

Chapitre 14 : Piles et électrolyse

Extrait Programme Tspé

<p>Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction</p> <p>Pile, demi-pile, pont salin ou membrane, tension à vide</p> <p>Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes.</p> <p>Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.</p> <p>Oxydants et réducteurs usuels</p> <p>Passage forcé d'un courant pour réaliser une transformation chimique.</p> <p>Constitution et fonctionnement d'un électrolyseur.</p> <p>Stockage et conversion d'énergie chimique.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. - Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile. - Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale. - <i>Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité de ses électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.</i> - Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux. - Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s. - Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, les transferts d'électrons aux électrodes par des réactions électrochimiques. - Déterminer les variations de quantité de matière à partir de la durée de l'électrolyse et de la valeur de l'intensité du courant. - <i>Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur. Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière des produits formés.</i> - Citer des exemples de dispositif mettant en jeu des conversions et des stockages d'énergie chimique (piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens) et les enjeux sociétaux associés.
--	---

I- Les réactions d'oxydoréduction

Regarder si nécessaire la vidéo de rappels sur les réactions redox (voir sur le site le chapitre C02 les acides et les bases).

Voilà un tableau récapitulatif de plusieurs oxydants et réducteurs usuels :

Espèces chimiques	Oxydant ou réducteur	Utilisation
Eau de Javel (ions ClO ⁻ en milieu basique)	Oxydant	Désinfection / Blanchiment
Dioxygène O ₂	Oxydant	Comburant dans combustions Oxydation des métaux
Dichlore Cl ₂	Oxydant	Matière première dans synthèse industrielle (PVC, etc.)

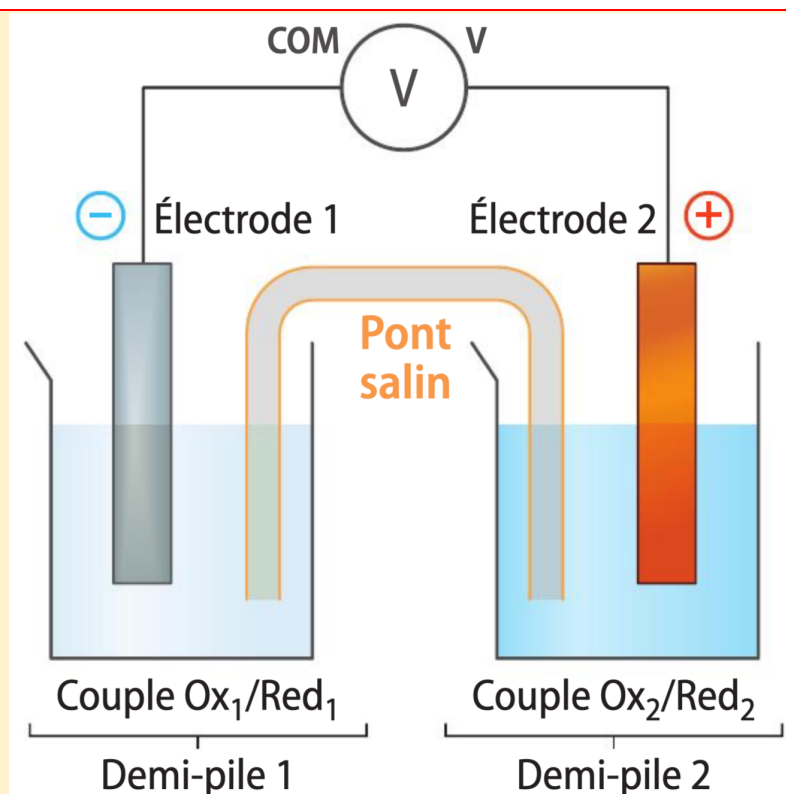
Dihydrogène H ₂	Réducteur	Production industrielle d'ammoniac Propulsion des fusées
Acide ascorbique C ₆ H ₈ O ₆ (Vitamine C)	Réducteur	Antioxydant Prévention du scorbut
Métaux	Réducteur	Divers

Les métaux tendent généralement à céder des électrons : ce sont des réducteurs. Par exemple, les métaux du bloc s de la classification périodique (les deux premières colonnes) vont facilement perdre 1 ou 2 électrons de leur couche de valence pour avoir la même configuration électronique que le gaz noble de numéro atomique le plus proche.

