

Une pile n'est pas rechargeable car 1 au moins des systèmes électrochimiques n'est pas réversible; il se produit une autre réaction avant l'état de réaction stabilisé au départ.



Montage n° 21 Expériences portant sur les piles électrochimiques et les accumulateurs

Introduction:

réaction
spontanée
↓
ΔG < 0
↓
énergie
fournie

C'est Volta, au début du 19^{ème} siècle qui créa la première pile dite "pile Volta". Il donna aussi son nom à l'unité de mesure de la tension.

Le nom de Pile vient du fait que celle-ci constituait à l'époque un empilement de disques de Zn et de Cu séparé par un papier imprégné d'un réactif chimique. Etudions ici le fonctionnement des piles puis on regardera un accumulateur pour voir les inconvénients et les avantages de ces 2 fournisseurs d'énergie électrique!

I) Fonctionnement d'une pile.

1) Réaction entre Cu^{2+} et Zn.



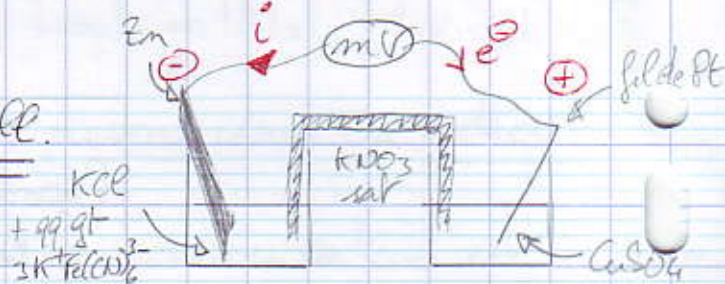
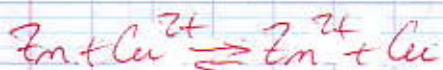
- On observe la décoloration de la solution d'ions cuivreux (bleu au départ)
- lorsque la solution est totalement décolorée, on filtre.

- Si on ajoute de la soude (NaOH) au filtrat, on observe un précipité blanc qui se dissout par excès de soude \Rightarrow caractéristique de Zn^{2+}
- On observe un dépôt rouge sur le clou de Zn. On peut prétendre que c'est du cuivre.

II) la réaction entre Cu^{2+} et Zn est spontanée car Cu^{2+} est l'oxydant le plus fort, Zn le réducteur le plus fort

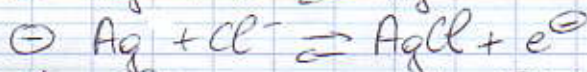
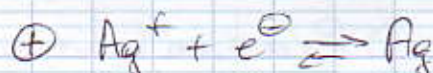
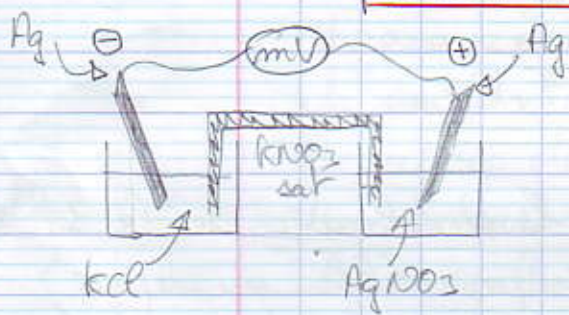


2) la Pile Daniell.



- Si les bechers sont liés par un fil, la pile débite.
- On observe dans le becher de gauche un précipité blanc caractéristique de Zn^{2+} .
- On relève $\Delta E = E_{\text{em}} = 1,08$.
- Vu que $R_{\text{voltmètre}}$ est très grande, la pile ne débite pratiquement pas.
- \oplus : électrode de cuivre = cathode car réduction
- \ominus : électrode de zinc = anode car oxydation
- les e^- qui créent le courant proviennent de $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

II Application analytique. détermination d'un produit de solubilité.



$$E^+ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

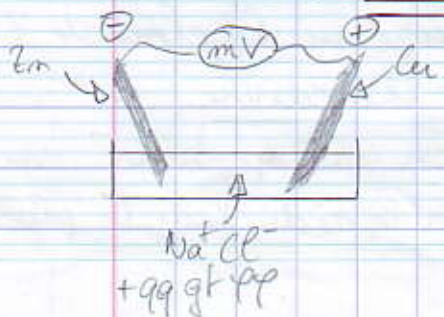
$$E^- = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\Rightarrow \boxed{pK_s = 4 + \frac{\Delta E}{0,06}}$$

$$\text{si } [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]$$

III les différents types de piles.

