

# RAPPELS DE COURS CHIMIE

## Partie II: Piles et accumulateurs, Réactions d'oxydoréduction

### 1. Piles et accumulateurs usuels

#### a) Différents types de générateurs électrochimiques

Il existe de nombreux moyens de produire de l'énergie (centrales nucléaires, centrales à combustion etc.). Nous étudierons dans ce chapitre les générateurs électrochimiques.

**Un générateur électrochimique est un dispositif permettant de produire de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique.**

Il existe différents types de générateurs dont le comportement est différent dès qu'ils sont déchargés :

- i) **Les piles** : Elles sont inutilisables une fois déchargées et donc peuvent être jetées (Attention à la pollution).
- ii) **Les accumulateurs** : ils peuvent être rechargés électriquement en régénérant par électricité les réactifs consommés au cours du débit de la pile et peuvent donc être réutilisables.
- iii) **Les piles à combustibles** : elles sont rechargées chimiquement en remplaçant les réactifs consommés et sont donc réutilisables.

#### b) Constitution d'un générateur électrochimique.

Un générateur est constitué de deux **électrodes** plongeant dans une solution d'**électrolyte** (attention au vocabulaire !).

Chaque électrode est entourée par l'un des réactifs mis en jeu dans le fonctionnement de la pile.

Quel que soit le type de générateur, la solution d'électrolyte est corrosive. Il peut donc y avoir du danger à démonter une pile.

L'électrode reliée au pôle **positif P** du générateur est appelée **cathode**, celle reliée au pôle **négatif N** : **anode**.

Le courant sort par le pôle positif et rentre par le pôle négatif.

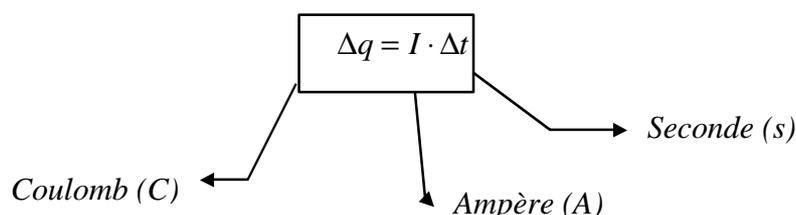
#### c) Force électromotrice ou f.e.m.

La d.d.p. ( $V_P - V_N$ ) en circuit ouvert ( $I=0$ ) est appelée force électromotrice (f.e.m.) du générateur :

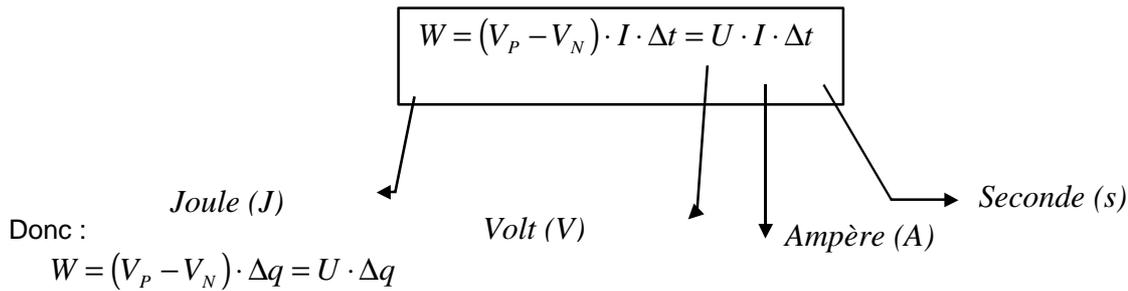
$$e = (V_P - V_N)_{I=0}$$

#### d) Energie et puissance

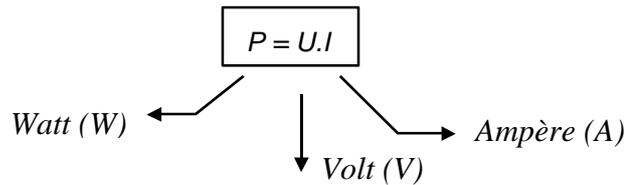
- i) La quantité d'électricité débitée par le courant pendant une durée  $\Delta t$  vaut :



ii) L'énergie électrique  $W$  fournie pendant une même durée vaut :



iii) La puissance  $P$  fournie par le générateur vaut :



Remarque : une énergie s'exprime en joule (J), mais on utilise aussi le wattheure (W.h) ; un wattheure est l'énergie fournie par un moteur de puissance égale à un watt pendant la durée d'une heure :

$$1W.h = 1W \times 3600s = 3600J = 3,6kJ$$

iv) L'énergie électrique, fournie par un générateur, provient de l'énergie chimique libérée par la réaction ; ce générateur sera donc usé quand la réaction sera achevée.

