

Piles et *électrolyse*

Évolution spontanée et forcée d'un système chimique : de la pile de Volta à la pile Daniell, les demi-équations redox, la quantité d'électricité échangée, et le fonctionnement d'un électrolyseur.

Dans ce cours :

[1. Histoire des piles](#)[2. La pile Daniell](#)[3. Anode, cathode, demi-équations](#)[4. Tableau d'avancement](#)[5. Quantité d'électricité](#)[6. Application — pile Daniell](#)[7. L'électrolyse](#)[8. Bac — pile au plomb](#)[9. Bac — pile Leclanché](#)[10. Synthèse](#)

PARTIE I

Histoire des piles électrochimiques

Une pile est un générateur électrochimique qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction d'oxydoréduction **spontanée**. Son invention et son perfectionnement s'étalent sur plus de deux siècles.

1.1 Chronologie des grandes piles

1800**La pile de Volta**

Le physicien italien Alessandro Volta empile des disques de zinc et de cuivre séparés par un feutre imbibé d'eau salée acidifiée. C'est la première source de courant électrique continu et stable de l'histoire, à l'origine du mot « pile ».

1836**La pile Daniell**

Le chimiste britannique John Daniell sépare l'oxydant et le réducteur dans deux compartiments reliés par un pont salin. Cela évite le phénomène de polarisation (dépôt de bulles de dihydrogène sur l'électrode) qui limitait la pile de Volta, et fournit un courant stable et durable — un besoin urgent pour l'essor du télégraphe électrique.

1859**La pile au plomb (accumulateur)**

Le Français Gaston Planté invente l'accumulateur plomb-acide, la première pile **rechargeable** de l'histoire. Elle reste utilisée aujourd'hui dans les batteries de voiture.

1866**La pile Leclanché**

L'ingénieur français Georges Leclanché associe une électrode de zinc à une électrode de charbon entourée de dioxyde de manganèse MnO_2 , dans un électrolyte de chlorure d'ammonium NH_4Cl . Le MnO_2 joue le rôle de **dépolarisant** : il capte les électrons pour éviter que des bulles de dihydrogène ne se forment sur la cathode et ne bloquent la réaction. C'est l'ancêtre direct des piles salines modernes.

≈1950**La pile alcaline**

Toujours basée sur le couple Zn/MnO_2 , la pile alcaline remplace l'électrolyte acide de la pile

Leclanché par de la potasse KOH (milieu basique, d'où son nom). Elle offre une plus grande capacité et une meilleure conservation : c'est la pile « bouton » ou cylindrique la plus vendue aujourd'hui.

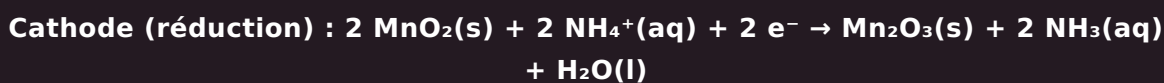
1991

La pile lithium-ion

Commercialisée par Sony, la pile (ou plutôt l'accumulateur) lithium-ion équipe aujourd'hui la quasi-totalité des appareils portables et des véhicules électriques, grâce à sa forte densité d'énergie et à sa capacité à être rechargée des centaines de fois.

1.2 DEMI-ÉQUATIONS DE LA PILE LECLANCHÉ

Dans la pile Leclanché, le zinc (anode) est oxydé, tandis que le dioxyde de manganèse (cathode) est réduit en présence des ions ammonium de l'électrolyte :



La libération d'ammoniac NH_3 est en partie responsable du vieillissement de ce type de pile.

PARTIE II

La pile Daniell

2.1 Constitution et fonctionnement

La pile électrique Daniell est constituée d'une **anode** (lame de zinc Zn plongée dans une solution contenant du sulfate de zinc) et d'une **cathode** (lame de cuivre Cu plongée dans une solution contenant du sulfate de cuivre). Les deux solutions sont reliées par un **pont salin** (solution de chlorure de potassium KCl ou de nitrate de potassium KNO_3) qui sert à équilibrer les charges.

