

Chapitre CG14

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction.

Enjeux économiques et sociétaux de première importance, la maîtrise des énergies et la limitation des pollutions concernent tout particulièrement le chimiste et s'appuient, entre autres, sur des techniques et des technologies faisant appel à l'électrochimie. Citons entre autres la mise au point de capteurs électrochimiques (analyse d'eaux, d'effluents industriels, de gaz), de traitements dépolluants (procédés d'oxydation avancée ou de réductions catalytiques), d'électrodéposition (traitements de surface améliorant la durée de vie de nombreux dispositifs), d'électrosynthèse (préparations ou purifications électrolytiques contrôlées), la conception ou l'amélioration des batteries (automobiles, appareils électriques portatifs, etc.), les recherches sur les biopiles (enzymatiques ou microbiennes), la lutte contre la corrosion.

Un système électrochimique est un système qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique et *vice versa*. Nous distinguons les systèmes **générateurs** – où se déroulent des transformations spontanées – des systèmes **récepteurs** – où se déroulent des transformations forcées.

Dans les systèmes chimiques générateurs d'énergie électrique nous trouvons **les piles électrochimiques**, systèmes non rechargeables (la transformation qui produit l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique est non renversible), et **les accumulateurs** qui, eux, sont rechargeables (la transformation qui produit l'énergie électrique est renversible). Les systèmes qui transforment l'énergie électrique en énergie chimique sont de type récepteur et on y trouve les **accumulateurs** – fonctionnant en mode recharge – ou les **électrolyseurs**.

L'étude que nous allons mener dans ce chapitre est purement thermodynamique. Elle ne préjuge en rien des contraintes cinétiques, souvent déterminantes pour le fonctionnement des dispositifs électrochimiques, comme nous le verrons dans le chapitre suivant dédié à la cinétique des transformations électrochimiques. Elle ne peut donc se mener que dans des conditions où les systèmes générateurs ne débitent quasiment pas, pour que les transformations soient le moins possible irréversibles. Par ailleurs, il faut que les couples oxydoréducteurs soient le plus « rapide » possible, notion subtile définie dans le chapitre suivant.

Voici les attendus du programme officiel (notions et contenus, ainsi que les capacités exigibles).

Notions et contenus	Capacités exigibles
Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction	
Relation entre affinité chimique d'une réaction et potentiels de NERNST des couples mis en jeu.	Déterminer des grandeurs standard de réaction par l'étude de piles. Énoncer la relation entre l'affinité chimique d'une réaction et les potentiels de NERNST des couples mis en jeu. Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction.
Irréversibilité et travail électrique maximum récupérable.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Décrire et justifier le fonctionnement d'une pile électrochimique.

Sommaire

14.1 Étude thermodynamique d'un système générateur	1
14.1.1 Modèle d'étude et conventions	1
14.1.2 Expression du travail électrique élémentaire échangé	2
14.1.3 Expression de l'affinité chimique	2
14.1.4 Relation de NERNST	3
14.1.5 Potentiel thermodynamique d'oxydoréduction (potentiel de NERNST)	3
14.2 Affinité chimique standard associée à une demi réaction d'oxydoréduction	4
14.2.1 Principe	4
14.2.2 Première application : calcul de constantes d'équilibre de réactions d'oxydoréduction	5
14.2.3 Seconde application : calcul de potentiels standard	5
14.3 Exemples de piles	6
14.3.1 Pile VOLTA	6
14.3.2 Pile LECLANCHÉ	7
14.3.3 Piles alcalines	8

14.1 Étude thermodynamique d'un système générateur

Nous développons ici l'étude d'un système générateur, pile ou accumulateur, en fonctionnement quasi réversible. L'étude d'un système récepteur est développée, de manière totalement analogue, en exercice.

14.1.1 Modèle d'étude et conventions

Considérons un générateur électrochimique (pile, accumulateur) constituée de deux demi cellules (deux électrodes, au sens large) \S reliées par un pont salin qui ferme le circuit représenté figure 14.1.

\S Au sens strict, une électrode est une interface métal-solution mais l'usage consacre aussi bien le conducteur métallique que la demi pile...