**La charge maximale que peut faire circuler un générateur électrochimique est sa capacité notée  $Q$ .**

Remarque : comme toute charge électrique, elle peut s'exprimer en coulomb (C), mais l'usage est de l'exprimer en **ampère-heure (A.h)**, qui est la charge transportée par un courant d'intensité égale à un ampère pendant une durée d'une heure :

$$1A \cdot h = 1A \times 3600s = 3600C = 3,6kC .$$

v) On peut aussi définir l'énergie massique ( $W_m$ ) et l'énergie volumique ( $W_v$ ) d'une pile :

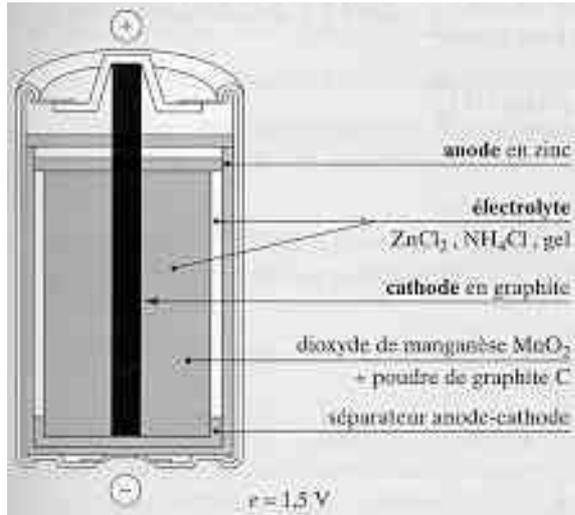
$$W_m = \frac{W}{m} \text{ et } W_v = \frac{W}{v}$$

**e) Différents types de piles**

Les deux principales piles à retenir à votre niveau sont les piles de type Leclanché (c-à-d des piles salines) et celles de type alcaline.

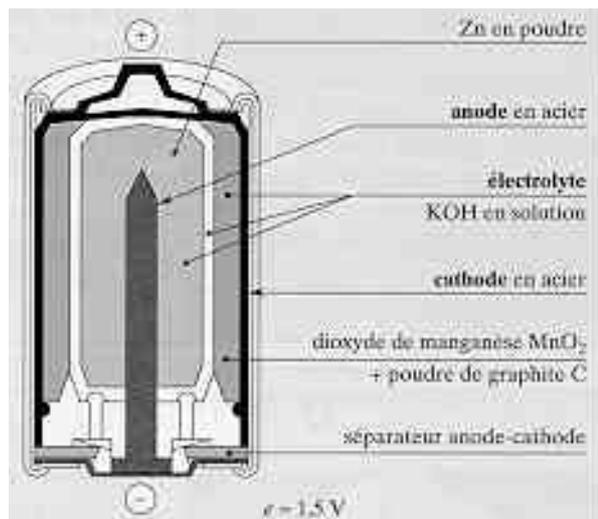
i) Les piles de type Leclanché

Dans cette pile, l'anode en zinc joue également le rôle de réactif. A la cathode, le réactif est du dioxyde de manganèse  $MnO_2$  et le collecteur de courant est en graphite.



i) Les piles de type alcalines

Dans cette pile, l'anode est en acier et le réactif anodique est du zinc en poudre. La cathode est aussi en acier et le réactif cathodique est du dioxyde de manganèse  $MnO_2$ .



ii) Comparaison des diverses piles

appellation courante	pile saline	pile alcaline			pile au lithium	
réactifs	à l'anode	Zn	Zn	Zn	Zn	Li
	à la cathode	$MnO_2$	$MnO_2$	HgO	$Ag_2O$	$SOCl_2$
f.e.m. (V)	1,5	1,5	1,35	1,6	3,5	
énergie massique ( $W.h.kg^{-1}$ )	100	100	123	136	660	
énergie volumique ( $W.h.cm^{-3}$ )	0,18	0,24	0,50	0,55	1,24	

f) Accumulateurs

Un accumulateur est un dispositif électrochimique dont la réaction de fonctionnement peut être renversée.

A la charge, l'accumulateur est le siège de la réaction inverse de la décharge.

Les deux types d'accumulateurs qu'il faut connaître sont les accumulateurs au plomb et au cadmium-nickel.

Comparaison de ces deux styles d'accumulateurs :

appellation courante	au plomb	cadmium-nickel
réactifs	à l'anode	Pb
	à la cathode	PbO <sub>2</sub>
f.e.m. (V)	2	1,3
énergie massique (W.h.kg <sup>-1</sup> )	35 à 40	55
énergie volumique (W.h.cm <sup>-3</sup> )	0,08	0,06 à 0,1
puissance massique (W.kg <sup>-1</sup> )	200	250 à 1000

Les réactions mises en jeu dans tous ces générateurs sont des réactions d'oxydoréduction.

