# Piles et électrolyse : transformations spontanées et forcées

Fiche méthode

(Physique-chimie Tle spécialité · Constitution et transformations de la matière · Prévoir l'état final d'un système : transformation spontanée modélisée par une oxydo-réduction, forcer le sens d'évolution)

## La démarche pour une pile ou une électrolyse

**1. Je reconnais le dispositif** : pile (spontané, $Q_r$ vers K) ou électrolyseur, charge d'accumulateur (forcé, $Q_r$ s'éloigne de K).

**2. Je trouve l'anode**, siège de l'oxydation : espèce oxydée dans le sens d'évolution (pile, pôle −) ; électrode reliée au + (électrolyseur).

**3. J'écris les demi-équations** aux électrodes, puis l'équation ; je note le nombre n d'électrons échangés.

**4. Je calcule** : $\Delta t$ en s, $Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$, puis la demi-équation de l'électrode.

**5. Je conclus** en masse, volume, durée, capacité ou rendement, et je contrôle l'ordre de grandeur.

**Le réflexe** — Anode = oxydation, cathode = réduction, toujours ; seule la polarité dépend du dispositif.

## Cas 1 · Reconnaître un réducteur du bloc s

**Réflexe** — colonne 1 ou 2 : 1 ou 2 électrons de valence cédés, configuration du gaz noble précédent.

**Exemple.** Le rubidium Rb ($Z = 37$) est dans la colonne 1. Justifier que c'est un réducteur très fort.

Un seul électron de valence : $Rb = Rb^+ + e^-$ ; l'ion $Rb^+$ a la configuration du krypton, très stable.
L'électron est cédé très facilement : **réducteur fort**.

**Attention** — un métal est toujours un réducteur ; ce sont ses ions qui peuvent être oxydants.

## Cas 2 · Trouver la polarité d'une pile

**Réflexe** — tension positive : borne V sur le pôle + ; sinon critère d'évolution, $Q_{r,i}$ comparé à K.

**Exemple.** Pile zinc-nickel : borne V sur le zinc, borne COM sur le nickel, le voltmètre affiche −0,51 V.

Valeur négative : le zinc est le **pôle −** (anode, $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$), le nickel le pôle + (cathode, $Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$).
Électrons du zinc vers le nickel à l'extérieur ; ions $K^+$ du pont vers le nickel.

**Attention** — le pont salin ne transporte que des ions, jamais d'électrons.

## Cas 3 · Calculer la capacité d'une pile

**Réflexe** — $x_{max}$ par le réactif limitant, puis $Q_{max} = n \times x_{max} \times F$ ; 1 mA·h = 3,6 C.

**Exemple.** Pile zinc-argent, zinc en excès, 25,0 mL d'ions $Ag^+$ à 0,180 mol·L$^{-1}$ : $Zn + 2\,Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Ag$.

$n(Ag^+) = 4{,}50 \times 10^{-3}$ mol, $x_{max} = 2{,}25 \times 10^{-3}$ mol, $n(e^-) = 2\,x_{max} = 4{,}50 \times 10^{-3}$ mol.
$Q_{max} = 4{,}50 \times 10^{-3} \times 96\,500 \approx$ **434 C** $\approx 121$ mA·h.

**Attention** — si K est proche de 1, la pile s'arrête à l'équilibre, avant l'épuisement du réactif limitant.

## Cas 4 · Exploiter une électrolyse

**Réflexe —** reliée au + : anode ; $Q = I \times \Delta t$, $n(e^-) = Q \div F$, puis $n(M) = n(e^-) \div n$.

**Exemple.** Argenture d'un couvert : $I = 0{,}400$ A pendant 40,0 min, $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ ($M = 107{,}9$ g·mol$^{-1}$).

$\Delta t = 2\,400$ s, $Q = 960$ C, $n(e^-) = 960 \div 96\,500 \approx 9{,}95 \times 10^{-3}$ mol $= n(Ag)$.

$m \approx$ **1,07 g** ; le couvert, cathode, est relié au pôle −.

**Attention —** rendement faradique $< 100$ % : on obtient moins que ce que permet la charge.

## Cas 5 · Charge et décharge d'un accumulateur

**Réflexe —** décharge = pile, spontanée ; charge = électrolyse, forcée ; $E = U \times Q$.

**Exemple.** Accumulateur 3,6 V – 2,50 A·h, en charge puis en décharge.

Charge : forcée, $Q_r$ s'éloigne de K ; l'électrode reliée au pôle − du chargeur est la cathode, siège d'une réduction.

Décharge complète : $E = 3{,}6 \times 2{,}50 \times 3\,600$ J, soit $\mathbf{3{,}24 \times 10^4\ J}$.

**Attention —** en charge, les bornes gardent leur signe : ce sont les rôles d'anode et de cathode qui s'échangent.

### Les pièges

- Garder $\Delta t$ en minutes ou en heures dans $Q = I \times \Delta t$.
- Multiplier la charge par F au lieu de la diviser.
- Oublier le nombre d'électrons de la demi-équation : un ion $M^{n+}$ en capte n par atome de métal déposé.
- Croire que la cathode est toujours le pôle + : c'est vrai pour une pile, pas pour un électrolyseur.
- Prendre le métal de l'électrode pour réactif limitant alors qu'il est en excès.

*Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).*