II- Les piles : un transfert spontané d'électrons

Voir TP n°1 : Étude d'une pile

1- Constitution d'une pile



Une pile est constituée de deux compartiments distincts appelés demi-piles, chacune contenant un couple redox.

Chaque demi-pile contient une électrode, souvent en métal, qui plonge dans une solution ionique appelée un électrolyte.

Les deux compartiments sont reliés par un « pont salin » (souvent un papier imbibé d'une solution ionique), qui a deux fonctions :

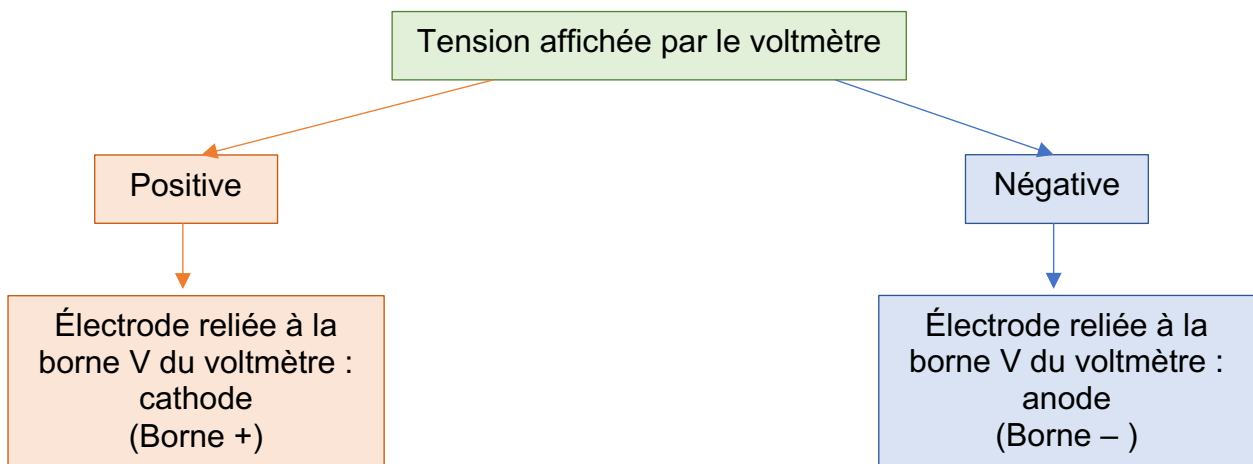
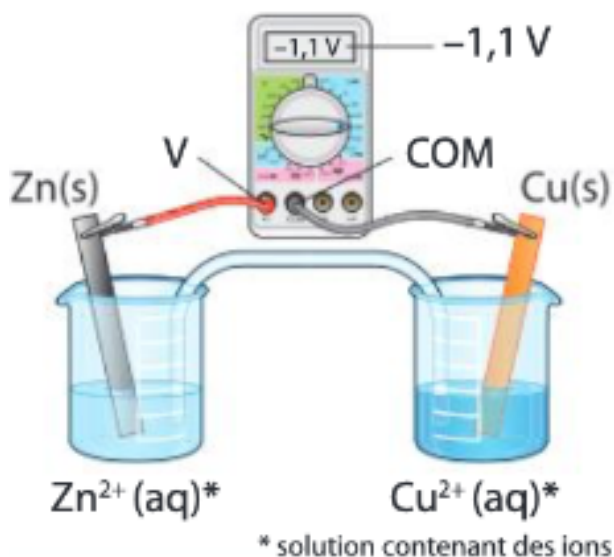
- assurer l'électroneutralité des électrolytes
- fermer le circuit électrique

Une pile est le siège d'une réaction d'oxydoréduction entre deux couples rédox. C'est un générateur électrochimique, dans la mesure où elle convertit de l'énergie chimique en énergie électrique.

Le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur : on parle de transfert indirect d'électrons. (Par opposition au transfert direct lorsque l'on met directement en contact un oxydant et un réducteur)

2- Polarité d'une pile

La mesure de la tension aux bornes de la pile permet de déterminer la nature de chaque électrode. Cette tension est appelée tension à vide ou force électromotrice.



