématiser, avec toutes les indications utiles, la pile associée à l'équation chimique :

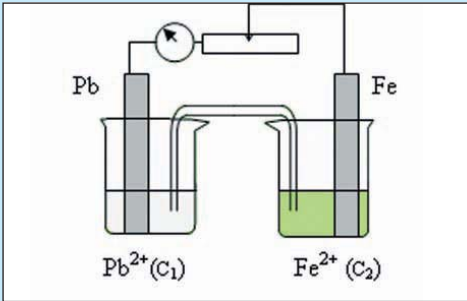


2. Donner le symbole de la pile étudiée.

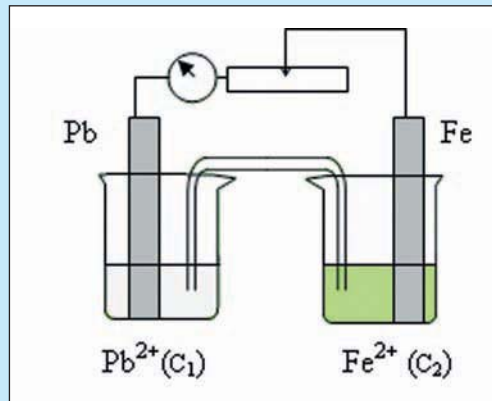
3. a) On réalise la pile avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure de la f.é.m. donne $E = -0,27 \text{ V}$. Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.

b) Quelle est la transformation chimique qui se produit quand la pile débite du courant ?

Solution

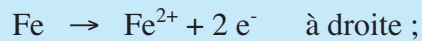
Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> Les indications utiles qui sont à préciser dans le schéma d'une pile sont : la nature des électrodes, la nature des ions métalliques mis en jeu au cours du fonctionnement de la pile (avec leur concentrations si elles sont données) sans oublier le pont salin. Utiliser des traits verticaux pour indiquer la séparation entre les deux phases (métal solide et ions en solution aqueuse) et un double trait vertical pour indiquer la séparation entre les deux demi-piles. La f.é.m. mesure la d.d.p aux bornes de la pile en circuit ouvert. Une f.é.m. positive indique que la borne positive de la pile est à droite du schéma adopté. 	<p>1- Les réducteurs sont Pb et Fe. La demi-pile de droite est formée d'une lame de fer plongeant dans une solution contenant Fe^{2+}. La demi-pile de gauche est constituée d'une tige de plomb plongeant dans une solution contenant Pb^{2+}.</p>  <p>2- La pile est symbolisée par :</p> $\text{Pb} \text{Pb}^{2+} (\text{C}_1) \text{Fe}^{2+} (\text{C}_2) \text{Fe}.$ <p>3- a) La force électromotrice est définie par :</p> $E = V_{b,D} - V_{b,G} \text{ en circuit ouvert.}$ <p>La borne de droite est la borne fer donc :</p> $E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,Fe} - V_{b,Pb}$ <p>or la f.é.m. E est négative; en conséquence $V_{b,Fe} < V_{b,Pb}$: la borne de gauche (borne plomb) est la borne positive et le courant circule dans le circuit extérieur du plomb vers le fer.</p>

- ♦ La polarité des bornes de la pile est liée à la réaction spontanée qui s'y déroule :
si $V_{b,D} - V_{b,G} < 0$ cela veut dire que la réaction inverse de l'équation associée à la pile se produit spontanément.



b) Les électrons circulent dans le circuit extérieur en sens inverse du courant, c'est à dire du fer vers le plomb.
Les transformations qui se produisent dans chaque compartiment sont :

- l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} symbolisée par :



- la réduction de Pb^{2+} en plomb symbolisée par :



La transformation qui se produit quand la pile débite est donc la réaction inverse (-3).

