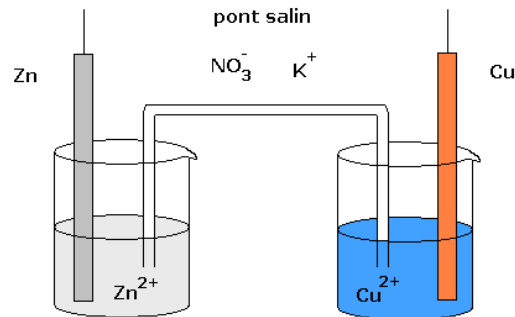




II. Peut-on réaliser ce transfert électronique sans qu'il y ait contact direct entre l'oxydant et le réducteur ?

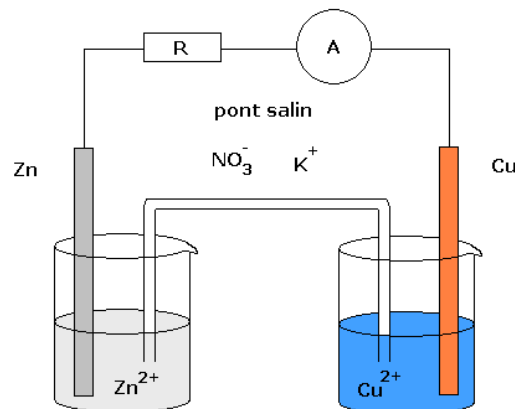
Cette partie est également vue en TP.

1. Réalisation d'une pile.



- Dans une solution de sulfate de zinc, on plonge une électrode de zinc.
- Dans une solution de sulfate de cuivre, on plonge une électrode de cuivre.
- Un pont salin contenant des ions  $K^+$  et  $NO_3^-$  assure la conduction électrique tout en maintenant l'électroneutralité des solutions électrolytiques.

2. Détermination expérimentale de la polarité.



On relie les deux électrodes par un circuit comprenant une résistance et un ampèremètre.

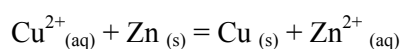
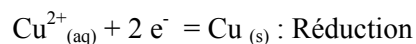
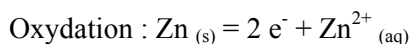
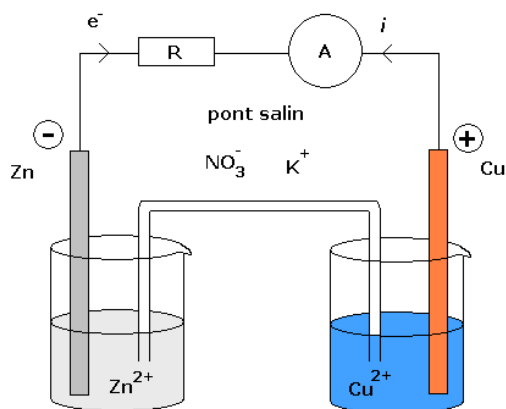
Question discussion réponse :

- A partir du sens spontané de la transformation  $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$ , en déduire le sens des électrons dans le circuit.
- En déduire le sens conventionnel du courant  $i$  dans le circuit.
- Indiquer les pôles positif et négatif des électrodes.

Réponse :

- Le sens spontané est  $Zn_{(s)} = 2 e^- + Zn^{2+}_{(aq)}$ , donc l'électrode de zinc libère des électrons, et l'électrode de cuivre reçoit des électrons  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$ . Les électrons vont de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre.
- Le sens conventionnel du courant est opposé aux mouvements de électrons. Le courant  $i$  va de l'électrode de cuivre vers l'électrode de zinc.
- Le sens conventionnel du courant va du pôle positif vers le pôle négatif à l'extérieur de la pile, alors l'électrode de cuivre constitue le pôle + et l'électrode de zinc le pôle -.

### 3. Les réactions aux électrodes et réaction globale.



Anode (électrode où arrive le courant  $i$ )

Cathode (électrode d'où part le courant  $i$ )



Astuces pour se rappeler facilement quelle électrode est l'anode :

- L'oxydation est **anodique** Les deux mots commencent par une voyelle : **a** et **o**
- La réduction est **cathodique** Les deux mots commencent par une consonne : **r** et **c**

ou encore :

l'anode est l'électrode où **arrive** le courant  $i$ . Le nom et le verbe commencent par un **a**



Ca vaut ce que ça vaut ! A vous de juger !

### 4. Mouvements des porteurs de charges.



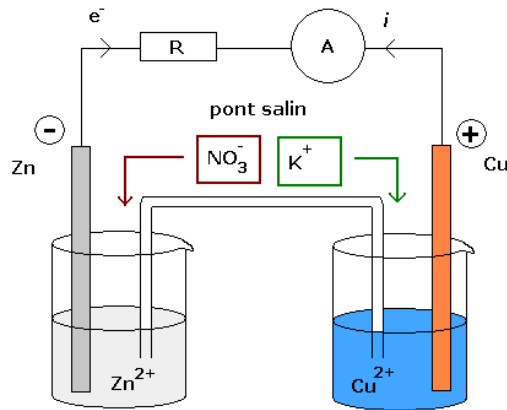
Les électrons ne savent pas nager !

C'est à dire que les porteurs de charges dans les solutions électrolytiques sont les ions.

Question discussion réponse :

Les réactions aux électrodes entraînent un déséquilibre de la neutralité dans chaque compartiment. Indiquez comment vont se déplacer les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  du pont salin.

Réponse :



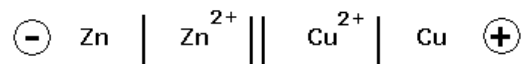
Lors de la réaction d'oxydation anodique  $\text{Zn}_{(s)} = 2 e^- + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ , la quantité d'ions positifs  $\text{Zn}^{2+}$  augmente. Pour assurer l'électroneutralité, les ions  $\text{NO}_3^-$  se déplacent vers le compartiment de gauche.

Lors de la réaction de réduction cathodique  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$ , la quantité d'ions positifs  $\text{Cu}^{2+}$  diminue. Pour assurer l'électroneutralité, les ions  $\text{K}^+$  se déplacent vers le compartiment de droite.

### 5. Représentation formelle d'une pile.

La pile précédente a été orientée judicieusement afin d'avoir la borne négative à gauche et la borne positive à droite.

La représentation formelle de la pile est :



Méthode :

- le signe moins à gauche, le signe plus à droite
- les métaux solides aux extrémités
- les ions métalliques au centre
- le pont salin est représenté au centre par les deux traits verticaux ( || )
- un trait vertical indique un changement de phase (solide | liquide)

### III. La pile un système hors équilibre au cours de son fonctionnement en générateur.

Cette partie est également vue en TP.

#### 1. Force électromotrice et résistance interne d'une pile.

La tension délivrée par la pile dépend de plusieurs paramètres :

Elle dépend :

- de sa force électromotrice  $E$  (tension à vide) qui dépend elle-même :
  - o du couple oxydant / réducteur utilisé
  - o des concentrations des solutions ioniques constituant le couple
  - o du temps d'utilisation
- de sa résistance interne  $r$

La tension aux bornes d'une pile a pour expression :  $U_{PN} = E - rI$   
 $E$  est la tension à vide ( $i = 0$ ) ou f.é.m (force électromotrice)

## 2. Pile en fonctionnement et pile usée.

On considère la pile dont l'équation globale est :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

- Conditions initiales :

Si dans les conditions initiales, on dispose par exemple de concentrations en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  égales.

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

Alors, le quotient de réaction dans les conditions initiales est égal à  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1$

- Au cours du temps :

La concentration  $[\text{Zn}^{2+}]$  augmente.

La concentration  $[\text{Cu}^{2+}]$  diminue.

Alors  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$  augmente et tend vers  $K$ .

- La pile est usée quand :

Le système atteint son équilibre  $Q_r = K$

Quand l'un des réactifs disparaît. (dans ce cas, le cuivre).

## IV. Quelle est la quantité maximale qu'une pile peut débitée pendant une durée $\Delta t$ ?

### 1. Capacité en charge $Q_{\text{max}}$

La pile a fonctionné pendant une durée maximale  $\Delta t_{\text{max}}$

La quantité d'électricité maximale débitée est  $Q_{\text{max}} = I \times \Delta t_{\text{max}}$

$Q_{\text{max}}$  est appelé capacité en charge. Elle s'exprime en A.h.

### 2. De quoi dépend $Q_{\text{max}}$ ?

- La quantité (mol) d'électrons échangée  $n$
- Le nombre d'électrons échangés est alors  $n \times N_A$
- La charge de  $n \times N_A$  électron est  $n \times N_A \times |e|$   
|e| étant la valeur absolue de la charge élémentaire

$$\text{Alors } Q_{\text{max}} = n \times N_A \times |e|$$

Remarque : on appelle Faraday le produit  $N_A \times |e| = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96\,500 \text{ C}$   
 $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C}$



Attention : Si on utilise le Faraday qui s'exprime dans l'unité internationale (Coulomb), il faut convertir les heures en secondes (s). (1 h = 3 600 s)

Question discussion réponse :

Une pile alcaline de capacité de charge  $Q_{\max} = 8 \text{ A.h}$  se décharge complètement en 30 h. ( $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C}$ )

1. Quelle intensité peut-elle débitée ?
2. Quelle quantité d'électron ont circulé ?
3. Combien d'électron ont circulé ?

Réponses :

$$1. I = \frac{Q_{\max}}{\Delta t_{\max}} = \frac{8}{30} = 0,27 \text{ A}$$

$$2. n = \frac{Q_{\max}}{F} = \frac{8 \times 3600}{96500} = 0,30 \text{ mol}$$

$$3. \text{ Le nombre d'électrons ayant circulé est égal à } n \cdot N_A = 0,30 \times 6,02 \times 10^{23} = 1,81 \times 10^{23} \text{ e}^-$$