À l'extérieur de la pile, le courant électrique, par convention, se déplace de la borne positive à la borne négative. C'est en réalité un déplacement d'ensemble des électrons qui circulent de la borne négative vers la borne positive.

Dans les solutions, la conduction électrique est assurée par les ions.

Remarque : En plaçant un ampèremètre en série avec un récepteur dans le circuit, on peut en déduire le sens du courant, et ainsi la polarité de la pile : l'ampèremètre indique une valeur positive si le courant entre par la borne mA et ressort par la borne COM.

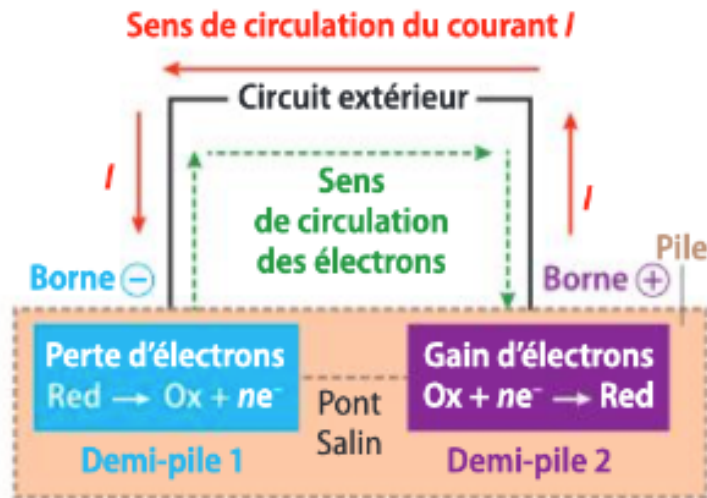
[Application en autonomie : n°25 p 190 \(corrigé détaillé\)](#)

3- Les réactions aux électrodes

La surface des électrodes est le siège d'oxydations ou de réductions.

La cathode est le siège d'une réduction : des électrons sont captés par l'oxydant, c'est le pôle positif.

L'anode est le siège d'une oxydation : des électrons sont libérés par le réducteur, c'est le pôle négatif.



L'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans la pile se déduit des deux demi-équations redox sur chaque demi-pile.

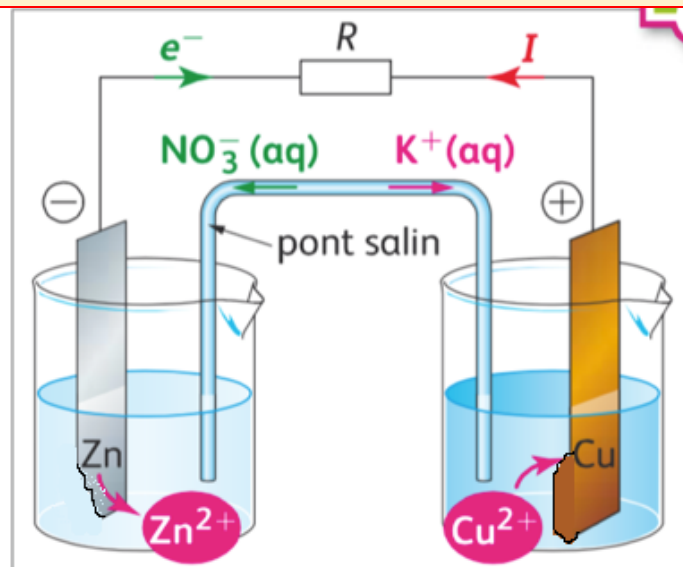
[Applications](#) : n°37 p 194, n°50 p 196, n°54 p 197

[Application en autonomie](#) : n°36 p 194

4- Les déplacements des porteurs de charge

Il existe deux types de porteurs de charge :

- les électrons se déplacent dans les fils électriques, à l'extérieur de la pile, depuis la borne négative vers la borne positive
- les ions se déplacent dans les électrolytes et le pont salin. Le déplacement des ions se fait de façon à assurer l'électroneutralité des solutions.



[Application : n°52 p 196](#)

[Application en autonomie : n°51 p 196](#)

5- État d'équilibre d'une pile

Une pile qui débite est un système hors état d'équilibre : $Q_r \neq K$

Une pile « usée », qui ne débite pas de courant électrique est un système à l'état d'équilibre $Q_r = K$.