## 2. Notion de couple oxydant-réducteur

### a) Les métaux et leurs ions

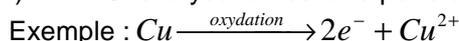
Tout ce qui faut savoir est résumé dans le tableau ci-dessous :

métal	nom symbole	argent Ag	cuivre Cu	fer Fe	zinc Zn	plomb Pb
cation	symbole	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
	couleur en solution	incolore	bleu	vert pâle	incolore	incolore
	réactif de reconnaissance	Cl <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
métallique	test de reconnaissance	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$ précipité blanc noir-cissant à la lumière	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ Précipité bleu	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ Précipité verdâtre	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ Précipité blanc se redissolvant dans un excès	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{PbI}_2$ Précipité jaune vif

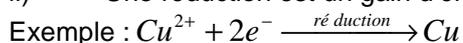
### b) Oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons :

i) Une oxydation est une perte d'électrons.



ii) Une réduction est un gain d'électrons.



iii) Une entité (atome, ion, molécule) qui perd des électrons est un réducteur.

iv) Une entité (atome, ion, molécule) qui gagne des électrons est un oxydant.

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, il y a simultanément oxydation du réducteur par l'oxydant et réduction de l'oxydant par le réducteur.

Deux espèces Ox et Réd forment un couple rédox si le gain de  $n$  électrons par Ox conduit à Réd selon la demi-équation-bilan électronique :



Ox constitue l'oxydant du couple rédox Ox/Réd, dont le réducteur conjugué est Réd. Ox est la forme oxydée de l'espèce considérée et Réd sa forme réduite. Par convention, l'oxydant est toujours en premier dans l'écriture d'un couple.

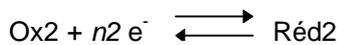
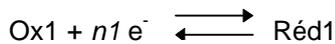
Quelques couples rédox cation métallique/métal :

Couple rédox $M^{n+}/M$	demi-équation-bilan électronique
$Al^{3+}/Al$	$Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$
$Pb^{2+}/Pb$	$Pb^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pb$
$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Fe$
$Ag^+/Ag$	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$
$Hg^{2+}/Hg$	$Hg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Hg$

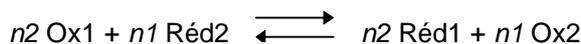
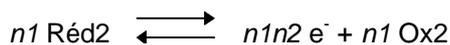
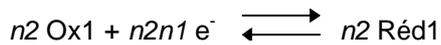
Toute réaction d'oxydoréduction peut-être considérée comme la superposition de deux demi-équations électroniques écrites de manière qu'aucun électron n'apparaisse dans l'équation-bilan globale.

Observons la réaction concernant les couples Ox1/Réd1 et Ox2/Réd2.

Leurs demi-équations électroniques s'écrivent :



On écrirait ainsi la réaction entre Ox1 et Réd 2 :



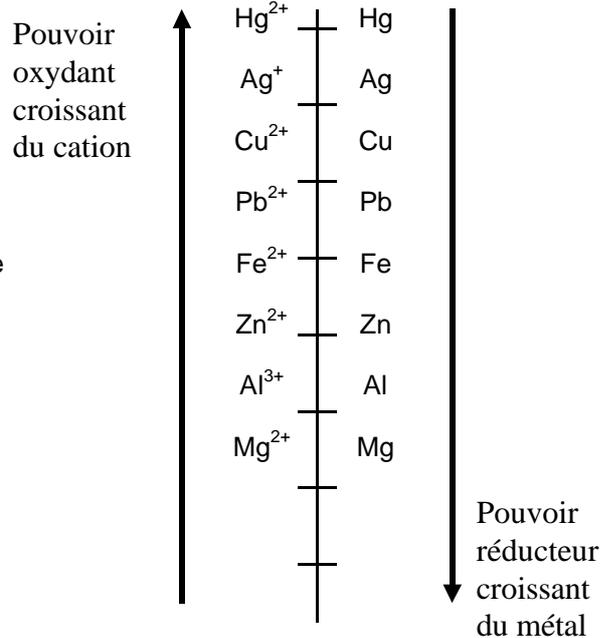
**c) Classification électrochimique des métaux**

Les couples cation métallique/métal peuvent être classés selon le pouvoir oxydant de leur cation ou selon le pouvoir réducteur de leur métal. Plus fort est l'oxydant, plus faible est son réducteur conjugué.

Entre deux couples rédox, une seule réaction peut se produire : celle de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort. Cette réaction est dite **naturelle**.

La règle du gamma permet de retrouver le sens naturel entre deux couples rédox Ox1/Réd1 et Ox2/Réd2 :

L'oxydant le plus fort Ox1 réagit sur le réducteur le plus fort Réd2 pour donner le réducteur le plus faible Réd1 et l'oxydant le plus faible Ox2.