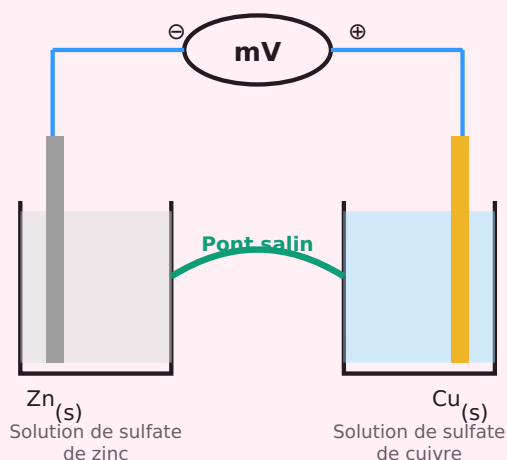
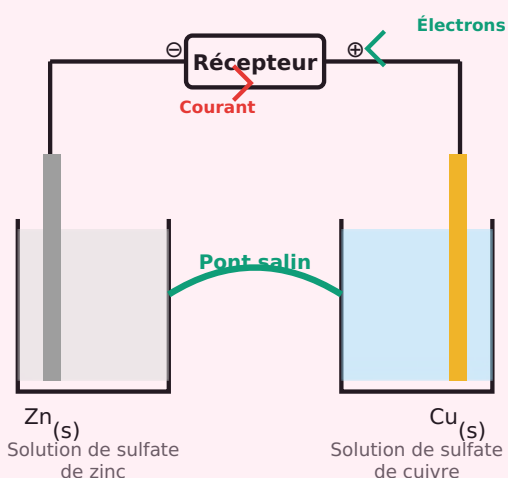


Schéma d'une pile Daniell (mesure de la tension à vide au voltmètre).



Circulation des électrons (sens réel) et du courant (sens conventionnel) en fonctionnement.

2.2 Anode et cathode

DÉFINITION

Dans une pile électrochimique, c'est au niveau des électrodes que se réalisent les réactions d'oxydoréduction. Les noms des électrodes dépendent de la nature de la réaction qui s'y produit :

Anode

Électrode qui subit une **oxydation**. Dans une pile, c'est la borne négative.

Cathode

Électrode qui subit une **réduction**. Dans une pile, c'est la borne positive.

Le pont salin assure l'**électroneutralité** des deux solutions au cours du fonctionnement de la pile, en laissant migrer des ions pour compenser les charges créées par les réactions aux électrodes.

2.3 Tension aux bornes

RAPPEL — TENSION ENTRE DEUX POINTS

Le voltmètre mesure la tension entre les deux bornes de la pile et indique ainsi leur polarité : la borne du zinc, notée B, et la borne du cuivre, notée A. Avec la convention usuelle :

$$U_{AB} = U_A - U_B$$

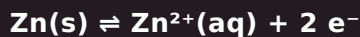
PARTIE III

Anode, cathode et demi-équations de la pile Daniell

Dans une pile cuivre-zinc (pile Daniell) :

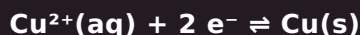
- les électrodes sont constituées de lames métalliques de cuivre et de zinc, plongées respectivement dans des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc ;
- un pont salin, généralement du papier imbibé d'une solution de nitrate d'ammonium (ou de nitrate de potassium), relie les deux demi-piles et ferme le circuit électrique.

3.1 À L'ANODE — LE ZINC



Les électrons partent de cette électrode : elle subit une **oxydation**, c'est la borne négative, donc l'anode. La masse de l'électrode de zinc **diminue** et la concentration en ions zinc **augmente**.

3.2 À LA CATHODE — LE CUIVRE



Les ions Cu^{2+} captent les électrons et il y a production de cuivre solide : l'électrode subit une **réduction**, c'est la borne positive, donc la cathode. La concentration en ions cuivre(II) **diminue** et la masse de l'électrode de cuivre **augmente**.