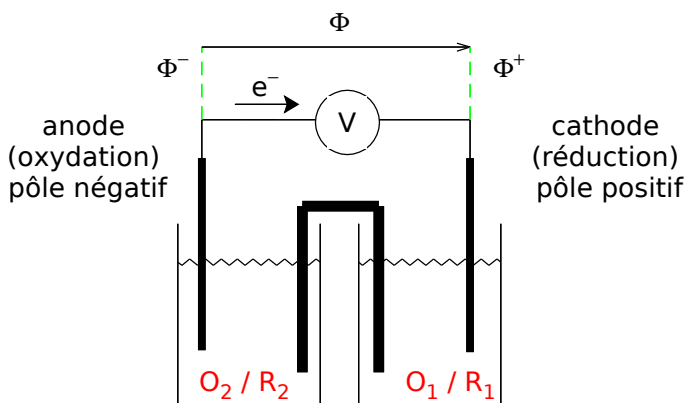


FIGURE 14.1 – Cellule électrochimique génératrice de courant

Les couples oxydoréducteurs sont notés $[O_1 / R_1]$ et $[O_2 / R_2]$, de manière générique. Ils peuvent faire intervenir d'autres espèces chimiques comme le solvant ou des agents de complexation. Le matériau du conducteur peut éventuellement être l'un des constituants du couple (métal, carbone). Ici nous choisissons des espèces solubles et des conducteurs métalliques inertes, en platine par exemple, servant uniquement de collecteurs d'électrons.

\S REMARQUE – L'inertie électrochimique du platine résulte de considérations d'origine cinétique : le métal pourrait en effet s'oxyder puisque le potentiel standard du couple $[Pt^{2+}(aq) / Pt]$ est voisin de 1,1 V. Néanmoins, la formation d'une couche nanométrique d'oxyde de platine, sans doute PtO_2 , empêche l'oxydation du métal en l'isolant du milieu éventuellement oxydant.

L'usage est de schématiser la pile ainsi : $(-) Pt | O_2, R_2 || O_1, R_1 | Pt (+)$

La simple barre indique une interface, la double barre une interface entre deux solutions de compositions différentes. Dans cette représentation, l'usage est aussi de placer le pôle négatif à gauche, le pôle positif à droite.

Les demi équations s'écrivent :



de sorte que la réaction de fonctionnement de la pile a pour équation :



avec $(E) = z_2 \times (D1) - z_1 \times (D2)$.

Supposons que le sens spontané de la transformation soit le sens direct, autrement dit que l'oxydant O_1 est, dans les conditions de travail, plus fort que l'oxydant O_2 . Si la pile débite dans un dipôle passif comme une résistance, pour une mole d'avancement dans le sens direct, $z_1 z_2$ mol d'électrons sont transférées du conducteur de gauche vers le conducteur de droite à travers ce dipôle. Un ampèremètre indique le sens de passage du courant.

Si nous plaçons un voltmètre de grande impédance d'entrée entre les deux pôles de la pile, nous observons que le conducteur de droite est le pôle positif et le conducteur de gauche, le pôle négatif.

\S REMARQUE – En toute rigueur, la mesure de la tension aux bornes de la cellule électrochimique fait intervenir deux interfaces électrochimiques supplémentaires $[Pt | Cu]$ et $[Cu | Pt]$. Ce n'est pas

tout à fait anodin, même si on peut imaginer que, dans ce cas précis, une compensation va s'établir entre les perturbations créées par ces deux interfaces, manifestement symétriques. Signalons que, dans le cas général, la différence de potentiel interfaciale entre deux métaux différents n'est malheureusement pas calculable...

Du point de vue chimique, l'**oxydation** du réducteur R_2 se déroule sur le conducteur de gauche qui est donc l'**anode**. Sur le conducteur de droite se déroule la **réduction** de l'oxydant O_1 : il est donc **cathode**.

Le système thermodynamique est l'ensemble des deux solutions et des conducteurs métalliques, incluant éventuellement le dipôle passif. La transformation est réputée monotherme monobare, mais nous effectuons les calculs sur la transformation isotherme isobare qui transforme le système entre les deux mêmes états extrêmes. Nous faisons l'hypothèse (en général totalement irréaliste !) que la seule source d'irréversibilité est la transformation chimique.

Compte tenu des choix effectués, l'affinité chimique \mathcal{A} de la réaction d'oxydoréduction est positive.

14.1.2 Expression du travail électrique élémentaire échangé

Le système est générateur et cède à l'extérieur du travail électrique. Pour une transformation élémentaire, correspondant à une variation d'avancement $\delta\xi$, une quantité $z_1 z_2 \delta\xi$ d'électrons est transférée de l'anode à la cathode dans le circuit extérieur à travers le dipôle passif, ce qui représente une charge transférée $\delta q = -z_1 z_2 \delta\xi \mathcal{N}_A e$ soit $-z_1 z_2 \mathcal{F} \delta\xi$ entre les deux conducteurs, en posant $\mathcal{F} = e \mathcal{N}_A$, constante de FARADAY.

