

Leçon 21. Piles galvaniques



I. Principes de piles galvaniques

Lorsqu'on plonge la lame de zinc métallique dans la solution qui contient des ions Zn^{2+} et la lame de cuivre métallique dans la solution qui contient des ions Cu^{2+} que l'on représente par le symbole $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. Une lame métallique plongeant dans une solution du même ion métallique constitue une *demi-pile*.

Si on fait relier les deux demi-piles $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en les mettant dans deux récipients différents et en faisant circuler les électrons par un circuit extérieur, y-a-t-il des changements ? On va étudier dans l'expérience suivante :

Activité : Expérience de l'échange des électrons dans la pile galvanique.

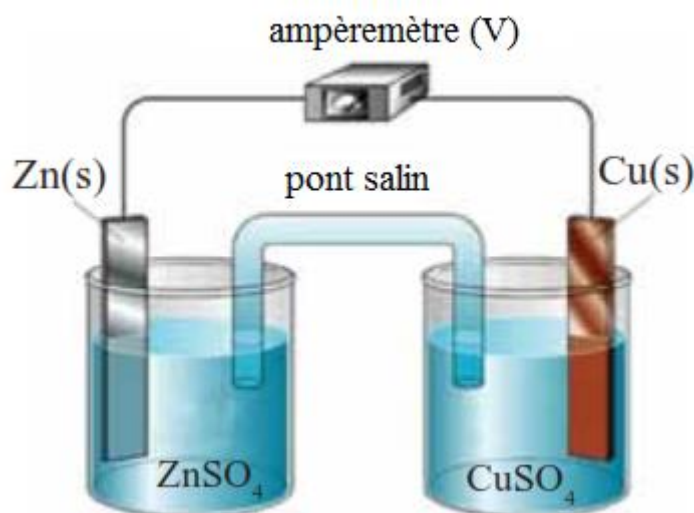


Figure 21.1 Expérience de l'échange des électrons dans la pile galvanique

1) Plonger la lame de cuivre métallique de taille $0,5 \text{ cm} \times 5,0 \text{ cm}$ dans un bécher de 50 cm^3 contenant 20 cm^3 de la solution de CuSO_4 à 1 mol/dm^3 , écrire ensuite l'étiquette $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ sur le bécher et plonger la lame de zinc métallique de taille $0,5 \text{ cm} \times 5,0 \text{ cm}$ dans un bécher de 50 cm^3 contenant 20 cm^3 de la solution de ZnSO_4 à 1 mol/dm^3 , écrire ensuite l'étiquette $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ sur le bécher.

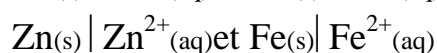
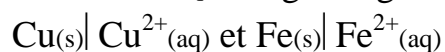
2) Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin (ce pont est constitué du papier filtre de taille $1 \times 8 \text{ cm}$ mouillé avec une solution saturée de KNO_3). Chaque extrémité du pont salin est plongée dans chacun des deux béchers.

3) Relier la lame de cuivre et la lame de zinc au moyen d'un voltamètre par un fil électrique, observer l'indication de l'ampèremètre (signe de l'intensité) et lire la différence de potentiel.

4) Échanger les bornes des électrodes, observer le signe de l'intensité et lire la différence de potentiel.

5) Relier maintenant électriquement les électrodes à une petite lampe électrique de 1 V en remplaçant de l'ampèremètre et observer.

6) Refaire les mêmes expériences comme les étapes 1 – 4 mais en utilisant les couples des deux demi-piles ci-dessous et changer le pont salin pour chaque expérience.



D'après l'expérience, les deux demi-piles sont reliées par un pont salin, qui contient une solution ionique d'un sel soluble, comme KNO_3 . Le pont salin permet le passage des ions d'une solution à d'autre sans que les deux solutions ne se mélangent et de maintenir l'équilibre entre les cations et les anions dans les solutions de chaque demi-pile. Les deux électrodes des piles sont reliées à un ampèremètre de façon que l'aiguille de l'intensité se déplace de même sens que les électrons. Quand les deux demi-piles sont reliées par un fil électrique permettant aux ions de se déplacer, et un autre fil pour les déplacements des ions positifs et négatifs, on obtient une pile galvanique. Le métal immergé dans la solution de chaque demi-pile constitue une *électrode*.

Lorsqu'on relie les deux demi-piles $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ avec un circuit complet. Le pont salin sépare les deux solutions et les électrodes sont reliées par un fil conducteur sur lequel est disposé un ampèremètre. L'ampèremètre mesure un courant qui va de la lame de cuivre vers la lame de zinc.

Le courant électrique ne se déplaçant que du pôle positif vers du pôle négatif, on peut conclure que l'électrode de cuivre constitue le pôle positif de la pile et l'électrode de zinc le pôle négatif.

Les électrons circulent dans le sens inverse du courant électrique, donc de la lame de zinc vers la lame de cuivre.

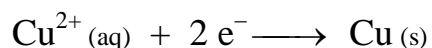
L'observation de l'évolution dans le temps des deux demi-piles électrochimiques permet de décrire les processus chimiques s'y produisant.

Le pôle négatif de la pile, correspond à l'*anode* (ici l'électrode de zinc), est le siège d'une *oxydation*. Le zinc cède des électrons au circuit extérieur et libère des ions Zn^{2+} en solution selon l'équation :



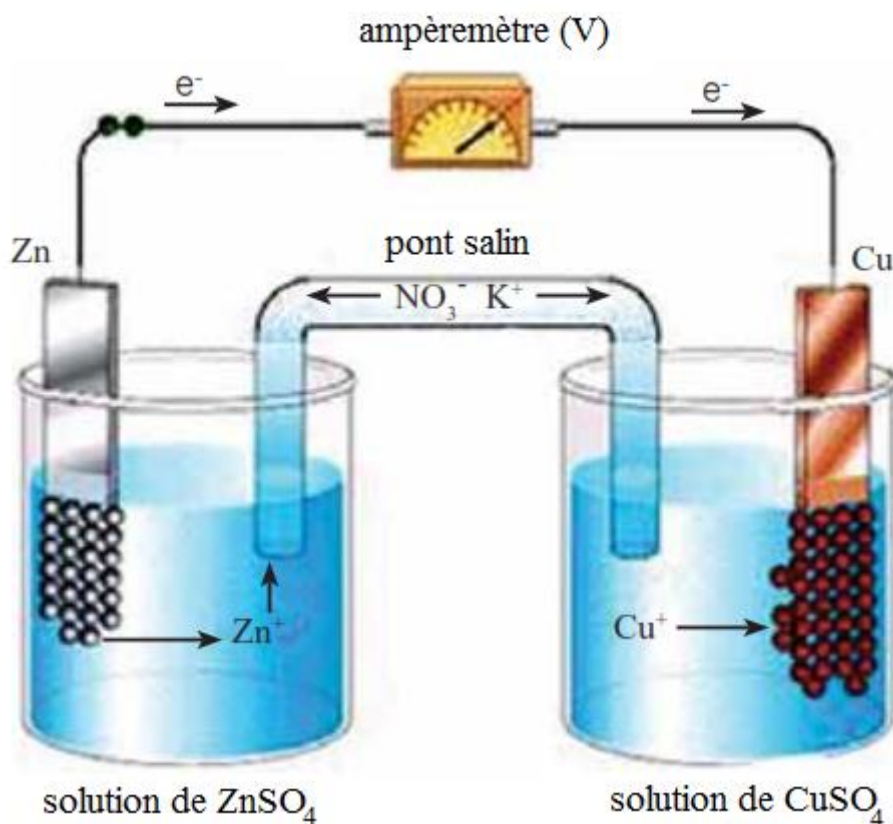
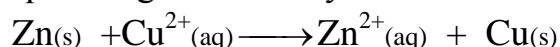
L'électrode de zinc est alors consommée.

À l'inverse, le pôle positif, correspond à la *cathode* (ici l'électrode de cuivre), est toujours le siège d'une *réduction*. Les ions Cu^{2+} captent donc les électrons provenant du circuit extérieur et se transforme en cuivre métal selon l'équation :



La solution perd alors sa couleur bleue caractéristique des ions Cu^{2+} et un dépôt de cuivre s'installe sur l'électrode.

L'équation globale d'oxydoréduction s'écrit donc :



Réaction d'oxydation



Réaction de réduction

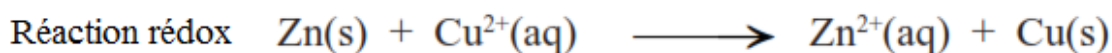
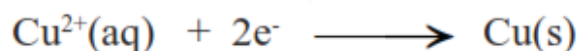
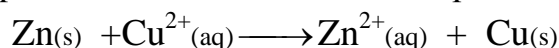


Figure 21.2 Représentation des réactions de la pile galvanique

II. Représentation schématique d'une pile galvanique

Pour décrire les piles galvaniques, on utilise la représentation schématique, par exemple, lorsqu'on relie les deux demi-piles $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, le changement dans la pile pourrait écrire sous forme d'équation :

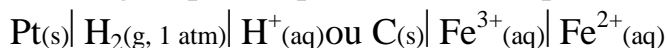


La représentation schématique de la pile s'écrit:

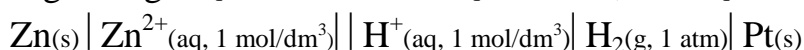
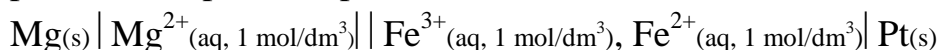


L'écriture de la représentation schématique d'une pile galvanique, c'est le décrit des symboles représentant des constituants des piles d'où les règles sont :

- 1) Écrire la demi-pile d'oxydation à gauche et la demi-pile de réduction à droite. Ces deux demi-piles sont séparées par un pont salin représenté par une ligne double verticale (\parallel).
- 2) Dans chaque demi-pile, placer l'électrode de demi-pile d'oxydation (anode) à l'extrême gauche et celle de demi-pile de réduction (cathode) à l'extrême droite. Une ligne verticale représente (\mid) la limite de phase entre le métal et la solution ionique et une virgule (,) la limite entre les espèces de même phase en indiquant le symbole des états des substances tels que (s) pour des solides, (l) des liquides, (g) des gaz et (aq) des solutions aqueuses, par exemple : $\text{Fe(s)} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ou $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- 3) Pour des demi-piles contenant des gaz ou plus d'un type d'électrolyte, l'électrode est alors constituée d'un conducteur inerte, en général le platine (Pt) ou le carbone (C). Pour les substances gazeuses dans la demi-pile, il faut indiquer leur pression placée dans les parenthèses en utilisant une virgule pour séparer l'état et la pression, par exemple :

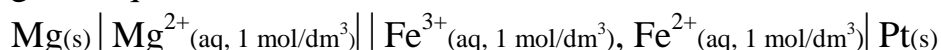


- 4) L'indication la concentration des ions dans la solution est écrite dans les parenthèses, par exemple :



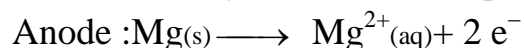
D'après cette règle, on pourrait écrire la représentation schématique d'une pile galvanique provenant les deux demi-piles qui se relient ensemble, dessiner le montage de la pile galvanique à partir de la représentation schématique d'une pile et écrire les équations d'oxydation, de réduction, la réaction de la pile galvanique.

Exemple : Écrire les équations des réactions qui se produisent à l'anode, à la cathode et la réaction de la pile à partir de la représentation schématique de la pile galvanique ci-dessous :

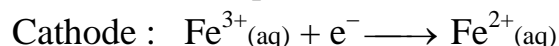


Solution

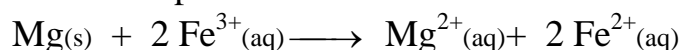
D'après la représentation schématique de la pile, $\text{Mg(s)} \mid \text{Mg}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ produit une réaction d'oxydation selon l'équation suivante :



La demi-pile $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3) \mid \text{Pt(s)}$ produit une réaction de réduction selon l'équation :



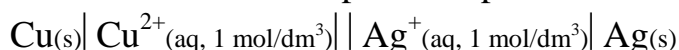
En rassemblant des deux réactions, on obtient une réaction rédox qui est la réaction de la pile ainsi:

**III. Les potentiels standards des piles et des demi-piles**

Si on construisait une pile galvanique à l'aide d'une paire donnée de demi-pile, les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode. La mesure entre ces deux électrodes est le potentiel d'une pile à l'état standard, l'unité est en volt (V). de l'expérience 1, on construisait une pile d'où sa représentation schématique est : $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3) \mid \text{Cu(s)}$

L'aiguille de l'ampèremètre s'oriente vers la borne de cuivre, le potentiel standard de la pile mesuré est de 1,1 V, c'est-à-dire que le potentiel standard de l'électrode de cuivre est plus grand que celui de zinc.

Si on construisait une pile de représentation schématique suivant :



L'aiguille de l'ampèremètre s'oriente vers la borne d'argent, le potentiel standard de la pile mesurée est de 0,46 V, c'est-à-dire que le potentiel standard de l'électrode d'argent est supérieur de celui du cuivre. La demi-pile qui a le pouvoir de gagner des électrons produit une réduction et l'autre demi-pile, une oxydation.

Chaque fois que l'on construisait une pile, on pourrait savoir le potentiel standard de la pile par le voltamètre et quelle demi-pile est la cathode, quelle demi-pile est l'anode mais ne connaissait pas le potentiel standard de la demi-pile. Pour mesurer le potentiel standard d'une demi-pile, il faut déterminer avec quelle demi-pile de référence. Les scientifiques ont choisie potentiel de la demi-pile à hydrogène comme le potentiel de référence pour tous les potentiels de demi-piles dont on fixe arbitrairement le potentiel standard à 0,00V.

La demi-pile de référence est la demi-pile standard à hydrogène, l'électrode est en platine plongé. De l'hydrogène gazeux est introduit à pression de 1 atm sur une électrode de platine, immergée dans une solution aqueuse d'acide HCl de concentration 1 mol/dm^3 à une température de 25°C . La demi-pile à hydrogène standard s'écrit : $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$.

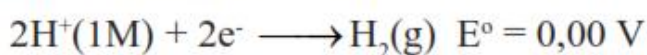
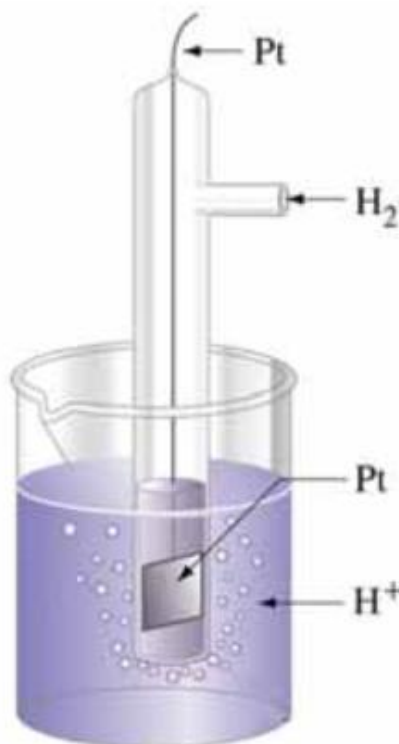
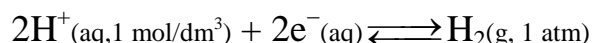


Figure 21.3 Constituants de la demi-pile à hydrogène

L'équilibre chimique entre les protons et les molécules de dihydrogène s'établit à la surface de cette électrode selon l'équation :



Les protons sont réduits en molécules de dihydrogène et les molécules de dihydrogène sont oxydées en protons.

Pour mesurer le potentiel standard d'une demi-pile, on construit une pile dont l'une des électrodes est l'électrode standard à hydrogène et l'autre électrode est celle dont le potentiel à mesurer, le potentiel ainsi mesuré est le potentiel standard de cette demi-pile, symbolisé par E° , l'électrode est plongé dans une solution de concentration de 1 mol/dm^3 à une température de 25°C , s'il existe des substances à l'état gazeux, on indique la pression constante de 1 atm, par exemple, on veut réaliser une pile formée par deux demi-piles standards :

$\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ et la demi-pile $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ selon la figure :

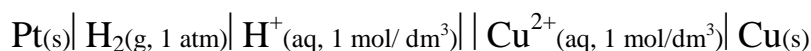
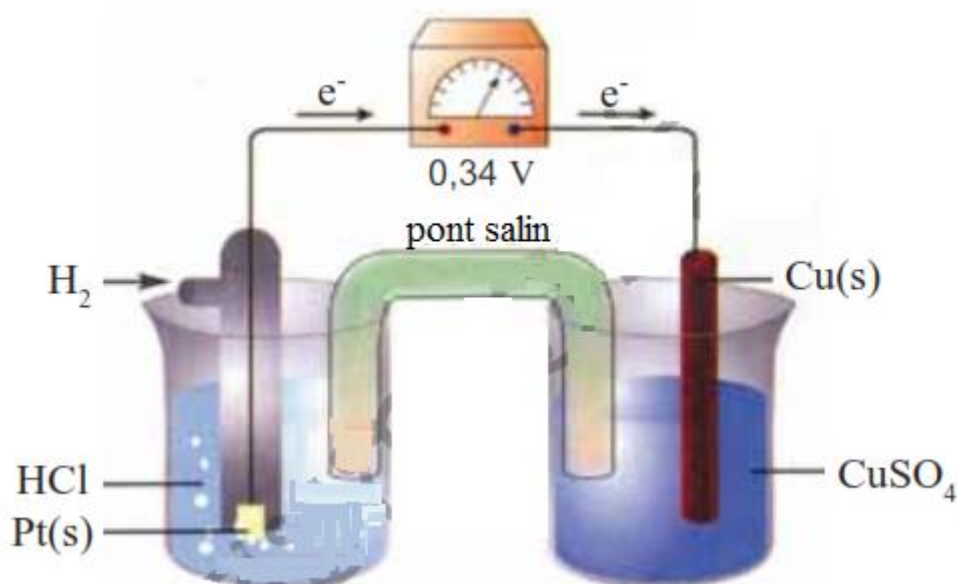


Figure 21. 4 Pile électrochimie constitué une demi-pile standard d'hydrogène et une demi-pile de cuivre

De la figure 21. 4 l'aiguille de l'ampèremètre s'oriente vers la demi-pile $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$, la valeur de la pile indiquée par l'ampèremètre est 0,34 V. La demi-pile $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ produit une réaction de réduction d'où le cuivre est la **cathode** et le potentiel standard est supérieur à la demi-pile $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ puisque le potentiel standard de la demi-pile d'hydrogène est égal à 0,00 V, donc le potentiel standard de la demi-pile $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ est égal à 0,34 V.

Connu déjà que si on relie les deux demi-piles, le potentiel de la demi-pile qui gagne des électrons (cathode) est supérieur au potentiel de la demi-pile qui perd des électrons (anode) et le potentiel indiqué par l'ampèremètre est le potentiel de la pile, pouvant calculer par la différence potentielle des deux demi-piles. Le potentiel d'une pile à l'état standard est exprimé par la relation suivante :

$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

À partir de ces informations, on peut calculer le potentiel standard de la demi-pile $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ ainsi :

Potentiel standard de la pile = potentiel de la cathode – potentiel de l'anode.

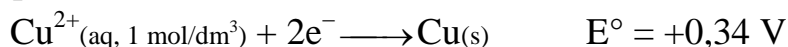
$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+)$$

$$0,34 = E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ V}$$

On pourrait écrire le potentiel standard de la demi-réaction de réduction de la demi-pile de $\text{Cu}(\text{s})|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ainsi :



Si on relie les deux demi-piles, demi-pile $\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ avec la demi-pile $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})|\text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ présenté par la figure ci-dessous :

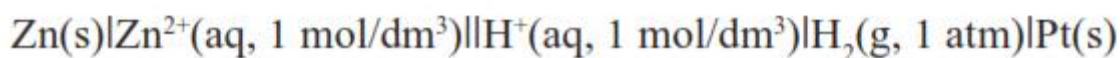
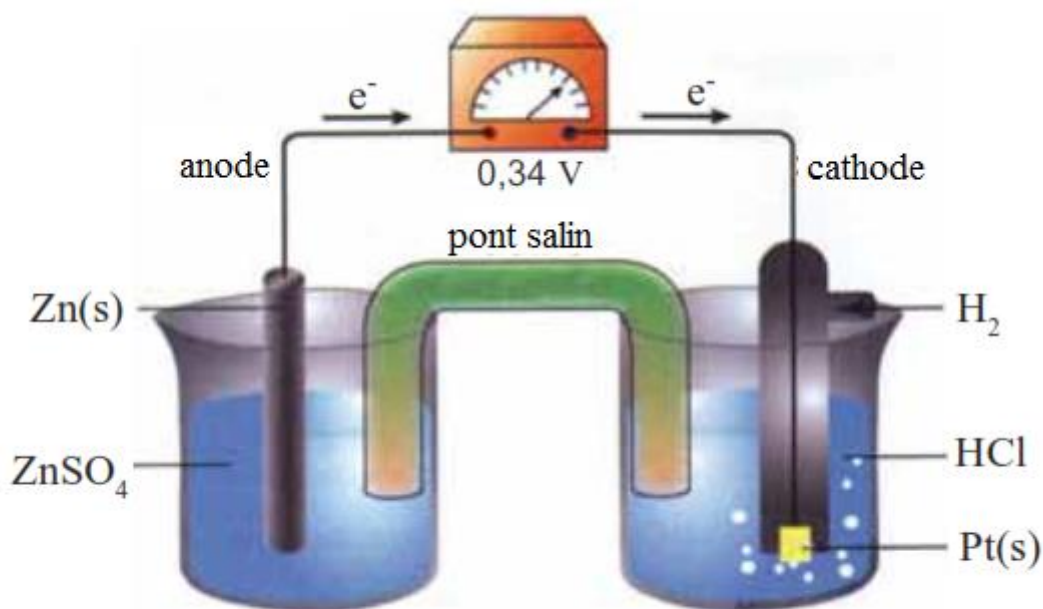
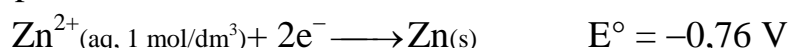


Figure 21. 5 Pile électrochimie constitué une demi-pile standard d'hydrogène et une demi-pile de zinc

De la figure 21. 5 l'aiguille de l'ampèremètre s'oriente vers la demi-pile $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})|\text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$, cela montre que la demi-pile standard d'hydrogène est la cathode puisqu'elle possède le plus grand potentiel, tandis que la demi-pile de $\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ possédant de plus petit potentiel est l'anode, donc le potentiel standard de la demi-pile $\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ est de $-0,76 \text{ V}$.

On pourrait écrire le potentiel standard de la demi-réaction de réduction de la demi-pile de $\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ ainsi :



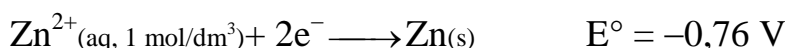
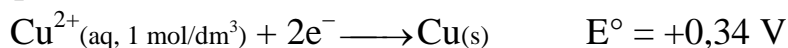
Le potentiel standard de la demi-pile de $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ se calcule ainsi :

$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

$$0,76 = 0,00 \text{ V} - E^\circ(\text{Zn/Zn}^{2+})$$

$$E^\circ(\text{Zn/Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$$

On pourrait comparer le pouvoir de gagner des électrons des 3 demi-piles par leur potentiel standard ainsi :



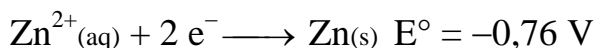
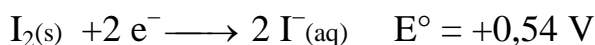
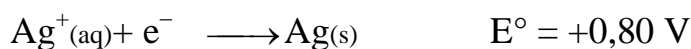
Par convention, on exprime toujours le potentiel d'une demi-réaction sous la forme d'une réaction de *réduction*. Il est possible de mesurer et de mettre dans des tables les valeurs des potentiels standards de réduction pour une série de composés.

Tableau 21. 1 Les potentiels standards d'électrodes à 25°C pour de nombreuses demi-réactions courantes

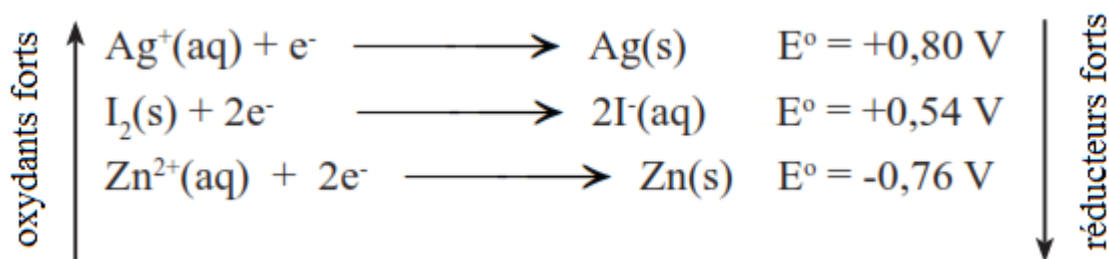
Demi-réaction de réduction	E° (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2,89
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,46
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,23
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1 e^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$	+0,80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0,54
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 e^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0,4
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$	+0,34
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,15
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 e^- \longrightarrow \text{Fe(s)}$	-0,04
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Zn(s)}$	-0,76
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 e^- \longrightarrow \text{Al(s)}$	-1,68
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Mg(s)}$	-2,37

Les informations du tableau 21.1 ont beaucoup d'utilisation, par exemple :

1) Comparer le pouvoir de l'oxydant ou de réducteur, tel que la substance qui possède la plus grande valeur de E° est un bon oxydant que la substance qui possède la plus faible valeur de E° selon les demi-réactions ci-dessous :



Ag^+ gagne très bien des électrons, il est donc un oxydant plus fort que I_2 et Zn respectivement. La substance qui possède de faible valeur de E° ou la valeur négatif de E° est un faible oxydant ou la demi-pile produit mieux la réaction d'oxydation, elle est donc un bon réducteur. Dans ce cas, Zn est un bon réducteur, on pourrait mesurer le pouvoir oxydant et réducteur des trois substances ainsi :

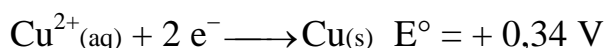
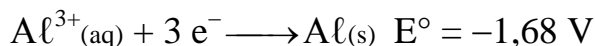


2) Utiliser pour déterminer le potentiel standard de la pile : si on relie les deux demi-piles connaissant la valeur de E° pour avoir une pile galvanique, on pourrait calculer le potentiel standard de la pile.

Exemple : On veut réaliser une pile galvanique formée par l'association de deux demi-piles, $\text{Al}(\text{s}) | \text{Al}^{3+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ et $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ à 25°C . Calculer le potentiel standard de cette pile (E°).

Solution

D'après le potentiel de réduction du tableau :



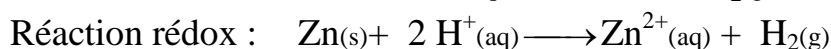
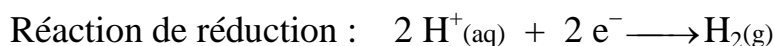
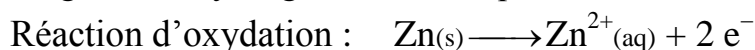
La demi-pile de $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ a une valeur de E° plus élevée, cela montre que cette demi-pile gagne bien des électrons, le cuivre est donc la cathode, tandis que la demi-pile de $\text{Al}(\text{s}) | \text{Al}^{3+}(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$ est l'anode d'où le potentiel standard de la pile est :

$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

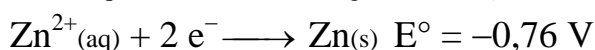
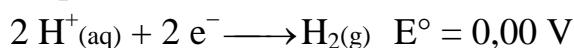
$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s}) - E^\circ \text{Al}(\text{s}) | \text{Al}^{3+}(\text{aq})$$

$$E^\circ(\text{pile}) = +0,34 - (-1,68) = 2,02 \text{ V}$$

3) Prévoir si la réaction rédox présentée est spontanée et quel est le sens de la réaction, par exemple : mettre une lame de zinc métallique dans un bécher contenant la solution d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol/dm^3 , il se forme un gaz de dihydrogène selon l'équation de la réaction suivante :



Le potentiel standard de réduction est :



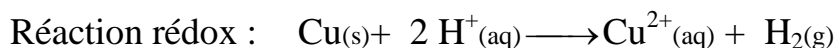
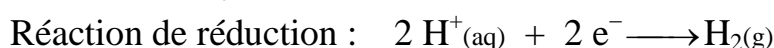
Le potentiel standard de la pile est :

$$E^{\circ}_{(\text{pile})} = E^{\circ}_{(\text{cathode})} - E^{\circ}_{(\text{anode})}$$

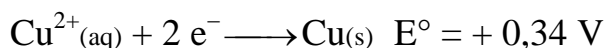
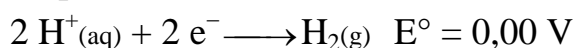
$$E^{\circ}_{(\text{pile})} = 0,00 - (-0,76) = + 0,76 \text{ V}$$

La pile galvanique qui a la valeur de E° ou E° de la réaction positive est la ***réaction spontanée***, donc en mettant une lame de zinc métallique dans la solution d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol/dm^3 , on observe qu'il y a des changements qui se produisent.

Si on remplace la lame de zinc métallique par la lame de cuivre métallique dans la solution d'acide chlorhydrique en considérant des réactions suivantes :



Le potentiel standard de réduction est :



Le potentiel standard de la pile est :

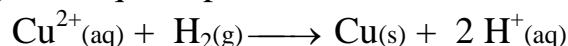
$$E^{\circ}_{(\text{pile})} = E^{\circ}_{(\text{cathode})} - E^{\circ}_{(\text{anode})}$$

$$E^{\circ}_{(\text{pile})} = 0,00 - (+ 0,34) = - 0,34 \text{ V}$$

La pile galvanique qui a la valeur de E° ou E° de la réaction négative n'est pas une ***réaction spontanée***, donc en mettant une lame de cuivre métallique dans la solution d'acide chlorhydrique, on observe qu'il n'y a aucun changement.

En considérant la valeur de E° des deux demi-piles, on a vu que le potentiel standard de la demi-pile $\text{Cu}_{(s)} \mid \text{Cu}^{2+}_{(aq), 1 \text{ mol/dm}^3}$ est supérieur à

celui de $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})|\text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ mol/dm}^3)$, elle se présente donc une réduction et le sens de réaction est inversé de la réaction considérée, le changement qui se produit devrait être :



Le potentiel standard (E°) de la réaction est donc $+0,34 \text{ V}$

Jusqu'à présent, on a décrit des piles fonctionnant dans des conditions standards. Dans cette section, on étudie l'influence des concentrations des électrolytes sur le potentiel d'une pile.

Puisque le potentiel d'une pile varie en fonction de la concentration des électrolytes, on peut construire des piles électrochimiques dont les deux compartiments contiennent les mêmes sels, mais à des concentrations différentes. Ce type de pile est appelé ***pile de concentration***, il possède de très petit potentiel, par exemple, la pile de représentation schématique ci-dessous :

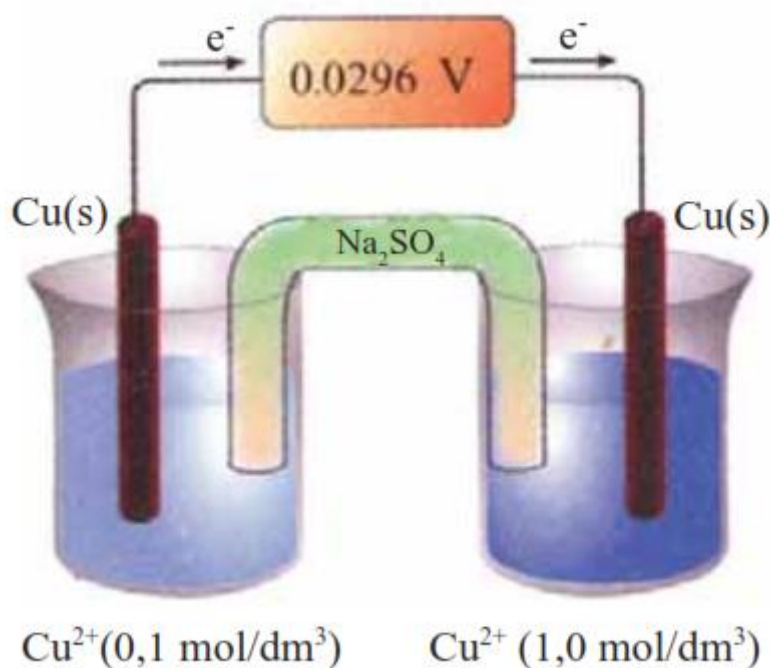
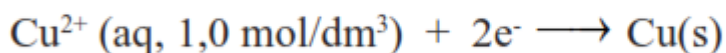
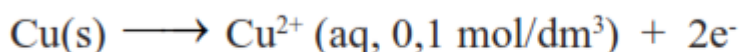
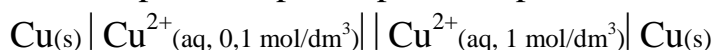
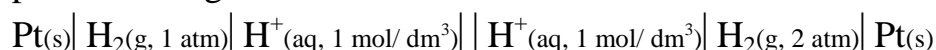


Figure 21. 6 Pile de concentration

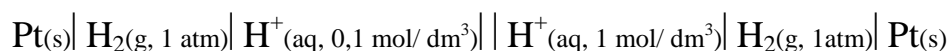
Dans cette pile, cependant, les concentrations des ions Cu^{2+} dans les deux compartiments sont de 1 mol/dm^3 et de $0,1 \text{ mol/dm}^3$. À cause de ces concentrations différentes, les potentiels des demi-réactions ne seront pas identiques ; le potentiel de la pile sera positif et égal à $0,0296 \text{ V}$. Dans quelle direction, cependant, les électrons se déplaceront-ils ? La façon la plus simple de répondre à cette question repose sur le fait que la nature cherche à rendre égales les concentrations des ions Cu^{2+} dans les deux compartiments. Pour ce faire, il doit y avoir un transfert d'électrons du compartiment qui contient $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de Cu^{2+} à celui qui en contient 1 mol/dm^3 (de gauche à droite dans la figure 21.6). Ce transfert d'électrons a pour effet de faire augmenter la concentration d'ions Cu^{2+} dans le compartiment de droite et de faire diminuer et de la faire diminuer dans celui de gauche.

Exemple :

Pile de concentration dans le système fermé formée par les différentes pressions de gaz :



ou pile de concentration dans le système ouvert formée par les solutions d'acide de concentration différente:



IV. Les types des piles galvaniques

Les piles sont divisées en deux catégories principales :

- Les cellules primaires qui sont jetables, les cellules primaires sont principalement les piles sèches, les piles alcalines, les piles de mercure, les piles d'argent.
- Les cellules secondaires qui peuvent être rechargées, les cellules secondaires sont généralement fabriquées à partir d'acide de plomb, de nickel-cadmium. Elles peuvent être réutilisées de nombreuses fois et sont donc plus économiques et respectueuses de l'environnement à long terme.



Exercices

1. De la représentation schématique de chaque pile ci-dessous, écrire les équations des réactions qui ont lieu à l'anode, à la cathode et l'équation de la réaction globale de la pile :

- a) $\text{Sn}_{(s)} | \text{Sn}^{2+}_{(aq)} || \text{Cu}^{2+}_{(aq)} | \text{Cu}_{(s)}$
 b) $\text{Mg}_{(s)} | \text{Mg}^{2+}_{(aq)} || \text{Fe}^{3+}_{(aq)}, \text{Fe}^{2+}_{(aq)} | \text{Pt}_{(s)}$
 c) $\text{Zn}_{(s)} | \text{Zn}^{2+}_{(aq, 1 \text{ mol/dm}^3)} || \text{H}^{+}_{(aq, 1 \text{ mol/dm}^3)} | \text{H}_{2(g, 1 \text{ atm})} | \text{Pt}_{(s)}$
 d) $\text{Fe}_{(s)} | \text{Fe}^{2+}_{(aq)} || \text{Cl}_{2(g)} | \text{Cl}^{-}_{(aq)} | \text{Pt}_{(s)}$
 e) $\text{Pt}_{(s)} | \text{Sn}^{2+}_{(aq)} | \text{Sn}^{4+}_{(aq)} || \text{Cr}^{3+}_{(aq)}, \text{Cr}^{2+}_{(aq)} | \text{Pt}_{(s)}$

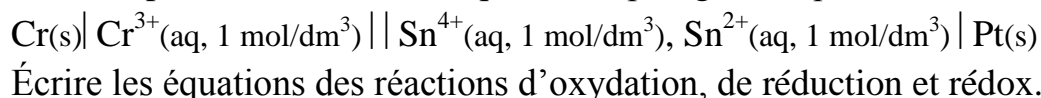
2. Écrire la représentation schématique des piles pour chacune des réactions ci-dessous :

- a) $\text{H}_{2(g)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \longrightarrow 2 \text{H}^{+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$
 b) $2 \text{Cr}_{(s)} + 3 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{Fe}_{(s)}$

3. La lame de cuivre est plongée dans la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à $0,1 \text{ mol/dm}^3$, on constate qu'il se forme de précipité de couleur argentée sur la lame de cuivre et la solution incolore devient bleue.

- a) Écrire l'équation de la réaction rédox qui a lieu.
 b) Écrire la représentation schématique de la pile galvanique, les réactions à l'anode et à la cathode.

4. Soit la représentation schématique d'une pile galvanique ci-dessous :



5. On donne les informations ci-dessous :

- a) $\text{A}_{(s)} + 2 \text{B}^{+}_{(aq)} \longrightarrow \text{A}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{B}_{(s)} \quad E^{\circ}(\text{pile}) = -0,80 \text{ V}$
 b) $\text{A}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{A}_{(s)} \quad E^{\circ} = +1,10 \text{ V}$
 c) $\text{B}^{+}_{(aq)} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{B}_{(s)}$

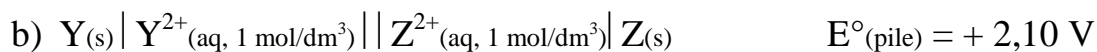
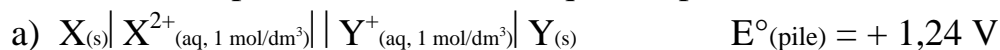
Est-ce que la réaction a) est spontanée et quelle est la valeur de potentiel standard de c) ?

6. On donne les valeurs de potentiel standards (E°) ci-dessous :

- $\text{X}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{X}_{(s)} \quad E^{\circ} = -0,13 \text{ V}$
 $\text{Y}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Y}_{(s)} \quad E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$
 $2 \text{H}^{+}_{(aq)} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(g)} \quad E^{\circ} = +0,00 \text{ V}$

Si on plonge des plaques de métal X et Y dans la solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/dm^3 , est-ce que les plaques de métal X et Y varient ? Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

7. On donne la représentation schématique des piles ci-dessous :



Si on forme une pile en reliant les deux demi-piles de $X_{(s)} | X^{2+}_{(aq, 1 \text{ mol/dm}^3)}$ et $Z_{(s)} | Z^{2+}_{(aq, 1 \text{ mol/dm}^3)}$, quelle est la valeur de potentiel standard de cette pile ? Quelle demi-pile est l'anode et quelle demi-pile est la cathode ?

8. Est-ce que le récipient en fer peut contenir la solution de SnCl_2 ? Pourquoi ?

Données : $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) | \text{Sn}(\text{s})} = + 0,15 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) | \text{Fe}(\text{s})} = - 0,44 \text{ V}$