Équation de la réaction support du fonctionnement de la pile :



PARTIE IV

Évolution du système : tableau d'avancement

On note n_0 la quantité initiale de zinc métallique (électrode) et $n(\text{Cu}^{2+})_i$ la quantité initiale d'ions cuivre(II) en solution (les ions Zn^{2+} étant absents initialement) :

État	Avancement	Zn(s)	+ Cu ²⁺ (aq)	⇌ Zn ²⁺ (aq)	+ Cu(s)
Initial	$x = 0$	$n_0 = m / M(\text{Zn})$	$n(\text{Cu}^{2+})_i = C \cdot V$	0	0 (solide)
Intermédiaire	$x(t)$	$n_0 - x$	$n(\text{Cu}^{2+})_i - x$	$0 + x$	$0 + x$
Final	$x_{\max}$	$n_0 - x_{\max}$	$n(\text{Cu}^{2+})_i - x_{\max}$	$0 + x_{\max}$	$0 + x_{\max}$

REMARQUE

Le système chimique atteint l'équilibre ($x_{\max}$) lorsque la pile est utilisée : l'un des deux réactifs (Zn ou Cu^{2+}) est alors devenu le réactif limitant.

PARTIE V

Quantité d'électricité échangée

5.1 Définitions

PRINCIPE

Le fait de séparer l'oxydant et le réducteur dans les deux demi-piles impose aux électrons de circuler entre les deux bornes via le circuit extérieur. Cette circulation libère l'énergie chimique de la pile, convertie en énergie électrique.

$$Q = I \times \Delta t$$

$$Q = n(e^-) \times F$$

Q

Quantité d'électricité échangée, en coulombs (C).

I, Δt

Intensité du courant (A) et durée de fonctionnement (s).

F

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le nombre de moles d'électrons échangées est relié à l'avancement maximal de la réaction :

$$n(e^-) = z \times x_{\max}$$

où z est le nombre d'électrons échangés par mole de réaction ($z = 2$ pour la pile Daniell, d'après les demi-équations Zn/Zn^{2+} et Cu^{2+}/Cu).

5.2 LA CONSTANCE DE FARADAY

La constante de Faraday correspond à la charge électrique portée par une mole d'électrons :

$$F = |e| \times N_A$$

avec $|e| = 1,6 \times 10^{-19}$ C (charge élémentaire) et $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹ (constante d'Avogadro), soit $F \approx 96\,500$ C·mol⁻¹.

PARTIE VI

Application : durée de fonctionnement d'une pile Daniell

ÉNONCÉ

Une pile Daniell est construite avec une électrode de zinc de masse initiale $m_0 = 6,5$ g, plongée dans un excès de solution de sulfate de cuivre. Elle débite un courant d'intensité constante $I = 100$ mA. On donne $M(\text{Zn}) = 65,4$ g·mol⁻¹ et $F = 96\,500$ C·mol⁻¹.

1. Quantité de matière initiale de zinc :

$$n_0 = m_0 / M(\text{Zn}) = 6,5 / 65,4 \approx 9,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2. Le zinc étant le réactif limitant (l'ion Cu^{2+} est en excès), l'avancement maximal vaut $x_{\text{max}} = n_0$. Le nombre de moles d'électrons échangées, avec $z = 2$, vaut :

$$n(e^-) = z \times x_{\text{max}} = 2 \times 9,9 \times 10^{-2} \approx 0,20 \text{ mol}$$

3. Quantité d'électricité totale disponible :

$$Q = n(e^-) \times F \approx 0,20 \times 96\,500 \approx 1,9 \times 10^4 \text{ C}$$

4. Durée maximale de fonctionnement sous un courant constant I :

$$\Delta t = Q / I \approx 1,9 \times 10^4 / 0,100 \approx 1,9 \times 10^5 \text{ s} \approx 53 \text{ h}$$

Cette pile Daniell pourrait donc fonctionner un peu plus de deux jours en continu sous 100 mA, avant que tout le zinc de l'électrode ne soit consommé.

