

Etienne SONVEAUX

Professeur émérite de l'Université Catholique de Louvain
et de l'Université Saint-Louis, Bruxelles
Sentier du Biéreau 13, 1348 Louvain-la-Neuve - Tél. 010450389
e-mail : etienne.sonveaux@uclouvain.be

Une difficulté didactique en chimie générale : la pile du chimiste et la pile de l'ingénieur

**A didactic difficulty in college chemistry :
the chemist's battery versus
the engineer's battery.**

Abstract

In a classical chemistry course, batteries are used to show how electromotive forces are experimentally measured. In such a context, a battery produces no electric current flow. This is however not the normal use of a battery. The paper presents qualitative graphical plots featuring the evolution of the electric potential energy of a (+ 1 C) sample charge when it travels along the current flow, both outside and inside a battery (e.g., respectively along a simple wire and along a salt bridge). The role of the internal resistance of the battery is so illustrated. Such plots shed in light the analogy of the evolution of the potential energy of the unit sample charge along the circuit with that of a mass in a gravitational field, when it is lifted up or allowed to fall down. The paper could help students to get a proper comprehension of the nature of batteries, both on a chemical and a physical point of view.

Keywords

battery ; internal resistance ; electromotive force

1. Introduction

Cette communication s'adresse aux enseignants de première année d'université qui, intervenant dans un curriculum général des sciences de la nature (chimie, physique, agronomie, sciences biomédicales, pharmacie...), ont pour mission de présenter le plus clairement possible l'électrochimie des piles galvaniques.

Pour le grand public, une pile est une source de courant continu dont le rôle est de débiter de l'énergie électrique. Pour le professeur de chimie au contraire, une pile est un outil de mesure d'une force électromotrice (f.e.m.) : elle ne doit surtout pas débiter de courant, car cela fausserait la mesure. Dès le commencement de l'exposé sur les piles, un malentendu peut donc s'installer entre l'enseignant et son public. L'enseignant commence son exposé avec l'intention de montrer *in fine* que des mesures de f.e.m. permettent de quantifier les variations d'énergie libre associées aux réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse diluée. Les étudiants, au contraire, pensent qu'on va leur expliquer le fonctionnement d'une pile sèche ou d'une batterie de voiture. Le malentendu pourrait être levé si, dès le départ, l'enseignant montrait qualitativement la différence essentielle qu'il y a

entre une pile qui débite et une pile simplement connectée à un potentiomètre. L'électrochimie des piles qui constitue, dans la tradition universitaire, un chapitre de chimie générale de première année, laisse bien des étudiants perplexes [1, 2]. Cet article n'a d'autre ambition que de présenter un outil qualitatif permettant peut-être de répondre rapidement à des questions légitimes, telles que : (i) « pourquoi les chimistes utilisent-ils, pour leurs mesures, des piles dont la conception diffère tant des piles techniquement intéressantes (deux cuves, long pont salin, aucune spécification quant à la surface des électrodes, etc.) ? » (ii) « pourquoi les chimistes introduisent-ils délibérément une concentration significative des produits de réaction dans chacune des deux cuves de leurs piles : on comprend bien sûr qu'il faut mettre les réactifs, mais pourquoi les produits ? » (iii) « comment se fait-il qu'une pile simplement connectée à un potentiomètre (qui ne débite donc pas et dans laquelle les concentrations ne changent pas) permet-elle de mesurer une « tendance à évoluer » des réactions d'oxydoréduction (la f.e.m.), alors qu'il n'y a aucune évolution réelle ? » (iv) « Pourquoi la f.e.m. d'une pile est-elle toujours un nombre positif ? ». Le concept essentiel que constitue la « tendance à évoluer » d'une réaction d'oxydoréduction pourrait être mieux compris si on expliquait d'abord, au moins qualitativement, ce qui se passe quand le système électrochimique en question évolue vraiment et génère donc une intensité électrique (I , en ampères). Il n'est évidemment pas question d'aborder la cinétique des réactions aux interfaces électrodes-solutions, au premier stade d'une formation universitaire en chimie. Il suffit simplement de montrer que l'état de non-débit d'une pile ($I = 0$ ampères) permet de s'affranchir des données techniques de cette pile ayant trait à sa résistance interne (comme la surface des électrodes, la section et la longueur du pont salin, etc.). Malgré cet état de non-débit, la mesure de la f.e.m. donne toutefois accès à la « tendance à évoluer » des réactions rédox, car la f.e.m. est bien la cause d'une évolution spontanée, à condition de relier les deux bornes de la pile par un fil conducteur. Les diagrammes qualitatifs que nous proposons permettent d'illustrer qu'une pile dont on mesure la f.e.m. n'est pas du tout

dans son état d'équilibre chimique, bien que les concentrations en électrolytes n'évoluent pas.