L'ESSENTIEL DU COURS

- Tout dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique **spontanée** est une "**pile électrochimique**".
- Une **demi-pile** est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).
- La pile Daniell est un système chimique constituée de deux compartiments contenant l'un le métal cuivre en contact avec une solution aqueuse d'un sel de cuivre (II) et l'autre le métal zinc en contact avec une solution aqueuse d'un sel de zinc (II) communiquant à l'aide d'un pont salin (ou une paroi poreuse).
- Une pile électrochimique débite un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.
- Les piles objets de l'étude abordée dans ce chapitre sont conventionnellement représentées :
 - soit par un schéma comportant les indications sur la nature des électrodes et des solutions électrolytiques utilisées ;
 - soit par le symbole **Red₁|Ox₁ || Ox₂|Red₂** (Ox₂ et Ox₁ sont à l'état ionique et Red₁ et Red₂ sont à l'état métallique).

L'équation chimique associée à ce type de pile est de la forme :



- En électrochimie, la force électromotrice E d'une pile (abréviation f.é.m.) est :

$$\mathbf{E = V_{b,D} - V_{b,G} ,en\ circuit\ ouvert.}$$

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LES MICROPILES

La corrosion d'un métal est la conséquence de son oxydation par suite d'une réaction avec un agent oxydant, présent dans le milieu environnant tel que le dioxygène.

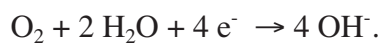
Parmi les différents types rencontrés, la corrosion électrochimique du fer dans l'eau salée (eau de mer). Elle se traduit par une dissolution du métal à la suite de la formation de micropiles à la surface et selon le processus suivant :

La corrosion du fer s'accompagne de la formation, en des endroits différents, d'ions Fe^{2+} et d'ions OH^- .

Les ions fer (II) proviennent de l'oxydation du fer :



et les ions hydroxyde proviennent de la réduction du dioxygène dissous dans l'eau :



Il s'est constitué une micropile : la zone du fer où a lieu l'oxydation en est l'anode (ou pôle négatif) et la zone où a lieu la réduction en est la cathode (ou pôle positif). L'eau salée est l'électrolyte de la pile.

La micropile est en court-circuit, puisque anode et cathode sont deux parties du même métal (le fer).

La corrosion se produit préférentiellement aux endroits où la surface du métal présente des irrégularités, des rayures, là où le métal subit des contraintes.

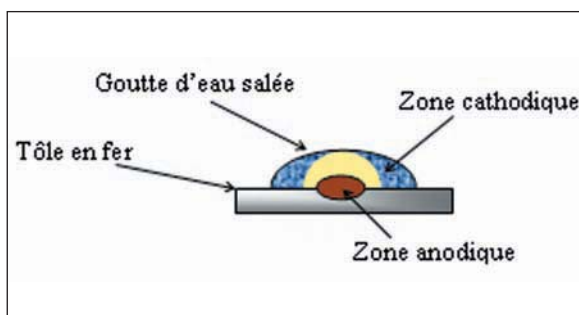
Dans le cas d'une goutte d'eau salée, l'anode est située en son centre et la cathode à sa périphérie puisqu'elle offre à l'atmosphère une surface de contact plus grande que sa région centrale (le dioxygène se dissout plus facilement).



Epave du Titanic

Questions

- 1) Définir la corrosion.
- 2) Expliquer le principe de fonctionnement de la micropile qui corrode le fer.
- 3) Indiquer les couples redox mis en jeu lors de la corrosion du fer.
- 4) Ecrire l'équation chimique de la réaction de corrosion du fer.
- 5) Expliquer comment le zinc se corrode pour protéger le fer des coques de navires.



La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air humide ou avec l'eau, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche :

- non métallique : peinture, vernis, film de matière plastique etc. ;
- métallique qui résiste mieux à la corrosion : chrome, nickel, argent etc.