Notons Φ la tension aux bornes de la pile, différence de potentiel orientée entre la cathode et l'anode : $\Phi = \Phi_C - \Phi_A$. Dans ces conditions, le transfert de la charge δq se traduit par un travail électrique $\delta W'$ échangé avec l'extérieur dont l'expression est :

$$\delta W' = \Phi \delta q \quad \text{soit} \quad \delta W' = -z_1 z_2 \mathcal{F} \Phi \delta\xi \quad (14.1)$$

14.1.3 Expression de l'affinité chimique

Pour une transformation élémentaire, le premier principe se traduit par la relation suivante :

$$\delta U = \delta Q + \delta W' - p_{\text{ext}} \delta V \quad \text{soit, pour notre transformation supposée isobare} \quad \delta U = \delta Q - p \delta V - z_1 z_2 \mathcal{F} \Phi \delta\xi \quad (14.2)$$

Le second principe, utilisé dans sa formulation différentielle, pour une transformation isotherme, nous permet de relier la variation d'entropie du système et le transfert thermique :

$$\delta S = \delta_i S + \frac{\delta Q}{T} \quad (14.3)$$

En combinant ces deux relations nous obtenons une première expression de la variation élémentaire d'énergie interne pour la transformation élémentaire, correspondant à une petite variation $\delta\xi$ d'avancement de la réaction :

$$\delta U = T \delta S - T \delta_i S - p \delta V - z_1 z_2 \mathcal{F} \Phi \delta\xi \quad (14.4)$$

Par ailleurs, l'identité thermodynamique nous permet d'écrire l'expression de la différentielle de U dans ses variables naturelles, entropie, volume et avancement de la réaction :

$$dU = T dS - p dV - \mathcal{A} d\xi$$

Il s'ensuit qu'une petite variation δS de S , une petite variation δV de V et une petite variation $\delta\xi$ de ξ induisent, au premier ordre, une petite variation δU de l'énergie interne qui s'écrit :

$$\delta U = T \delta S - p \delta V - \mathcal{A} \delta\xi \quad (14.5)$$

Par identification de ces deux expressions de la variation élémentaire de l'énergie interne, nous obtenons l'expression de l'affinité chimique en fonction de la création d'entropie et de la variation d'avancement sous la forme :

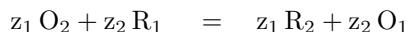
$$\mathcal{A} \delta\xi = T \delta_i S + z_1 z_2 \mathcal{F} \Phi \delta\xi \quad (14.6)$$

14.1.4 Relation de NERNST

Plaçons-nous maintenant en conditions réversibles, ce qui implique en particulier que la pile ne débite quasiment pas. La tension Φ est alors la « tension à vide » – anciennement appelée « force électromotrice » (fem) – et la création d'entropie s'annule. Il s'ensuit la relation de NERNST entre l'affinité chimique et la tension à vide de la cellule génératrice :

Relation de NERNST

L'affinité chimique d'une réaction d'oxydoréduction ayant pour équation :



échangeant $z_1 z_2$ mol d'électrons par unité d'avancement, a pour expression, dans le cas du fonctionnement réversible :

$$\mathcal{A} = z_1 z_2 \mathcal{F} \Phi$$

ATTENTION ! Indiquons avec force l'impérieuse nécessité de préciser l'équation de la réaction avant d'écrire cette formule, pour ne pas se tromper de coefficient de proportionnalité entre l'affinité chimique et la tension à vide aux bornes de la cellule.

Sachant que l'affinité chimique s'exprime sous la forme $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r$, où Q_r est le quotient de réaction dans les conditions opératoires, il est facile d'exprimer la tension de la pile, à vide en fonctionnement réversible, sous la forme :

$$\Phi = \Phi^\circ(T) - \frac{RT}{z_1 z_2 \mathcal{F}} \ln Q_r$$

où $\Phi^\circ(T) = \mathcal{A}^\circ(T) / z_1 z_2 \mathcal{F}$ représente la valeur de la tension lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

✎ REMARQUE – Notons $\Phi_{\text{rév}}$ la tension à vide dans les conditions de fonctionnement réversible. La relation (14.6) se réécrit sous la forme :

$$\Phi_{\text{rév}} z_1 z_2 \mathcal{F} \Phi \delta \xi = T \delta_i S + z_1 z_2 \mathcal{F} \Phi \delta \xi \quad \text{soit} \quad \Phi = \Phi_{\text{rév}} - \frac{T}{z_1 z_2 \mathcal{F}} \frac{\delta_i S}{\delta \xi}$$

La création d'entropie étant positive dans une transformation irréversible, nous observons que la tension Φ aux bornes de la cellule en fonctionnement irréversible est nécessairement plus petite que la tension $\Phi_{\text{rév}}$ obtenue en fonctionnement réversible : la tension à vide dans les conditions réversibles, calculée par la formule de NERNST, est la valeur maximale de la tension récupérable aux bornes de la cellule en conditions réelles.