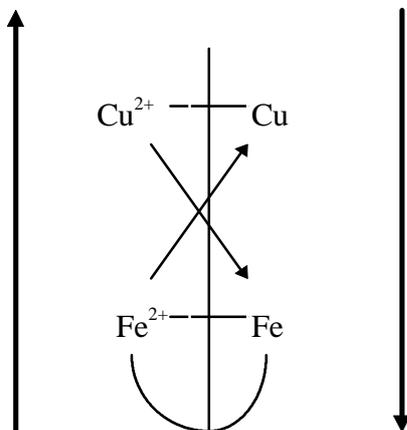


**Ci-dessus la classification de quelques couples rédox.**

Exemple d'utilisation de la règle du gamma :

*Trouver le sens naturel de la réaction entre les couples Cu<sup>2+</sup>/Cu et Fe<sup>2+</sup>/Fe.*

La classification ci-dessus nous donne :



Le dessin ci-contre nous explique la règle du gamma et nous donne le sens naturel de la réaction :

**L'oxydant le plus fort Cu<sup>2+</sup> réagit avec le réducteur le plus fort c'est à dire Fe pour donner l'oxydant le plus faible Fe<sup>2+</sup> et le réducteur le plus faible Cu.**

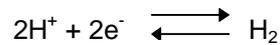
### 3. Couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>. Classification électrochimique

Revoir le cours sur les acides bases pour les informations générales sur les acides forts.

Le chlorure d'hydrogène, ou acide chlorhydrique, a pour formule HCl ; l'acide sulfurique est H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

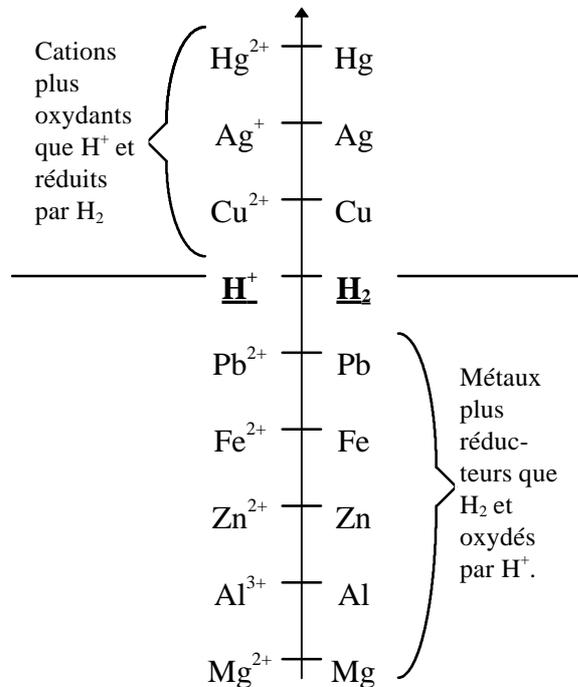
Une solution d'acide fort contient les H<sup>+</sup> (ou H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

L'ion hydrogène est un oxydant dont le réducteur conjugué est le dihydrogène H<sub>2</sub>. Le couple rédox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> a pour demi-équation électronique :



Les métaux plus réducteurs que le dihydrogène réagissent avec les solutions diluées d'acide chlorhydrique ou sulfurique ; leur oxydation, par les ions hydrogènes H<sup>+</sup> de ces solutions, produit un cation métallique et un dégagement de dihydrogène. Le dihydrogène formé est mis en évidence grâce à la petite détonation qu'il donne en brûlant (quand on approche une branchette incandescente de la flamme du tube à essai on l'on a recueilli le gaz, il se produit un « pop ! » caractéristique).

Les métaux moins réducteurs que le dihydrogène ne réagissent pas avec les solutions diluées d'acide chlorhydrique ou sulfurique.



### 4. Notion de potentiel d'oxydoréduction

#### a) Etude de quelques piles

Prenons d'abord l'exemple d'une pile zinc - cuivre.

i) Prenons deux béchers dont l'un contient une solution de sulfate de zinc (II) (nous l'appelleront **bécher 1**) et l'autre une solution de sulfate de cuivre (II) (bécher 2).

Nous relierons les deux béchers avec un pont salin (laisse passer les électrons donc le courant mais pas les molécules constituant la solution). Le pont salin est en fait constitué d'une bande de papier imbibée d'une solution concentrée de nitrate d'ammonium (qui est un sel d'où le nom du « pont »).

Dans le bécher 1, nous trempons une lame de zinc et dans le deuxième une lame de cuivre.

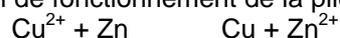
Nous avons fabriqué un générateur électrochimique appelé pile.

Nous branchons maintenant un voltmètre entre les deux lames de métaux. Nous allons pouvoir mesurer la f.e.m. de la pile :

$$U = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = e_{\text{Zn} - \text{Cu}}$$

L'ensemble constitué d'une plaque de métal M plongeant dans une solution contenant des ions métalliques M<sup>n+</sup> constitue une *demi-pile* ; la plaque de métal est appelée *électrode*.