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Pour déterminer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur d'une pile, il faut connaître :
 - a) le signe de la f.é.m. de la pile ;
 - b) le symbole de la pile ;
 - c) l'équation chimique associée à la pile.
2. La f.é.m. d'une pile est par définition égale à :
 - a) $E = V_{b,G} - V_{b,D}$ en circuit ouvert ;
 - b) $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit ouvert ;
 - c) $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en circuit fermé.
3. L'équation chimique associée à une pile permet de déterminer :
 - a) le schéma ou le symbole de la pile ;
 - b) la polarité des bornes de la pile ;
 - c) le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur de la pile.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Dans la pile Daniell les concentrations de toutes les entités chimiques sont égales.
2. La f.é.m. d'une pile est toujours positive.
3. Le pont salin permet de faire circuler les ions afin d'assurer la neutralité électrique des solutions dans les deux compartiments de la pile.
4. Pour la pile symbolisée par $\text{Red}_1 \mid \text{Ox}_1 \parallel \text{Ox}_2 \mid \text{Red}_2$, on peut mettre Red_1 et Ox_2 dans un même compartiment de la pile.
5. Pour mesurer la f.é.m. d'une pile, il faut que la pile débite un courant.
6. En changeant le schéma d'une pile, on change les polarités de ses bornes.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Donner toutes les piles du type pile Daniell qu'on peut former à partir des couples redox suivants :

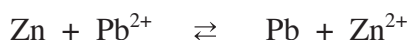


Exercice n°2

1. Représenter par un schéma clair la pile formée par les couples redox Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb dont l'électrode en plomb est placée à droite.
2. Donner le symbole correspondant à ce schéma de pile.
3. Ecrire l'équation chimique associée à la pile.

Exercice n°3

1. a) Schématiser la pile associée à l'équation chimique :



- b) Donner le symbole de la pile étudiée.
2. Une mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E = +0,63 \text{ V}$ lorsque $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}]$.
 - a) Préciser la polarité des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.
 - b) Quelles sont les transformations qui ont lieu dans chaque compartiment ?
 - c) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit quand la pile débite du courant ?

Exercice n°4

On considère la pile symbolisée par : $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Co}^{2+} (0,01 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Co}$.

1. a) Représenter avec toutes les indications utiles cette pile par un schéma.
b) Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
2. Une mesure de la f.é.m. nous permet de déduire que la borne positive est la borne de gauche.
 - a) Préciser le signe de la f.é.m.
 - b) Déterminer le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur quand la pile débite du courant.
 - c) Déduire l'équation chimique qui symbolise la réaction qui se produit spontanément quand la pile débite du courant.

Exercice n°5

On réalise la pile $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0,1 \text{ M}) || \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ M}) | \text{Pb}$. Sa f.é.m. est $E = 0,63 \text{ V}$.

1. Dans quel sens circule le courant à l'intérieur du pont salin ?
2. Peut-on dire que les électrons circulent dans le pont salin en sens inverse du courant ?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

1. Si on plonge un fil de cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique, on n'observe pas de réaction. Dans les mêmes conditions un fil de Plomb donne lieu à un dégagement de dihydrogène.

a) Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite.

b) Classer les corps simples Pb, Cu et H₂ par pouvoir réducteur croissant.

2. a) Déduire de la classification précédente, quel sera le pôle positif de la pile suivante :



b) Ecrire l'équation de la réaction redox spontanée qui se produit quand la pile débite du courant et schématiser la pile en indiquant le sens du courant et des électrons.

c) Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile. Déduire le signe de la f.é.m. de cette pile.

Exercice n°7

On réalise une pile avec les deux couples Fe²⁺/Fe placé à gauche et Zn²⁺/Zn placé à droite. On observe une décoloration de la solution verdâtre quand la pile débite un courant.

1. Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

2. Déduire les réactions chimiques qui ont lieu au niveau des électrodes et la réaction redox qui a lieu quand la pile débite.

3. Préciser le signe de E.

Exercice n°8

On considère la pile : Pb|Pb²⁺ (0,1 M) || Sn²⁺ (0,1 M) | Sn, de f.é.m. E = - 0,01 V.

1. a) Faire le schéma de la pile en indiquant la polarité de ses électrodes.

b) Que se passerait-il quand on relie les deux électrodes par un résistor?

c) Ecrire l'équation de la réaction redox spontanée qui se produit dans la pile quand elle débite du courant.

2. Lorsque la pile ne débite plus de courant, on ajoute une faible quantité d'iodure de potassium KI solide dans le compartiment contenant les ions Pb²⁺. Il se forme un précipité jaune. Que peut-on dire du signe de E ?