14.1.5 Potentiel thermodynamique d'oxydoréduction (potentiel de NERNST)

Considérons la pile particulière où la demi pile de droite est constituée avec le couple oxydoréducteur [O / R] et où la demi pile de gauche est « l'électrode standard à hydrogène » constituée de la manière suivante :

Électrode standard à hydrogène

Un fil de platine plonge dans une solution d'ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ dans leur état standard, où barbote du dihydrogène dans son état standard. Cette demi cellule est notée conventionnellement $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}) ||$.

✎ REMARQUE – Notons immédiatement l'impossibilité de réaliser une telle cellule car il est impossible de constituer une électrode standard à hydrogène (ESH) : nous ne savons pas réaliser une solution ne contenant que des ions hydrogène, et nous ne disposons pas de modèle permettant de préparer une solution d'activité unitaire pour un ion donné, qui plus est à dilution infinie (l'état standard d'un ion est inaccessible physiquement !). Tout au plus pourrions-nous constituer une « électrode molaire à hydrogène », quoique le comportement du couple $[\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})]$ ne permette pas un fonctionnement dans des conditions proches de la réversibilité, du fait des contraintes cinétiques.

Potentiel d'électrode relatif

Par définition, le « potentiel d'électrode relatif du couple étudié » est égal à la tension à vide mesurée – en circuit ouvert – entre la demi cellule électrochimique dans laquelle intervient le couple étudié et l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Il s'ensuit que, conventionnellement, le potentiel d'électrode relatif de l'ESH est nul.

De l'équation de fonctionnement de la pile : $O + z/2 H_2(g) = R + z H^+(aq)$, pour laquelle un avancement unitaire correspond à un transfert de $1 \cdot z$ mol d'électrons, nous déduisons l'expression de la tension à vide et, par suite, du potentiel d'électrode relatif E du couple $[O/R]$:

$$E = E^\circ(T) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(R) a(H^+(aq))^z}{a(O)} \left(\frac{p(H_2)}{p^\circ} \right)^{-z/2}$$

L'activité des ions hydrogène est unitaire et la pression du dihydrogène est égale à la pression standard, donc le potentiel d'électrode relatif a pour expression :

$$E = E^\circ(T) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(R)}{a(O)}$$

L'usage consacre l'utilisation du logarithme décimal, plus facile à manipuler sans calculatrice, et le changement de signe ; il vient la formule habituelle :

$$E = E^\circ(T) + \frac{RT \ln(10)}{zF} \lg \frac{a(O)}{a(R)}$$

On pose souvent $\alpha(T) = \frac{RT \ln(10)}{zF}$; à $T = 298 \text{ K}$, la valeur de α est voisine de 0,060 V.

Appliquons cette formule au couple $[H^+(aq)/H_2(g)]$: il s'ensuit immédiatement que le potentiel standard correspondant doit aussi être nul.

Origine des potentiels standard relatifs

Par convention, le potentiel standard d'électrode relatif de l'ESH est nul et ce, quelle que soit la température.

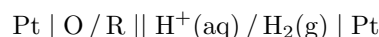
La difficulté se présente quand il s'agit de définir des potentiels d'électrode à partir d'une tension. Il n'est certes pas difficile de montrer que la tension aux bornes de la cellule est égale à la différence des potentiels d'électrode relatifs des couples correspondants, mais de là à localiser les potentiels, c'est une autre paire de manches... En effet, la présence de toute interface induit la présence d'une différence de potentiels de contact, par nature incalculable. Et si l'on fait une analyse complète de la pile proposée, on constate qu'il y a une kyrielle de telles différences de potentiels de contact !

Simplifions à outrance et oublions l'existence de celles-ci : le potentiel de l'électrode métallique plongeant dans la solution est alors égal au potentiel d'électrode relatif du couple oxydoréducteur, qui définit le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple.

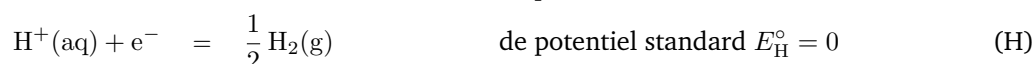
14.2 Affinité chimique standard associée à une demi réaction d'oxydoréduction

14.2.1 Principe

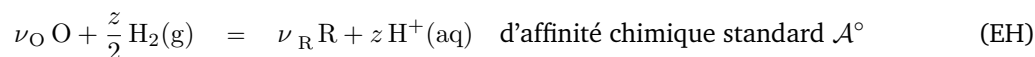
Construisons la cellule électrochimique schématisée comme suit, faisant fonctionner dans les conditions standard le couple symbolique O/R dans une demi cellule et le couple de référence $H^+(aq)/H_2(g)$ dans l'électrode standard à hydrogène, de potentiel nul :



Les demi équations s'écrivent :



La réaction de fonctionnement de la cellule a pour équation :