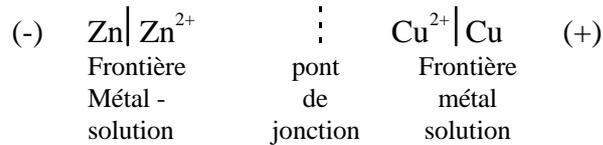
L'équation-bilan de la réaction globale de fonctionnement de la pile est :



C'est une équation rédox dont le transfert d'électrons entre les deux pôles explique la tension obtenue.

On remarque aussi que le bilan chimique de fonctionnement d'une pile est celui de réaction naturelle qui a lieu entre ces deux couples (faire la règle du gamma pour bien vérifier que la réaction obtenue est la réaction naturelle).

La manière d'écrire le schéma d'une pile répond à des règles strictes :  
 pôle (-) demi-pile  $Zn^{2+}/Zn$  « pont salin » demi-pile  $Cu^{2+}/Cu$  pôle (+) ou :



Par convention, le pôle (+) est toujours à droite, ce que rappelle l'écriture  $e_{Zn - Cu}$ .

On pourrait de même étudier les piles cuivre - argent, plomb - cuivre, zinc - plomb etc.

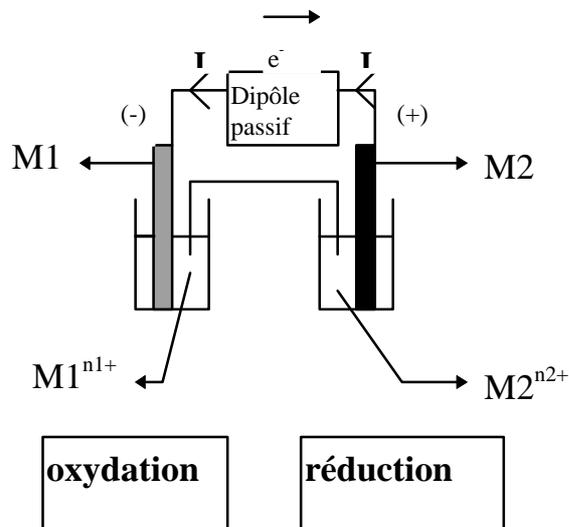
ii) **Conclusion, à savoir par cœur :**

Une pile est constituée par deux demi-piles reliées électriquement par un pont salin ; chaque demi-pile met en présence un réducteur, le métal M, et son oxydant conjugué ; le cation  $M^{n+}$ .

Le pôle négatif de la pile est constitué par le métal le plus réducteur, et le pôle positif, par le métal le moins réducteur.

Dans une pile, l'oxydation et la réduction se produisent simultanément, mais séparément : au pôle négatif de la pile, le métal le plus réducteur est oxydé, tandis qu'au pôle positif le cation le plus oxydant est réduit ; le bilan est identique au bilan de la réaction naturelle entre les deux couples rédox mis en jeu.

La f.e.m. de la pile ainsi constituée peut varier avec la concentration en cations métalliques dans chaque demi-pile.



Remarque : Une demi-pile  $M^{n+}/M$  est dans les conditions standards lorsque la concentration de la solution en cations métalliques  $M^{n+}$  est égale à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  sous une pression de  $1,0 \text{ bar}$ .

**b) Potentiel d'oxydoréduction**

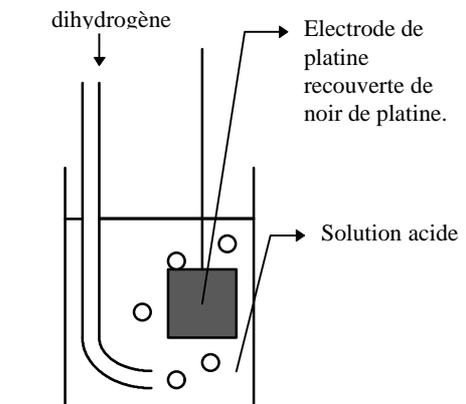
Pour pouvoir classer numériquement les couples rédox, comme  $M^{n+}/M$ , il est vite apparu la nécessité de caractériser chaque demi-pile par un **potentiel**, appelé **potentiel rédox du couple  $M^{n+}/M$** .

Comme il n'est possible que de mesurer une différence de potentiel entre deux demi-pile, il a fallu choisir un couple de référence.

**Le couple de référence est le couple  $H^+/H_2$** , qui intervient dans la demi-pile à hydrogène.

On définira alors une **électrode standard à hydrogène (E.S.H.)** :

Représentation d'une E.S.H. (demi-pile à hydrogène) :



Lorsque l'électrode de platine plonge dans une solution de  $pH=0,0$  et lorsque la pression en dihydrogène est égale à  $1,0$  bar, la demi-pile à hydrogène est dite standard.

Par convention :

Le potentiel standard rédox du couple  $H^+/H_2$ , noté  $E^0(H^+/H_2)$ , est nul à toute température :  
 $E^0(H^+/H_2)=0,00$  V.

Maintenant pour mesurer le potentiel d'un couple rédox quelconque, il suffit de fabriquer une pile dont une demi-pile est l'E.S.H. et l'autre la demi-pile du couple rédox étudié et de mesurer la d.d.p. entre les électrodes.