PARTIE VII

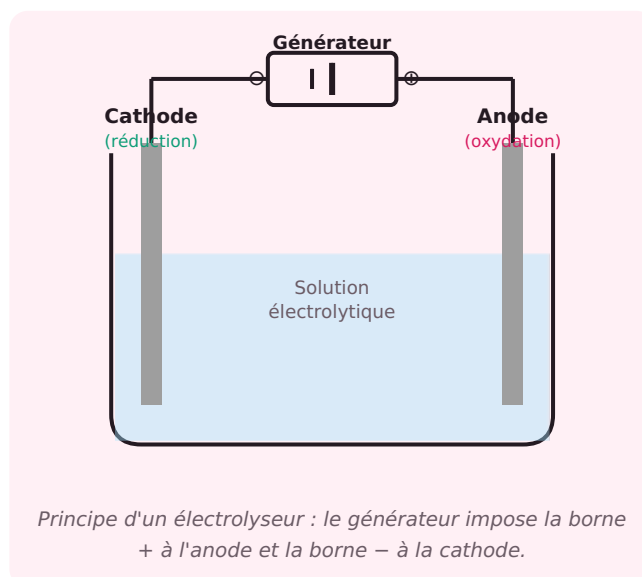
L'électrolyse : une transformation forcée

7.1 Définition et vocabulaire

DÉFINITION

Une **électrolyse** est une transformation chimique **forcée** par un générateur électrique extérieur. Le générateur impose un sens de circulation du courant qui force le système chimique à évoluer dans le

sens **opposé** à celui de son évolution spontanée : contrairement à la pile, l'électrolyseur consomme de l'énergie électrique pour produire une transformation chimique qui ne se produirait pas seule.



VOCABULAIRE — ATTENTION À LA POLARITÉ

Comme dans une pile, l'**anode** est toujours le siège d'une **oxydation** et la **cathode** le siège d'une **réduction**. Mais dans un électrolyseur, c'est le générateur qui impose les polarités : l'anode est reliée à la borne + du générateur (elle devient donc la borne positive de l'électrolyseur) et la cathode à la borne - — soit l'**inverse** de la pile, où l'anode est la borne négative.

7.2 La loi de Faraday appliquée à l'électrolyse

La même relation que pour la pile permet de calculer la quantité de matière transformée à chaque électrode, à partir de la quantité d'électricité mise en jeu par le générateur :

$$n(e^-) = Q / F = (I \times \Delta t) / F$$

7.3 EXEMPLE — L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU

Sous l'effet du courant imposé par un générateur, l'eau se décompose en dihydrogène et dioxygène :

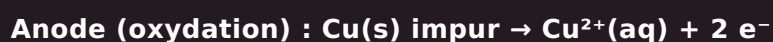


Bilan (en équilibrant les électrons échangés, $\times 2$ à la cathode) :



7.4 EXEMPLE — L'AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE

Pour purifier du cuivre métallurgique, on utilise une anode de cuivre impur et une cathode de cuivre pur, plongées dans une solution de sulfate de cuivre :



Cathode (réduction) : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ pur

Le cuivre de l'anode se dissout progressivement, tandis qu'un dépôt de cuivre pur se forme à la cathode : les ions cuivre(II) servent uniquement de « navette » entre les deux électrodes.

PARTIE VIII

Application type Bac — la pile au plomb

La **batterie au plomb** (ou accumulateur plomb-acide) équipe la quasi-totalité des véhicules automobiles thermiques. Elle est constituée d'une électrode négative de plomb $\text{Pb}(\text{s})$, d'une électrode positive de dioxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$, toutes deux plongées dans une solution d'acide sulfurique ($2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$).

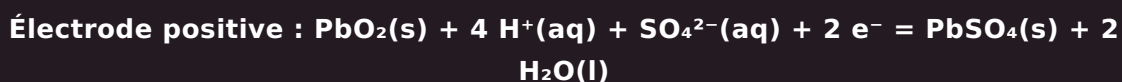
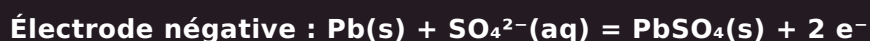
DONNÉES

Masses molaires : $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{PbO}_2) = 239,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{PbSO}_4) = 303,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. $\cdot 1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3\,600 \text{ C}$.

Une électrode de plomb (négative) a une masse initiale $m_0 = 250 \text{ g}$. Le plomb est considéré comme le réactif limitant.

Demi-équations aux électrodes, lors de la décharge :



Questions

1. En justifiant à partir des demi-équations fournies, identifier l'électrode qui joue le rôle d'anode et celle qui joue le rôle de cathode lors de la décharge de la batterie.
2. En déduire l'équation de la réaction support du fonctionnement de la batterie lors de la décharge.
3. Calculer la quantité de matière initiale de plomb n_0 , puis la quantité d'électricité maximale Q que peut fournir la batterie, exprimée en coulombs puis en ampère-heure (A·h). Commenter l'ordre de grandeur obtenu, sachant qu'une batterie de voiture courante affiche généralement une capacité comprise entre 40 et 70 A·h.
4. Lors du démarrage du moteur, le démarreur appelle un courant d'intensité $I = 200 \text{ A}$ pendant une durée $\Delta t = 2,0 \text{ s}$. Calculer la quantité d'électricité correspondante, et la comparer à la capacité totale de la batterie.
5. Expliquer pourquoi une batterie au plomb, contrairement à une pile Leclanché, peut être qualifiée d'**accumulateur**.

ÉLÉMENTS DE CORRECTION

1. À l'électrode négative, le plomb $\text{Pb}(\text{s})$ est oxydé en $\text{PbSO}_4(\text{s})$ (perte d'électrons) : c'est donc l'**anode**. À l'électrode positive, $\text{PbO}_2(\text{s})$ est réduit en $\text{PbSO}_4(\text{s})$ (gain d'électrons) : c'est donc la **cathode**.

2. En sommant les deux demi-équations (déjà équilibrées avec le même nombre d'électrons échangés, $z = 2$) :



3. Quantité de matière initiale de plomb :

$$n_0 = m_0 / M(\text{Pb}) = 250 / 207,2 \approx 1,21 \text{ mol}$$

Le plomb étant limitant, $x_{\text{max}} = n_0$. Avec $z = 2$ électrons échangés par mole de réaction :

$$n(e^-) = z \times x_{\text{max}} \approx 2 \times 1,21 \approx 2,41 \text{ mol}$$

$$Q = n(e^-) \times F \approx 2,41 \times 96\,500 \approx 2,33 \times 10^5 \text{ C}$$

Soit, en ampère-heure : $Q \approx 2,33 \times 10^5 / 3\,600 \approx 65 \text{ A}\cdot\text{h}$. Cette valeur est cohérente avec l'ordre de grandeur usuel d'une batterie de voiture (40 à 70 A·h).

4. Quantité d'électricité consommée au démarrage :

$$Q_{\text{démarrage}} = I \times \Delta t = 200 \times 2,0 = 4,0 \times 10^2 \text{ C}$$

Soit $Q_{\text{démarrage}} / Q \approx 400 / 2,33 \times 10^5 \approx 0,17 \%$ de la capacité totale : un démarrage ne consomme donc qu'une part infime de la charge de la batterie.

5. La réaction de décharge de la batterie au plomb est **réversible** : en imposant un courant en sens inverse (par électrolyse forcée, lors de la charge par l'alternateur du véhicule), les dépôts de PbSO_4 sont reconvertis en Pb et PbO_2 :



C'est pourquoi la batterie au plomb est un **accumulateur** (pile secondaire, rechargeable), contrairement à la pile Leclanché dont la réaction chimique n'est pas réversible : c'est une **pile primaire**, à usage unique.

PARTIE IX

Application type Bac — la pile Leclanché

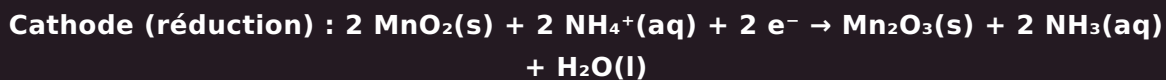
On étudie une petite pile saline (pile Leclanché) de type Zn/MnO_2 , utilisée pour alimenter un appareil électronique de faible puissance. Elle est constituée d'une électrode de zinc (anode) et d'une électrode de charbon entourée de dioxyde de manganèse (cathode), dans un électrolyte au chlorure d'ammonium.

DONNÉES

Masse molaire : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. · Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'électrode de zinc a une masse initiale $m_0 = 5,0 \text{ g}$. Le zinc est considéré comme le réactif limitant.

Demi-équations aux électrodes :



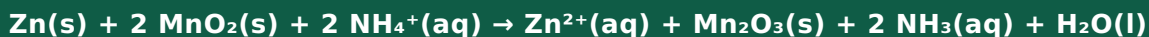
Questions

1. Écrire l'équation de la réaction support du fonctionnement de la pile.

- Calculer la quantité de matière initiale de zinc n_0 disponible dans l'électrode.
- En déduire la quantité d'électricité maximale Q que peut fournir la pile.
- La pile alimente un petit appareil électronique consommant un courant constant d'intensité $I = 50$ mA. Calculer la durée maximale de fonctionnement de la pile, en heures puis en jours.
- Expliquer pourquoi il est déconseillé de tenter de recharger une pile Leclanché usagée, contrairement à un accumulateur au plomb.

ÉLÉMENTS DE CORRECTION

1. En sommant les deux demi-équations (déjà équilibrées avec $z = 2$ électrons échangés) :



2. Quantité de matière initiale de zinc :

$$n_0 = m_0 / M(\text{Zn}) = 5,0 / 65,4 \approx 7,65 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Le zinc étant limitant, $x_{\text{max}} = n_0$, et avec $z = 2$:

$$n(\text{e}^-) = z \times x_{\text{max}} \approx 2 \times 7,65 \times 10^{-2} \approx 0,153 \text{ mol}$$

$$Q = n(\text{e}^-) \times F \approx 0,153 \times 96\,500 \approx 1,48 \times 10^4 \text{ C}$$

4. Durée maximale de fonctionnement sous un courant constant $I = 50$ mA = $5,0 \times 10^{-2}$ A :

$$\Delta t = Q / I \approx 1,48 \times 10^4 / 5,0 \times 10^{-2} \approx 2,95 \times 10^5 \text{ s}$$

Soit $\Delta t \approx 82$ h, c'est-à-dire environ **3,4 jours** de fonctionnement continu.

5. Dans la pile Leclanché, la réaction chimique produit des espèces (notamment l'ammoniac NH_3 gazeux, qui s'échappe, et le composé Mn_2O_3 qui n'est pas facilement reconvertible en MnO_2) de façon **non réversible** par un simple courant inverse. C'est une **pile primaire** : tenter de la recharger est inefficace, voire dangereux (risque d'échauffement, de fuite d'électrolyte ou d'éclatement du boîtier).

PARTIE X

À retenir

Pile

Transformation spontanée, produit de l'énergie électrique. L'anode (oxydation) est la borne négative.

Électrolyseur

Transformation forcée, consomme de l'énergie électrique. L'anode (oxydation) est reliée au + du générateur.

Anode / Cathode

Toujours oxydation à l'anode, réduction à la cathode — dans les deux dispositifs.

Pont salin

Assure l'électroneutralité des deux demi-piles en circuit fermé.

Quantité d'électricité

$Q = I \times \Delta t = n(\text{e}^-) \times F$, avec $F =$

Nombre d'électrons

$n(\text{e}^-) = z \times x_{\text{max}}$ (pile) ou $n(\text{e}^-) =$

$96\,500\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$= Q/F$ (électrolyse).