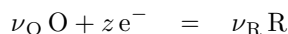
Lorsque la réaction de fonctionnement de la pile avance d'une unité d'avancement, une quantité d'électrons égale à z mol est transférée dans le circuit extérieur. Nous savons alors que la tension aux bornes de la cellule et l'affinité chimique standard de l'équation de fonctionnement sont reliées par la relation de NERNST :

$$\mathcal{A}^\circ = z \times 1 \times \mathcal{F} (E^\circ - E_H^\circ) = z\mathcal{F}E^\circ$$

REMARQUE – Il est facile de retrouver la cohérence des signes : si l'oxydant O est plus fort que l'ion hydrogène dans les conditions standard, le potentiel standard du couple O/R est positif et, si la pile débite, la réaction avance dans le sens direct ce qui correspond à une affinité chimique positive, donc une affinité chimique standard positive puisque nous nous plaçons dans les conditions standard.

Convention

Par convention, nous associons cette affinité chimique standard à la demi-équation considérée, écrite sous la forme :

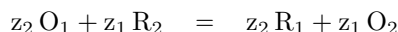


Il est commode de noter $\mathcal{A}_{1/2}^\circ$ cette affinité chimique standard qui s'écrit donc :

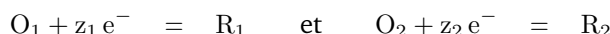
$$\mathcal{A}_{1/2}^\circ = z\mathcal{F}E^\circ$$

14.2.2 Première application : calcul de constantes d'équilibre de réactions d'oxydoréduction

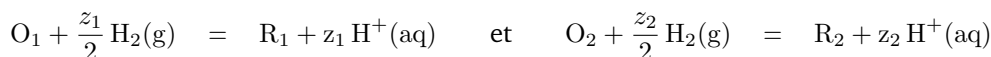
Toute équation d'oxydoréduction peut se concevoir comme la combinaison linéaire de deux demi équations d'oxydoréduction, mais aussi comme la même combinaison linéaire d'équations du type (E) introduites dans la sous-section précédente. Ainsi, l'équation générique (E) :



est aussi bien combinaison linéaire des deux demi équations (D1) et (D2) :



que des équations (EH1) et (EH2) :



sous la forme : (E) = $z_2 \times (D1) - z_1 \times (D2)$ = $z_2 \times (EH1) - z_1 \times (EH2)$

Conformément à la relation de HESS qui s'écrit :

$$\mathcal{A}^\circ(E) = z_2 \cdot \mathcal{A}^\circ(EH1) - z_1 \cdot \mathcal{A}^\circ(EH2) \quad \text{ou encore} \quad \mathcal{A}^\circ(E) = z_2 \cdot \mathcal{A}_{1/2}^\circ(D1) - z_1 \cdot \mathcal{A}_{1/2}^\circ(D2)$$

soit :

$$RT \ln K^\circ(E) = z_2 \cdot (z_1 \mathcal{F}E_1^\circ) - z_1 \cdot (z_2 \mathcal{F}E_2^\circ)$$

nous obtenons, en posant $\alpha = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$: $\lg K^\circ(E) = \frac{z_1 z_2}{\alpha} (E_1^\circ - E_2^\circ)$

Clairement, il est plus simple de combiner les demi équations (Di) que les équations (EHi) et il n'est nul besoin de mémoriser la formule donnant l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standards des couples : il suffit de connaître la relation de définition de l'affinité chimique standard et d'utiliser la relation de HESS entre demi équations.

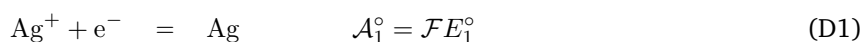
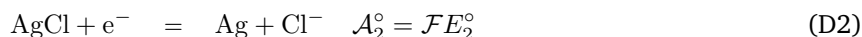
14.2.3 Seconde application : calcul de potentiels standard

L'utilisation de l'affinité chimique standard associée à une demi équation d'oxydoréduction se prête particulièrement bien aux calculs de potentiels standard de couples oxydoréducteurs. Traitons une seule

situation, le calcul du potentiel standard du couple $[\text{AgCl(s)} / \text{Ag(s)}, \text{Cl}^-(\text{aq})]$ qui intervient dans les électrodes de référence incorporées, par exemple, aux cellules de mesure combinées du pH des solutions aqueuses.

On dispose des données suivantes : le potentiel standard E_1° du couple $[\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag(s)}]$ et le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent. Notons E_2° le potentiel standard recherché.