La suggestion principale de cet article est qu'il y a peut-être un avantage didactique, quand on aborde le chapitre des piles galvaniques dans un cours de chimie générale, à considérer d'abord une pile qui débite (figures 4 et 5, par exemple) pour parler ensuite de la même pile qui ne débite pas (figure 6). Outre la perspective évoquée ci-dessus, cette approche permettrait d'expliquer plus facilement l'usage des cellules d'électrolyse. Un cours de chimie élémentaire évoque traditionnellement les cellules d'électrolyse pour illustrer la loi de Faraday, une simple application de stoechiométrie. Le type de diagramme que nous proposons permet de comparer la transformation d'énergie chimique en énergie électrique dans une pile galvanique qui débite avec la transformation inverse, dans une cellule d'électrolyse en fonctionnement. En Belgique, les étudiants qui se destinent à devenir des « ingénieurs de gestion » suivent des cours de sciences naturelles et, pour ce public, une introduction sommaire aux procédés d'électrolyse s'impose.

L'usage d'analogies avec les expériences habituelles de la vie de tous les jours est recommandé par les pédagogues des sciences [3, 4]. Pour qu'une analogie entre deux domaines scientifiques soit utile, il faut clarifier quelles structures de pensée sont similaires dans ces deux domaines et exclure les autres [5]. Les diagrammes qualitatifs évoqués ci-dessous soulignent uniquement l'analogie entre l'évolution de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) qui tourne dans un circuit électrique incluant une pile (ou une cellule d'électrolyse) et l'évolution de l'énergie potentielle d'une masse lors de son élévation ou de sa chute dans un champ gravitationnel (l'image de la « montagne russe » : voir le paragraphe 4).

Nous présentons une approche graphique qualitative qui considère un circuit électrique complet (c'est-à-dire circulaire) faisant intervenir explicitement la f.e.m. d'une pile, ainsi que les

résistances du circuit externes (hors de la pile) et internes (dans la pile). La méthode consiste à suivre le déplacement d'une charge échantillon positive de un coulomb (+ 1 C) dans un circuit électrique fermé sur lui-même : le point de départ est aussi le point d'arrivée. L'énergie potentielle électrique de cette charge échantillon unitaire (c'est-à-dire son énergie de position) est portée en ordonnée en fonction du chemin parcouru dans le circuit. La distance parcourue est portée en abscisse.

Il est essentiel de remarquer que l'unité de potentiel électrique, le volt (V), s'exprime en joule (J) par coulomb (C) : $1 \text{ V} = 1 \text{ J} / 1 \text{ C}$. Une échelle de voltage est donc numériquement équivalente à une échelle d'énergie potentielle, dans la mesure où l'on prend soin de considérer un échantillon de charge unitaire de (+ 1 C), ce que l'on fera dans tous les graphiques présentés. L'échelle des ordonnées de nos graphiques, exprimée en volts, doit donc être lue en « joules par coulomb ». Nous nous proposons d'illustrer ces graphiques à l'aide de divers exemples, dont celui d'une pile de Daniell qui débite. Il est probablement utile, avant cela, de rappeler quelques notions de base.