[Application : n°53 p 197](#)

6- La capacité électrique

La capacité électrique est la charge électrique maximale Q_{\max} (en Coulomb C) que peut fournir une pile. Elle dépend de la quantité de matière d'électrons n_e (en mol) mis en jeu :

$$Q_{\max} = n_e \times F$$

F est la constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$

Remarques :

- Ce sont les coefficients stœchiométriques des demi-équations de réaction qui permettent de faire le lien entre la quantité de matière de produits formés et la quantité d'électrons échangés.
- On utilise aussi parfois une autre unité pour Q, l'Ampère-heure avec $1 \text{ A-h} = 3\,600 \text{ C}$.

On peut relier le courant électrique I (en A) débité par la pile à la capacité électrique Q_{\max} de la pile (en C) et au temps écoulé Δt (en s) :

$$I = \frac{Q_{\max}}{\Delta t}$$

[Applications : n°39 p 194, n°57 p 197](#)

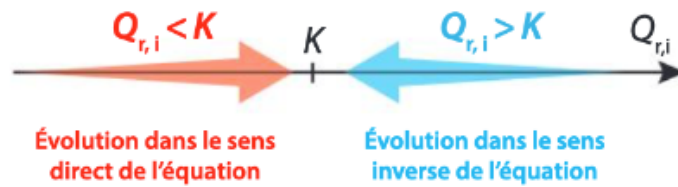
[Applications en autonomie : n°38 p 194, n°27 p 192 \(corrigé détaillé\), n°28 p 193 \(corrigé détaillé\), n°56 p 197](#)

III- L'électrolyse : une transformation forcée

Voir TP n°2 : Étude d'une électrolyse

1- Sens d'évolution d'une transformation

On a vu dans le chapitre 12 que pour une transformation donnée, comparer $Q_{r,i}$ à K permet de prédire le sens d'évolution **spontanée** de la transformation :



Il est possible de forcer le sens d'évolution d'une transformation chimique en apportant au système de l'énergie électrique. Le système évolue alors en s'éloignant de l'état d'équilibre et le quotient de réaction Q_r s'éloigne de la valeur de la constante d'équilibre K . C'est une transformation forcée : on dit qu'on réalise une électrolyse.

Remarque : c'est le fonctionnement contraire d'une pile, qui, elle est le siège d'une transformation spontanée et fournit du courant électrique.