Le potentiel rédox,  $E(M^{n+}/M)$ , d'un couple rédox  $M^{n+}/M$  est égal à la d.d.p., en circuit ouvert, entre l'électrode métallique et l'E.S.H.

$$E(M^{n+}/M)=(V_M - V_{E.S.H.})_{I=0}$$

Lorsque la demi-pile  $M^{n+}/M$  est dans les conditions standards, c-à-d  $[M^{n+}]=1,0$  mol.L<sup>-1</sup> sous une pression égale à  $1,0$  bar, le potentiel d'oxydoréduction est dit standard et noté  $E^0(M^{n+}/M)$ .

Les potentiels rédox ainsi trouvés sont donnés dans des tables, souvent fournies avec les exercices.

Le pouvoir oxydant d'un cation métallique est d'autant plus grand, et le pouvoir réducteur du métal d'autant plus faible, que le potentiel rédox du couple auquel ils appartiennent est élevé.

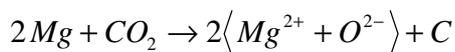
Le pôle positif d'une pile est constitué par l'électrode correspondant au couple de plus haut potentiel,  $E_2$  ; le pôle négatif est constitué par l'électrode correspondant au couple de plus bas potentiel,  $E_1$ . Sa f.e.m. est  $e=E_2 - E_1$ .

## 5. Nombre d'oxydation

### a) Electronégativité d'un élément

Prenons le cas du dioxyde de carbone  $CO_2$ .

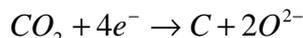
La réaction entre ce dernier et le magnésium se produit naturellement et de façon exoénergétique. Il se forme de la magnésie et du carbone, selon :



Au cours de cette réaction, le magnésium a donc été oxydé selon :



Le dioxyde de carbone est l'oxydant, il a donc été réduit selon :

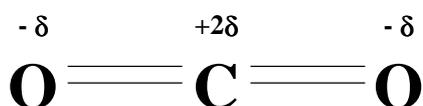


Lors de la réduction, le dioxyde de carbone capte des électrons pour donner du carbone et des ions  $O^{2-}$ . L'oxygène se charge négativement : Il est plus avide d'électrons que le carbone.

Nous en déduisons que les doublets électroniques de liaison dans la molécule de dioxyde de carbone ne sont pas équitablement partagés entre les atomes liés. Ils sont statistiquement plus proches des atomes d'oxygène que de l'atome de carbone.

La liaison carbone-oxygène est une liaison covalente polarisée.

### Structure électronique du dioxyde de carbone



*Les doublets qui assurent les liaisons carbone oxygène sont plus proches de l'atome d'oxygène que de celui de carbone. Chaque liaison C=O est, du coup, une liaison polarisée ( $d < 1$ ).*

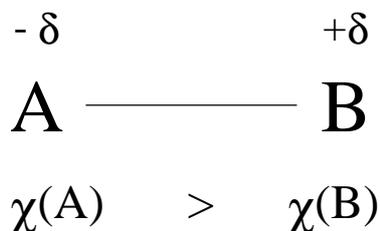
**Plus généralement, une liaison covalente est polarisée lorsque le (ou les) doublet(s) liant(s) n'est (ne sont) pas réparti(s) équitablement entre les atomes liés.**

**L'électronégativité (que l'on note souvent  $\chi$ ) traduit la tendance qu'a un atome d'un élément, engagé dans une liaison avec un atome d'un autre élément, à attirer à lui le (ou les) doublet(s) de liaison. Elle augmente de la gauche vers la droite d'une période donnée, et du bas vers le haut d'une colonne de la classification.**

*Remarque :* si vous avez le moindre problème avec le vocabulaire contenu dans la phrase ci-dessus (période, colonne de classification...), revoyez d'urgence vos cours de lycée sur la classification périodique !

Une liaison covalente est dite polarisée lorsque le (ou les) doublet(s) liant(s) ne sont pas répartis équitablement entre ces atomes. Il apparaît alors une charge positive partielle  $+d$  sur l'un des atomes liés et une charge négative partielle  $-d$  sur l'autre.

De part la définition de l'électronégativité, lorsque deux atomes de nature différente établissent une liaison, le(s) doublet(s) liant(s) d'électrons est (sont) statistiquement plus proche(s) de l'atome le plus électronégatif :



C'est la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  entre les deux atomes qui détermine l'importance de la polarisation de la liaison qui les relie. La charge partielle  $-d$  est portée par l'atome le plus électronégatif.

i) ions monoatomiques

Le nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément dans un ion monoatomique est égal à sa charge électrique, mesurée en charge élémentaire e.