1) Une pile historique : la pile Volta



On relève $\Delta E = 0,86 \text{ V}$

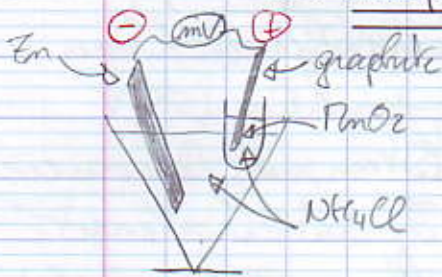




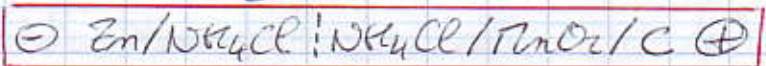
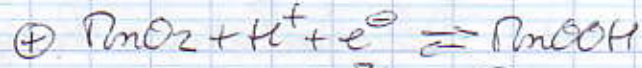
Pile à combustible : dégagement gazeux à la cathode :
 $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$

- la phenophthaleine devient rose, ce qui caractérise la production de OH^- (Pile concurrencée)
- l'électrolyte doit être simplement conducteur. On peut remplacer Na^+Cl^- par l'eau du robinet.

2) Une pile grand public : la pile Leclanché

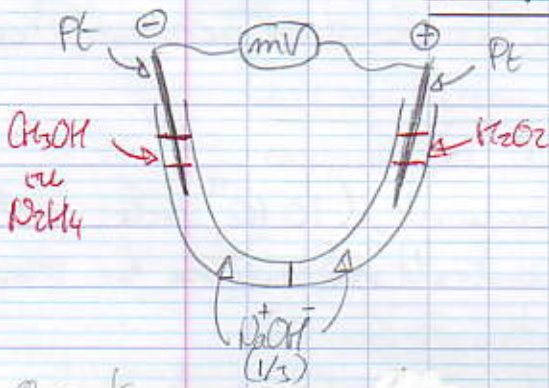


$$\Delta E = 1,62 V$$



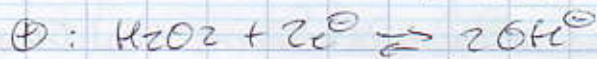
NOTE

3) Une pile d'avenir : la pile à combustible



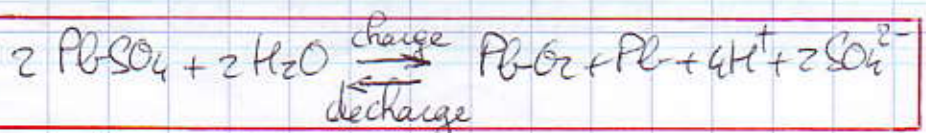
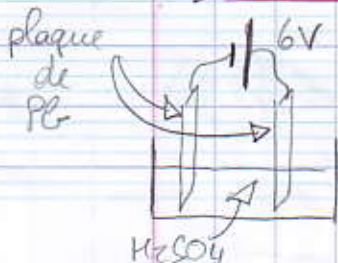
- Si on mesure la fem sans CH3OH ni H2O2, on trouve une valeur très faible \Rightarrow pas de désymétrie mais les 2 électrodes sont légèrement \neq .
- Ensuite, on ajoute les produits.

$$\Delta E = 0,56 V$$



Rq : les pôles sont déterminés ainsi car la tension de sortie est positive

IV Accumulateurs (au Plomb)



Au \oplus Pb ne sert que de support

au début $E^{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,76 \text{ V} < E^{\text{H}^+/\text{H}_2} \Rightarrow \text{Pb}$ attaqué en Pb^{2+} et formation de PbSO_4



(-) : réduction de l'eau



Un courant continu passe que si il y a électrolyse

Un courant alternatif passe toujours puisqu'il fait osciller les charges

Cet accumulateur est présent dans les batteries des voitures

la première charge d'un accumulateur est différente des suivantes

ici, on utilise un accumulateur déjà chargé
On observe un dégagement gazeux, preuve que on effectue également l'électrolyse de l'eau.

Accumulateur chargé $\Rightarrow \Delta E = 1,88 \text{ V}$

Pour décharger l'accumulateur, on le courcircuite sur un ampèremètre dont on sait l'intensité décroître. A la fin de celle-ci $\Delta E = 0,18 \text{ V}$
 \Rightarrow il n'est pas complètement déchargé

Rq : On doit observer PbO_2 brun sur les électrodes
On forme de l'oxygène à l'anode de l'accumulateur.

Conclusion :

la pile est d'usage très courant, (10^{10} piles utilisées chaque année) il convient de connaître la base de son fonctionnement.

Beaucoup de recherches de nos jours sont faites sur la pile à combustible (écologique) mais son encombrement et sa faible autonomie constituent des inconvénients.

De même, les accumulateurs sont très pratiques car rechargeable mais très peu écologique, ils sont aussi beaucoup plus chers.

On peut souligner qu'un générateur électrochimique est toujours constitué par une dissymétrie

Piles au Li : électrolyte organ. ($E^{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,03 \text{ V}$) et peu stable