Applications : n°21 p 248, n°29 p 249

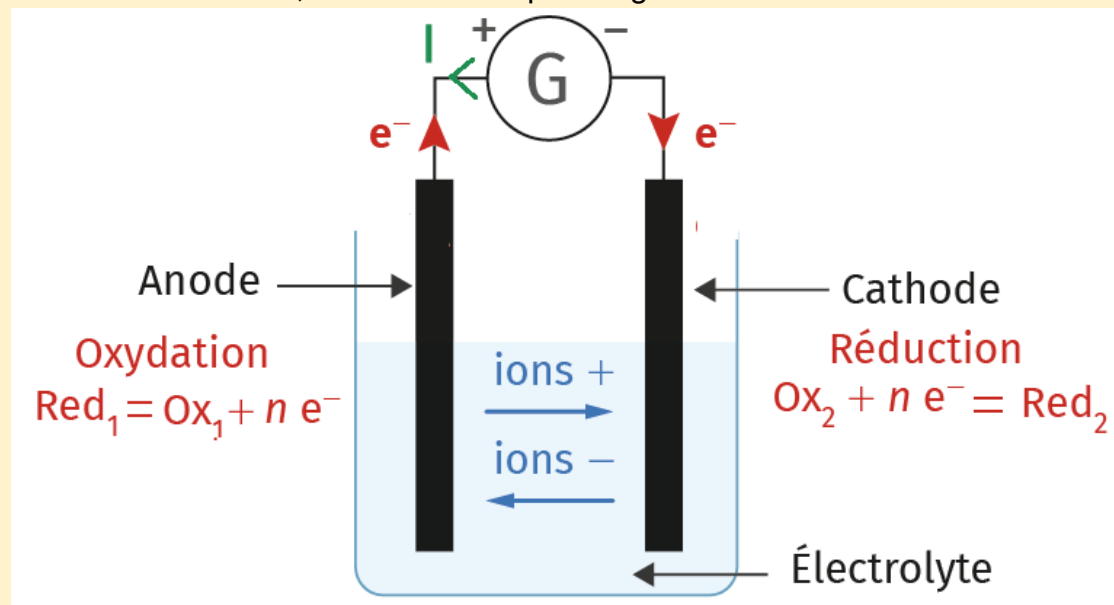
Application en autonomie : n°20 p 248

2- Fonctionnement d'une électrolyse

Un électrolyseur est un **récepteur électrique** constitué de deux électrodes conductrices qui plongent dans une solution appelée électrolyte.

Un générateur impose un sens de circulation des électrons.

À chaque électrode, on peut écrire les demi-équations électroniques qui s'y produisent. En combinant ces deux dernières, on retrouve l'équation globale de la réaction.



L'électrode où se produit l'oxydation est l'anode, elle est reliée au pôle positif du générateur. Elle attire également les anions de l'électrolyte.

L'électrode où se produit la réduction est la cathode, elle est reliée au pôle négatif du générateur. Elle attire également les cations de l'électrolyte.

Remarque : l'électrode peut être constituée d'un métal qui participe à la réaction d'oxydoréduction, mais elle peut également être inerte chimiquement, si par exemple elle est en graphite ou en platine.

[Application](#) : n°28 p 249

[Applications en autonomie](#) : n°18 p 246 (corrigé détaillé), n°22 p 248

3- Bilan de matière

L'étude d'une électrolyse se fait exactement de la même manière que l'étude d'une pile. L'électrolyse s'arrête lorsque l'un des deux réactifs est totalement consommé ou si le générateur est coupé.

[Applications](#) : n°25 p 248, n°30 p 249

[Applications en autonomie](#) : n°19 p 247 (corrigé détaillé), n°24 p 248, n°31 p 249

4- Stockage et conversion d'énergie chimique

Une des formes d'énergie stockée dont nous disposons au quotidien est l'énergie chimique : c'est l'énergie produite par une transformation chimique.

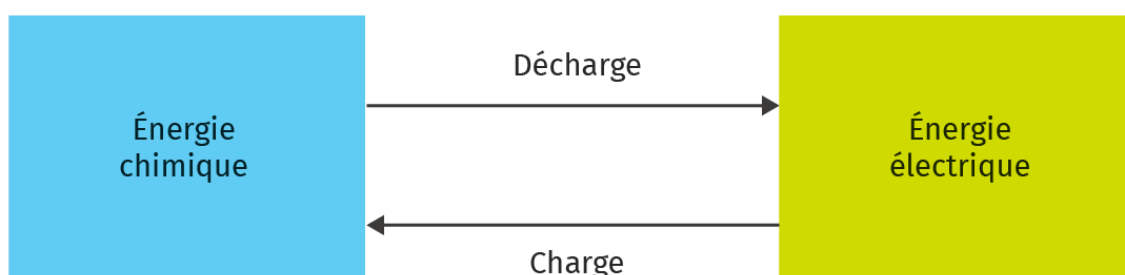
Le convertisseur d'énergie est un système qui assure la conversion d'une forme d'énergie en une ou plusieurs autres formes.

Si on cherche à stocker de l'énergie chimique (comme lorsqu'on recharge une batterie), il faut une transformation forcée qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique.

Lors de l'utilisation d'un système sur pile, le système fonctionne alors grâce à une transformation spontanée qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique.

5- Les accumulateurs

Les accumulateurs sont également appelés – par abus de langage – piles rechargeables. Ils permettent le fonctionnement de nos appareils électriques portables : téléphone, ordinateurs, appareils photo, enceintes...



Lors de la décharge, une transformation d'oxydo-réduction spontanée se produit : le système fonctionne comme une pile, c'est un générateur électrique.

Lors de la charge, la transformation inverse forcée permet de reformer les réactifs : le système fonctionne comme un électrolyseur, c'est un récepteur électrique.

Accumulateurs	Plomb	Lithium -ion
Utilisation	Démarrage des moteurs de voitures thermiques	Smartphone Ordinateur portable