Exemple : pour l'ion  $\text{Na}^+$  :  $n.o.(\text{Na})=+1$   
pour l'ion  $\text{Cl}^-$  :  $n.o.(\text{Cl})=-1$   
pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  :  $n.o.(\text{Cu})=+2$  etc.

ii) Edifices polyatomiques

Quand, dans un édifice polyatomique, deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaisons sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif.

Le nombre d'oxydation des éléments de l'édifice est alors égal à la charge fictive, mesurée en charge élémentaire, qui leur est ainsi attribuée.

Exemple : pour le métal Fe :  $n.o.(\text{Fe})=0$   
pour la molécule  $\text{O}_2$  :  $n.o.(\text{O})=0$   
pour la molécule d'eau, la représentations de Lewis est  $\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$ .  
L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène ; les doublets liants sont attribués arbitrairement à l'oxygène. Sa charge fictive est alors égale à -2,  $n.o.(\text{O})=-2$ . La charge fictive attribuée à chaque atome d'hydrogène est égale à +1 ; d'où  $n.o.(\text{H})=+1$ .

Remarque :  $n.o.(\text{O})+2 \times n.o.(\text{H})=-2+2 \times +1=0$ , ce qui est normal puisque la molécule d'eau est globalement neutre.

Dans un édifice covalent, la conservation de la charge exige que la charge globale de l'édifice soit égale à la somme algébrique des n.o. multipliée par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice.

• Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène est lié a des éléments moins électronégatifs que lui ; son n.o. vaut donc généralement :

$$n.o.(\text{O})=-2.$$

• Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène est lié à des éléments plus électronégatifs que lui ; son n.o. vaut :

$$n.o.(\text{H})=+1.$$

Remarque :

• Dans l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de représentation de Lewis  $\text{H} - \overline{\text{O}} - \overline{\text{O}} - \text{H}$  le doublet de la liaison  $\text{O} - \text{O}$  est équitablement réparti, aussi :

$$n.o.(\text{O})=-1$$

• Dans les hydrures d'alcalins tels que  $\text{LiH}, \dots$ , l'hydrogène est lié à un élément moins électronégatif que lui ; alors :

$$n.o.(\text{H})=-1.$$

c) généralisation de la notion d'oxydoréduction

i) Evolution des n.o. au cours d'une réaction rédox

Une espèce chimique subit une oxydation quand le n.o. d'un de ces éléments augmente.

Une espèce chimique subit une réduction quand le n.o. d'un de ces éléments diminue.

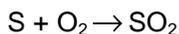
Un oxydant est une espèce chimique qui contient un élément dont le n.o. peut diminuer.

Un réducteur est une espèce chimique qui contient un élément dont le n.o. peut augmenter.

Dans un couple rédox, il y a variation du n.o. d'un seul élément entre l'oxydant et son réducteur conjugué. Dans la forme oxydée, le n.o. de cet élément est supérieur à son n.o. dans sa forme réduite.

ii) Nature d'une réaction chimique

Prenons l'exemple de la réaction suivante :



Le n.o. de S passe de 0 (dans S) à +IV dans SO<sub>2</sub>, donc augmente ; le soufre est oxydé.

Le n.o. de O passe de 0 (dans O<sub>2</sub>) à -II dans SO<sub>2</sub>, donc diminue ; l'oxygène est réduit.

Cette réaction est donc un réaction d'oxydoréduction.

**L'examen des n.o. et de leur évolution éventuelle permet de déterminer si la réaction est une réaction chimique.**

iii) Nombre d'électrons échangés

**Dans une demi-équation électronique, le nombre d'électrons échangés est égal à la valeur absolue de la variation du n.o. de l'élément réduit ou oxydé que multiplie le nombre d'atome de cet élément.**

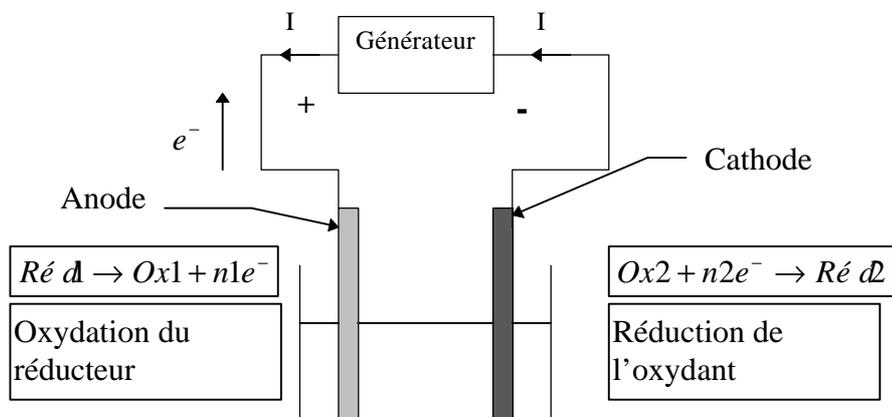
On utilisera cette propriété pour équilibrer les demi-équations électroniques et les équations-bilans des réactions rédox.