En omettant, par souci de lisibilité, les indications d'état physique des constituants, les demi équations s'écrivent :



La réaction de dispersion des ions du chlorure d'argent a pour équation :



L'équation (S) et les demi équations (D1) et (D2) sont reliées par la relation : $(\text{D2}) = (\text{D1}) + (\text{S})$; la relation de HESS nous donne alors la relation entre enthalpies libres standard :

$$\mathcal{A}_{1/2}^\circ(\text{D2}) = \mathcal{A}_{1/2}^\circ(\text{D1}) + \mathcal{A}^\circ(\text{S}) \quad \text{soit, tous calculs faits : } E_2^\circ = E_1^\circ - \alpha \text{p}K_s \approx 0,20 \text{ V}$$

14.3 Exemples de piles

La première pile a été sans doute réalisée par Alexandre VOLTA au tout début du dix-neuvième siècle. Nous allons décrire quelques exemples de ces dispositifs de stockage de l'énergie, transformant de l'énergie chimique en énergie électrique.

Rappelons que, par définition, un tel dispositif de production d'énergie électrique n'est pas rechargeable : lorsque toute l'énergie chimique a été libérée, il est impossible de réaliser la transformation inverse et de « recharger » la pile. Cette tentative se solderait au mieux par un échec, au pire par une explosion si la réaction chimique engendrée par la transformation forcée conduit à la formation de gaz dans une enceinte fermée.

14.3.1 Pile VOLTA

La pile à colonne de VOLTA – dite aussi « pile voltaïque » ou encore pile VOLTA – fut sans doute la première pile électrique. Elle a été inventée par Alessandro VOLTA, né à Côme en 1745, qui publia un article à ce sujet en 1800¹.

La pile voltaïque comporte un empilement alterné de ronds de drap, de cuivre (ou d'argent), et de zinc, groupe répété plusieurs fois et imprégné d'eau, de préférence salée.

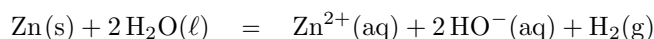
Voici figure 14.2 une représentation de la pile VOLTA ainsi qu'une photo du modèle historique de l'objet éponyme.

La pile VOLTA fonctionne selon les deux demi réactions suivantes :

— à l'anode (en zinc), oxydation du zinc en ions Zn^{2+} , d'équation : $\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

— à la cathode (en argent ou en cuivre), réduction des ions hydrogène ou de l'eau (selon que le milieu est acide ou pas), par exemple d'équation : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$

La réaction de fonctionnement de la pile ne fait donc pas intervenir le métal cathodique (simple collecteur d'électrons, d'où la possibilité d'utiliser du cuivre ou de l'argent) et a donc pour équation :



Si l'hydroxyde de zinc atteint localement son produit de solubilité (ce qui n'a rien d'évident car les ions Zn^{2+} sont produits à l'anode et les ions hydroxyde à la cathode), il peut se former ce composé et la réaction de fonctionnement se modifie.

De par sa conception, la pile VOLTA était difficile à transporter mais c'est elle qui a permis de fonder les bases de l'oxydoréduction.

1. L'article de VOLTA est téléchargeable à l'adresse :

<https://www.bibnum.education.fr/physique/electricite-electromagnetisme/la-pile-de-volta>.

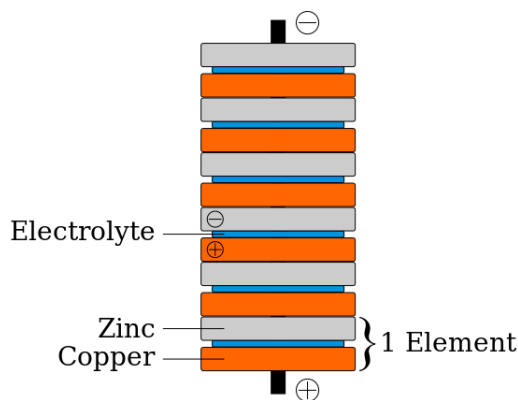


FIGURE 14.2 – Photo et représentation schématique de la pile VOLTA (repris de Wikipedia)

14.3.2 Pile LECLANCHÉ

La cellule génératrice qui a dominé mondialement le marché de la pile pendant près d'un siècle est due à un français, Georges LECLANCHÉ, ingénieur de l'école centrale des arts et manufacture (brevet en 1866).

Voici figure 14.3 une gravure du modèle historique ainsi qu'une représentation de la pile LECLANCHÉ – ou « pile zinc/carbone ».

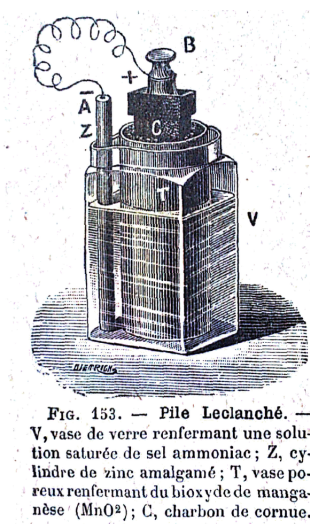


FIG. 153. — Pile Leclanché. — V, vase de verre renfermant une solution saturée de sel ammoniac ; Z, cylindre de zinc amalgamé ; T, vase poreux renfermant du bioxyde de manganèse (MnO_2) ; C, charbon de cornue.

