PHYSIQUE-CHIMIE · TERMINALE / COURS

Piles et électrolyse

Astrolab Cours · astrolabcours.fr

01 Le problème

Une lame de zinc plongée dans du sulfate de cuivre se recouvre de cuivre : la réaction est spontanée, elle libère de l'énergie, mais sous forme de chaleur perdue. Comment récupérer cette énergie sous forme de courant électrique ? Et à l'inverse, comment recharger une batterie, c'est-à-dire faire tourner une réaction « dans le mauvais sens » ?

01 L'idée : la luge et le remonte-pente

Sur une piste de luge, on descend **tout seul** : c'est spontané, et on peut récupérer cette énergie. Pour remonter, il faut un **remonte-pente**, qui consomme de l'énergie.

- La **pile**, c'est la descente : une transformation spontanée qui fait circuler des électrons dans un circuit.
- L'**électrolyse**, c'est le remonte-pente : un générateur force la transformation dans le sens qu'elle ne prendrait pas seule.

Dans les deux cas, ce qui se passe est une **oxydoréduction** : un réducteur cède des électrons, un oxydant les capte. La différence : dans une pile, on oblige les électrons à passer **par un fil** au lieu de sauter directement d'une espèce à l'autre.

01 La pile

Une **pile** est formée de deux **demi-piles** (chacune contient un couple oxydant/réducteur), reliées par un **pont salin** qui ferme le circuit en laissant circuler les ions.

- **Anode** : électrode où se produit l'**oxydation**. Elle cède des électrons au circuit : c'est la **borne négative**.
- **Cathode** : électrode où se produit la **réduction**. Elle reçoit les électrons : c'est la **borne positive**.

À l'extérieur de la pile, les électrons vont de la borne − vers la borne +, le courant de la borne + vers la borne −. Dans la pile et le pont salin, ce sont les **ions** qui transportent le courant.

Exemple, la pile Daniell, $\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{Zn^{2+}}\,\|\,\mathrm{Cu^{2+}}\,|\,\mathrm{Cu}$:

$$\begin{aligned}\text{anode } (-) :&\quad \mathrm{Zn(s)} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-}\\ \text{cathode } (+) :&\quad \mathrm{Cu^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Cu(s)}\\ \text{bilan} :&\quad \mathrm{Zn(s)} + \mathrm{Cu^{2+}} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{Cu(s)}\end{aligned}$$

Le sens de fonctionnement se prévoit avec le critère d'évolution spontanée du chapitre précédent : la réaction se fait dans le sens où Q_r tend vers K.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/piles-et-electrolyse/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

La **tension à vide** d'une pile est la tension entre ses bornes quand elle ne débite pas. Une pile **usée** est une pile dont le système a atteint l'équilibre : $Q_r = K$, plus de transformation, plus de courant. La luge est en bas.

La capacité d'une pile

Charge électrique débitée pendant Δt par un courant d'intensité constante I :

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

$\mathcal{F} = N_A \times e \approx 9{,}65 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$ est le **faraday**, la charge d'une mole d'électrons.

La **capacité** d'une pile est la charge totale qu'elle peut débiter avant d'être usée. Elle se calcule à partir de la quantité du réactif limitant.

Les capacités sont souvent données en ampères-heures : $1\ \mathrm{A \cdot h} = 3\,600\ \mathrm{C}$.

L'électrolyse : forcer la transformation

Un générateur de tension continue, branché aux bornes de deux électrodes plongées dans une solution, peut imposer une transformation **non spontanée** : c'est une **électrolyse**. Le générateur joue le rôle du remonte-pente.

Dans un **électrolyseur** :

- l'**anode** (oxydation) est reliée à la **borne +** du générateur ;
- la **cathode** (réduction) est reliée à la **borne –** du générateur.

Le système évolue dans le sens **inverse** du sens spontané : Q_r s'éloigne de K.

Exemples : électrolyse de l'eau pour produire du dihydrogène ($2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2}$), dépôt de métal (chromage, cuivrage), production industrielle de l'aluminium ou du dichlore.

La relation $Q = I\,\Delta t = n(\mathrm{e}^-)\,\mathcal{F}$ s'applique aussi : elle donne la quantité de produit formée pendant une durée donnée.

Les accumulateurs

Un **accumulateur** (batterie de téléphone, de voiture) fonctionne en pile quand il se décharge, et en électrolyseur quand on le recharge : on fait remonter la luge pour pouvoir redescendre. L'énergie électrique est ainsi **stockée** sous forme chimique.

Exemple guidé

Une pile Daniell contient 0,65 g de zinc, réactif limitant. Quelle charge peut-elle débiter ? Combien de temps à $I = 0{,}10\ \mathrm{A}$? Données : $M(\mathrm{Zn}) = 65{,}4\ \mathrm{g/mol}$, $F = 96\,500\ \mathrm{C/mol}$.

1. **La réaction à l'anode** : $\mathrm{Zn} \to \mathrm{Zn^{2+}} + 2\,e^-$. Chaque atome de zinc libère 2 électrons.
2. **La quantité de zinc** : $n = \dfrac{0{,}65}{65{,}4} \approx 9{,}9 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$.
3. **La quantité d'électrons** : $2n \approx 1{,}99 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$.
4. **La capacité** : $Q = n(e^-) \times F \approx 1{,}99 \times 10^{-2} \times 96\,500 \approx 1\,900\ \mathrm{C}$.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/piles-et-electrolyse/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

5. **La durée** : $\Delta t = \dfrac{Q}{I} = \dfrac{1\,900}{0{,}10} = 19\,000\ \text{s}$, environ 5 h 20.

Retour au problème

On sépare les deux demi-réactions dans deux compartiments : les électrons cédés par le zinc doivent passer par le fil pour atteindre les ions cuivre, et ce passage est le courant. Recharger une batterie, c'est imposer un courant en sens inverse avec un générateur : l'électrolyse force la réaction dans le sens non spontané.

Les pièges

- Anode = **oxydation**, cathode = **réduction**, dans tous les cas. Ce sont les signes des bornes qui s'inversent entre pile et électrolyseur.
- Les électrons ne traversent **jamais** la solution ni le pont salin : ce sont les ions qui s'y déplacent.
- $Q = n(\text{e}^-)\,\mathcal{F}$: attention au nombre d'électrons échangés par entité dans la demi-équation.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/piles-et-electrolyse/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits