

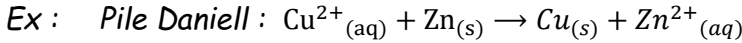
# Fonctionnement d'une pile électrochimique

## I. Fonctionnement de la pile

### 1. Réaction de globale

Une pile est le siège d'une réaction d'oxydoréduction.

Cette réaction est supposée **spontanée et totale**.



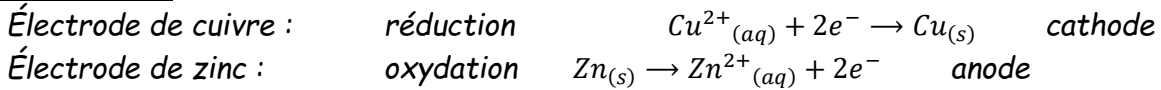
### 2. Réaction d'électrode

Chaque électrode est le siège soit d'une oxydation soit d'une réduction.

L'électrode où a lieu la Réduction est appelée **Cathode**.

L'électrode où a lieu l'Oxydation est appelée **Anode**.

Ex : Pile Daniell :



### 3. Circulation des charges

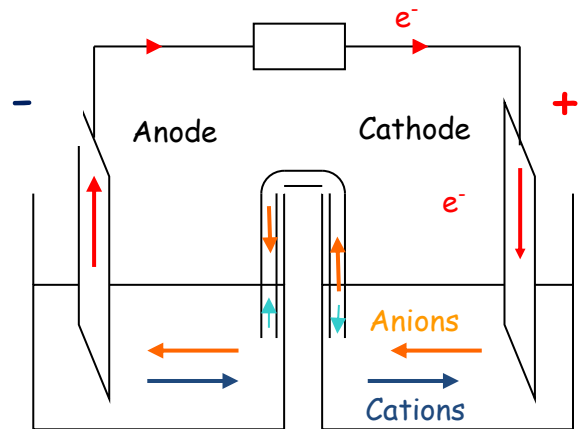
Une réduction correspond à un gain d'électrons et une oxydation, à une perte d'électrons.

Les **électrons** circulent donc **dans le circuit extérieur de l'anode à la cathode**.

**Dans la solution**, par contre, la circulation des charges se fait par la circulation des ions.

Les **anions**, chargés négativement, circulent dans la solution dans le **même sens que les électrons dans le circuit extérieur**.

Les **cations**, chargés positivement, circulent dans la solution dans le **sens contraire aux électrons dans le circuit extérieur**.

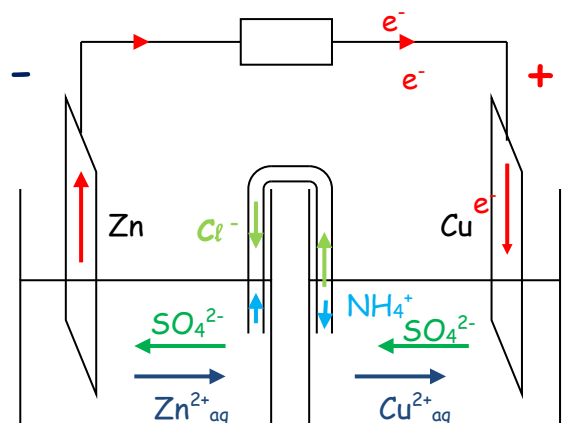


### 4. Rôle du pont salin

Au cours d'une réaction d'oxydation, il y a formation de cations qui vont en solution. De même, au cours d'une réduction, il y a disparition de cations de la solution. L'électroneutralité est alors rompue dans les deux demi-piles. Il faut que le **système remplace les charges positives manquantes et compense les charges positives excédentaires introduites**.

Il se crée alors un **mouvement des porteurs de charge dans le pont salin**.

Les anions se déplacent vers l'anode afin de compenser les charges positives excédentaires introduites. Les cations se déplacent vers la cathode afin de remplacer les charges positives manquantes.



## II. Caractéristiques d'une pile

### 1. Pôles de la pile

Une pile peut être considérée comme un générateur de tension continue. Le courant conventionnel  $I$  circule donc de la borne + à la borne -, et les électrons, de la borne - à la borne +.

Le **pôle +** de la pile correspond donc à la **cathode pour une pile** : il s'y déroule une réduction.

Le **pôle -** de la pile correspond donc à l'**anode pour une pile** : une oxydation à lieu

### 2. Force électromotrice

Lorsque le **circuit est ouvert**, la pile ne débite pas de courant. La **tension mesurée entre les bornes de la pile** correspond alors à sa **force électromotrice (fem)**, également appelée tension à vide.

La valeur de la fem d'une pile dépend des couples oxydant/réducteur mis en jeu et des concentrations des espèces chimiques en solution.

Ex : Pile Daniell : fem = 1,1 V à 25°C.

### 3. Capacité électrique

La capacité électrique d'une pile est la charge électrique maximale que la pile peut débiter durant toute sa durée de vie :

$$Q_{\max} = n_{e^{-}\max} \times N_A \times e$$

$Q_{\max}$  : Capacité de la pile, en coulombs (C)

$n_{e^{-}\max}$  : Quantité maximale d'électrons échangés, en moles (mol)

$N_A$  : Constante d'Avogadro  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$e$  : Charge élémentaire  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

### 4. Optimisation d'une pile

Pour **optimiser une pile**, il est préférable d'utiliser en tant qu'électrode, des métaux cédant facilement des électrons, donc des **métaux très réducteurs**.

Les **métaux** dont les éléments appartiennent aux **colonnes 1 et 2** de la Classification Périodique (**Blocs**) sont **très réducteurs** (ils perdent facilement des électrons pour ressembler au gaz noble qui leur est le plus proche) et conviennent parfaitement.

*Ex : La pile au lithium a des propriétés remarquables : grande capacité électrique, tension à vide élevée.*

### 5. Évolution de la pile

- Une **pile qui débite** est un **système hors état d'équilibre** :  $Q_R \neq K$ .
- Une **pile « usée »** qui ne débite pas de courant est un système à l'**état d'équilibre** :  $Q_R = K$ .

Trois paramètres peuvent limiter la durée de vie d'une pile qui ne débite alors plus :

- La réaction d'oxydoréduction s'arrête lorsque l'oxydant a été entièrement consommé.  
Il n'y a alors plus d'ions en solution autour de la cathode.
- La réaction d'oxydoréduction s'arrête lorsque le réducteur a été entièrement consommé.  
Il n'y a alors plus d'anode.
- La réaction d'oxydoréduction s'arrête lorsqu'il n'y a plus d'ions dans le pont salin.  
La totalité des ions contenus dans le pont salin se sont alors déplacés, et le pont salin ne peut plus jouer son rôle et assurer l'électroneutralité des solutions.