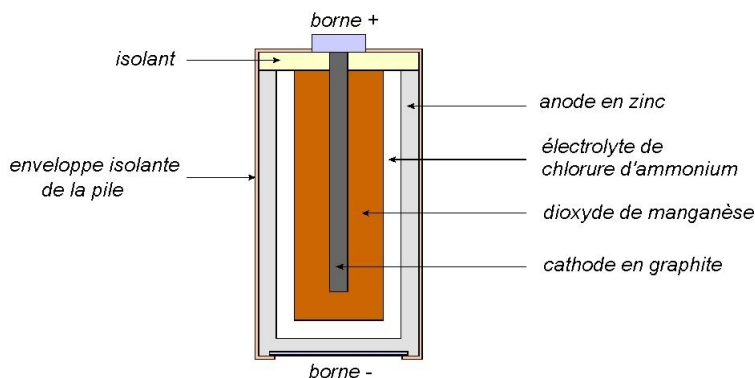


FIGURE 14.3 – Gravure historique représentant la pile LECLANCHÉ et représentation schématique (repris de Wikipedia)

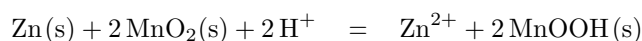
La pile LECLANCHÉ est constituée :

- d'une cathode inerte en graphite, simple conducteur électronique ;
- d'un matériau cathodique proprement dit, oxydant qui subit la réduction, une pâte d'oxyde de manganèse(IV) et de carbone (environ 10 %, mélange de graphite et de « noir d'acétylène »). Ce mélange est finement broyé pour assurer la meilleure cohésion et la meilleure conduction possibles ;
- d'un électrolyte gélifié humide (à base d'amidon) contenant du chlorure d'ammonium et du chlorure de zinc ;
- un séparateur physique à base de papier pour éviter le contact entre les deux électrodes ;
- d'une anode en zinc qui constitue le boîtier métallique de la pile ;
- d'une enveloppe isolante.

Les demi réactions d'oxydoréduction sont les suivantes :

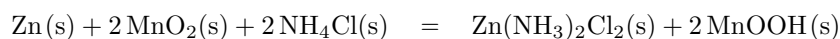
- à l'anode, oxydation du zinc en cation Zn^{2+} selon, schématiquement : $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$
- à la cathode, réduction du dioxyde de manganèse(IV) en composés du manganèse(III) – schématiquement, en manganite $MnOOH$: $MnO_2(s) + e^- + H^+ = MnOOH(s)$

La réaction de fonctionnement de la pile a alors pour équation schématique :



⚡ REMARQUE – En pratique, les choses sont beaucoup plus complexes...

- En présence de l'électrolyte, il se forme essentiellement un composé d'addition, réputé être de formule $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: la formation des cristaux correspondants au sein de l'électrolyte favoriserait l'oxydation du zinc en libérant la surface d'icelui. La réaction de fonctionnement aurait alors, de manière plus réaliste, l'équation suivante :



- Selon les conditions de décharge (lente ou rapide), la réaction peut changer avec formation de divers composés du zinc(II) et du manganèse(III).

La tension aux bornes d'une telle pile en circuit ouvert peut monter jusqu'à 1,75 V. Elle est typiquement de 1,5 V mais peut beaucoup varier selon la qualité du matériau cathodique, notamment du dioxyde de manganèse. Seul le composé préparé par voie électrochimique possède les propriétés requises pour disposer d'une activité électrochimique compatible avec un bon fonctionnement de la pile (capacité – c'est-à-dire puissance par unité de masse –, stabilité de la tension lors de la décharge, durée de vie).

⚡ REMARQUE – On pourrait imaginer que cette pile se décharge rapidement à vide – on parle alors d'autodécharge – du fait d'une réaction parasite entre le zinc et l'électrolyte humide, produisant du dihydrogène comme dans la pile VOLTA : il n'en est heureusement rien (ce serait d'ailleurs fort préjudiciable à la sécurité du dispositif !) pour des raisons à la fois cinétiques (la réduction de l'eau sur le zinc ultra pur est extrêmement lente) et thermodynamiques (le dihydrogène éventuellement formé à la cathode est oxydé en eau par le dioxyde de manganèse). L'un des slogans publicitaires des piles WONDER, reposant sur la technologie des piles LECLANCHÉ, était à ce propos « la pile WONDER, ne s'use que si l'on s'en sert... ».

Ces piles appelées **piles salines** (du fait de la nature de leur électrolyte) ont pour particularité un rendement très dépendant du régime de décharge ; ainsi, à des régimes très faibles, la capacité restituée est très supérieure à celle obtenue à des régimes de décharge élevés, le rapport entre les régimes les plus faibles et les régimes les plus élevés pouvant atteindre un facteur 10 dans les capacités restituées ; ces capacités dépendent d'ailleurs, de façon importante, de la tension d'arrêt de la décharge, fonction de l'utilisation de la pile.

Ces pourquoi elles sont délaissées au profit des piles dites **alcalines**, de technologie voisine, mais dont la composition de l'électrolyte est différente.

14.3.3 Piles alcalines

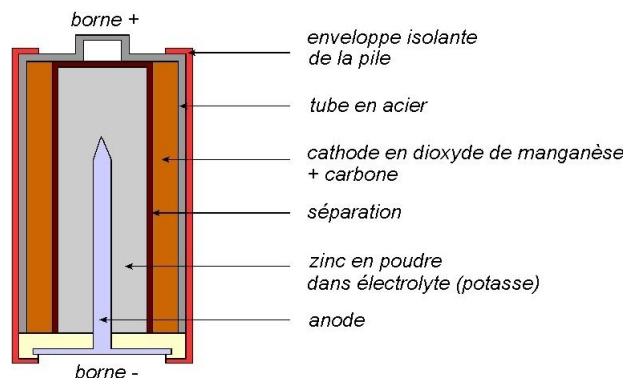
La pile alcaline dite « au manganèse » n'est pas historiquement la première proposition alcaline puisque, pour les besoins de la deuxième guerre mondiale, un chercheur américain autodidacte, Samuel RUBEN, secondé par l'homme d'affaires et réalisateur Philipp Rogers MALLORY mit au point la pile dite « au mercure ». L'oxyde mercurique HgO étant trop onéreux et trop toxique pour permettre à ce genre de pile de se généraliser sur le marché, RUBEN reprit tout simplement dans les années 1950 les constituants de la pile LECLANCHÉ en y changeant l'électrolyte et la manière de les assembler.

Voici figure 14.4 un schéma d'une pile alcaline.

La pile alcaline est constituée :

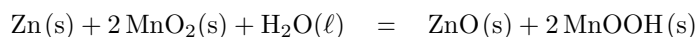
- d'un boîtier métallique en acier nickelé qui sert simplement d'enveloppe aux constituants de la pile (dans la pile saline, c'est le zinc qui constituait le boîtier de la pile) ;
- d'une anode en acier, en forme de clou (seconde différence avec la pile saline, où l'anode était en zinc), simple conducteur électronique ;
- d'un matériau anodique, du zinc en poudre de très haute pureté, mélangé à une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium (potasse), d'où l'adjectif « pile alcaline » ;
- d'un matériau cathodique analogue à celui de la pile saline, du dioxyde de manganèse(IV) mais mélangé au même électrolyte (potasse concentrée), additionné de noir de carbone pour augmenter la conductivité.

Les différences essentielles entre piles alcaline et saline sont donc :

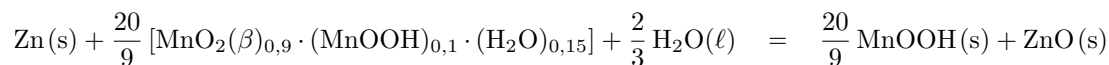
FIGURE 14.4 – Représentation schématique d'une pile alcaline (d'après www.cdess.org)

- une plus grande surface de contact entre le zinc métallique et l'électrolyte ;
- une plus grande quantité de dioxyde de manganèse contenu dans le même volume (environ 2,5 fois plus), donc une plus grande capacité ;
- une meilleure tenue en température (gamme d'usage allant de -20 à $+70$ °C) ;
- une meilleure tenue en décharge dans un régime demandant plus de puissance.

L'équation simplifiée de la réaction de fonctionnement peut s'écrire :



Une équation plus réaliste, tenant compte de la structure réelle du matériau cathodique (du dioxyde de manganèse(γ), dont la composition est indiquée dans l'équation ci-après), serait, selon les spécialistes de la question :



On trouve dans la littérature les enthalpies libres standards de formation $\Delta_f G^\circ$ des différents constituants, dont celle du dioxyde de manganèse(γ), exprimées en kJ mol^{-1} à $T = 298 \text{ K}$:

constituant	Zn(s)	MnO ₂ (γ)	H ₂ O(ℓ)	MnOOH(s)	ZnO(s)
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0	-510,4	-237,2	-568,9	-320,5

L'affinité chimique standard pour la réaction d'équation précédente se calcule par la relation de HESS et nous obtenons tous calculs faits : $\mathcal{A}^\circ = -292,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ce qui donne pour la tension à vide φ° , sachant que quatre moles d'électrons sont échangées par mole d'avancement : $\varphi^\circ = 1,52 \text{ V}$

*
* *