## 6. Piles, accumulateurs et électrolyseurs

Dans le chapitre 1, nous avons vu les piles et accumulateurs. Dans cette partie, nous nous efforceront d'expliquer leur fonctionnement avec ce que nous avons appris sur les équations rédox.

### a) Electrolyse

Une **électrolyse** est une réaction d'oxydoréduction forcée. C'est une réaction endo-énergétique : l'énergie nécessaire est fournie par le générateur associé à l'électrolyseur. Celui-ci convertit une partie du travail électrique reçu en énergie chimique ; l'autre partie est dissipée par effet joule (transfert sous forme de chaleur).



Au cours d'une électrolyse, il se produit :

- i) une oxydation à la surface de l'anode (borne d'entrée du courant électrique de l'électrolyseur) ;
- ii) une réduction à la surface de la cathode (borne de sortie du courant électrique).

**L'oxydation anodique** peut être l'oxydation :

- i) d'anions contenus dans la solution ;
- ii) des molécules d'eau (solvant) ;
- iii) du métal constituant l'électrode (**anode soluble**). Faire une recherche sur les « applications industrielles » de l'anode soluble.

**La réduction cathodique** peut être la réduction :

- i) des cations contenus dans la solution ;
- ii) des molécules d'eau (solvant).

*Remarque :* Pour se souvenir de l'endroit où il y a telle réaction, le moyen mnémotechnique usuel consiste à retenir que les voyelles vont ensemble (**A**node → **O**xydation) et que les consonnes de même vont ensemble

(Cathode → Réduction). A retenir car très utile dans les exercices.

A partir des potentiels d'oxydoréduction des couples concernés, il est possible de prévoir les réactions sur les électrodes :

En général :

- i) parmi les substances oxydables, celles dont le potentiel d'oxydoréduction est le moins élevé sont d'abord oxydées à l'anode ;
- ii) parmi les substances réductibles, celles dont le potentiel d'oxydoréduction est le plus élevé sont d'abord réduites à la cathode.

Lorsque des dégagements gazeux peuvent se produire sur les électrodes, l'existence de **surtensions** explique que les faits expérimentaux ne confirment pas les prévisions théoriques. Ces surtensions, liées à la vitesse de formation des produits à l'état gazeux, dépendent de la nature et de l'état de surface des électrodes.

Pendant la charge d'un **accumulateur**, une électrolyse se produit. Pour recharger l'accumulateur, on le monte en opposition avec un générateur auxiliaire (chargeur) qui impose le sens du courant dans le circuit : le dioxyde de plomb se reforme sur le pôle positif et le plomb se dépose sur le pôle négatif. L'équation-bilan de la réaction produite par l'électrolyse s'écrit :



Les concentrations de l'électrolyte en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  augmentent au cours de la charge. Lorsque l'accumulateur est chargé, il se produit l'électrolyse de l'eau qui donne un dégagement de dioxygène sur le pôle positif et un dégagement de dihydrogène sur le pôle négatif.

### **b) Fonctionnement des piles et accumulateurs**

#### i) Pile Leclanché

Voir la représentation de cette pile au chapitre 1..

→ Au pôle négatif de la pile :

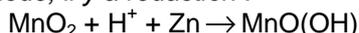
*L'électrode de zinc est en contact d'une solution saline gélifiée contenant du chlorure de zinc et du chlorure d'ammonium. Cette électrode de zinc est l'anode, il y a donc une oxydation :*

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$$

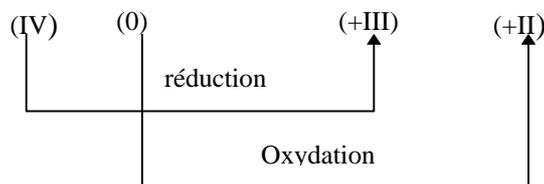
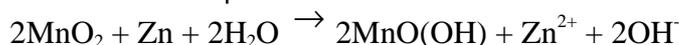
→ Au pôle positif de la pile :

*La cathode en graphite est entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse, de carbone en poudre et est imbibée d'une solution gélifiée de chlorure d'ammonium ; le pH est proche de 4.*

*A la cathode, il y a réduction :*



L'équation-bilan de la réaction de débit de la pile est :



C'est celle de la réaction naturelle entre les deux couples  $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . La f.e.m. d'un élément de type Leclanché est de 1,5V.

#### ii) Accumulateur au plomb

L'anode en plomb joue à la fois le rôle de conducteur électrique et celui de réactif.

La cathode est en plomb recouverte de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$ . L'électrolyte est une solution concentrée d'acide sulfurique  $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

La réaction de décharge de l'accumulateur est la réaction naturelle entre les deux couples  $\text{PbO}_2/\text{Pb}$  et  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$  en milieu sulfurique ; sa réaction de charge est la réaction non naturelle, inverse de la réaction de décharge : elle est obtenue par électrolyse (voir plus haut dans le sous-chapitre « électrolyse »).