2. Electrons et charges positives

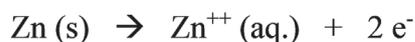
Le chimiste s'intéresse surtout aux échanges d'électrons dans les réactions d'oxydation et de réduction. Par exemple, la tendance à se réduire spontanément de l'ion Cu^{++} (aq., $[\text{Cu}^{++}] = 1 \text{ M}$ idéale), mesurée par son potentiel standard de réduction E_{red}° , a trait à la réaction :



Notons en passant que les valeurs numériques des E_{red}° (valeurs tabulées), qui mesurent la tendance spontanée des réductions à se produire (en conditions de concentration standard 1 M idéale, 25° C, 1 atm), sont obtenues par extrapolation de mesures expérimentales faites en solutions beaucoup plus diluées que 1 M (réelle). C'est pourquoi il convient de préciser : « 1 M idéale ». L'interprétation de mesures réelles effectuées aux

fortes concentrations implique des théories bien plus complexes que celles qui sont valides aux faibles concentrations. Aux fortes concentrations salines, les propriétés de l'eau elle-même sont modifiées, ce qui n'est pas le cas aux faibles concentrations. Ces considérations n'importent guère dans ce qui fait le propos essentiel de cet article.

La tendance spontanée à s'oxyder du zinc (s), mesurée par son potentiel standard d'oxydation E_{ox}° , a trait à la réaction suivante (avec $[\text{Zn}^{++}] = 1 \text{ M}$ idéale) :



Il s'agit des deux réactions qui se déroulent dans une pile de Daniell quand elle débite, comme on le verra plus loin.

La charge électronique est approximativement de $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Quand une pile débite, des électrons quittent l'anode (où se déroule l'oxydation) vers le circuit extérieur pour arriver à la cathode (où se déroule la réduction). Les chimistes s'intéressent presque exclusivement aux échanges électroniques qui se déroulent aux interfaces électrode-solution. Pour des raisons historiques qui remontent à Benjamin Franklin (1706-1790), les lois de la physique supposent qu'un courant électrique est un flux de charges positives. Dans un fil métallique, la conductivité réelle par des électrons est assimilable à la conductivité formelle assurée par la charge positive correspondante, sauf évidemment que la charge positive formelle et les électrons se déplacent en sens contraire.

Ainsi donc, si par définition la cathode d'une pile est le site de la réduction et donc le site qui capte les électrons venant d'un circuit extérieur, alors cette même cathode est le site d'où sortent les charges positives formelles vers l'extérieur. De l'autre côté du circuit, l'anode, site de l'oxydation, est la source d'où sortent les électrons et le site de capture des charges positives formelles venant du circuit extérieur (figure 1).

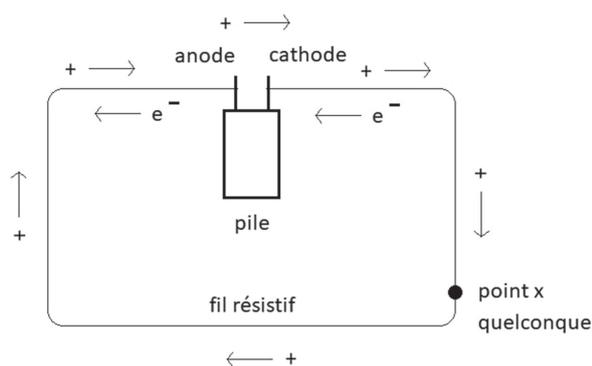


Figure 1. Circuit électrochimique simple

La conduction électrique réelle dans le fil résistif de la figure 1 est due à des électrons, alors que la conduction électrique au sein de la pile est due à des ions, c'est-à-dire, à des masses chargées qui se déplacent. Ces ions se meuvent typiquement en solution aqueuse. Par conséquent, une pile ne peut débiter une intensité électrique que si des réactions de réduction et d'oxydation se déroulent aux interfaces électrodes-solution, car le courant dans un fil résistif est électronique, alors que le courant au sein de solutions aqueuses est ionique. Ces courants doivent se transformer l'un dans l'autre.

3. Evolution de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) dans un fil résistif où s'écoule un courant d'une intensité I ampères

Considérons la figure 1. Les charges positives s'écoulent dans le fil résistif de la cathode à l'anode, en passant par un point x quelconque. Pour justifier le sens de cet écoulement, les lois de la physique imposent que les potentiels électriques en volts varient dans le sens $V_{cathode} > V_x > V_{anode}$. En effet, dans un fil résistif, les charges positives s'écoulent toujours d'un potentiel élevé vers un potentiel plus faible. La différence de potentiel électrique en volts entre la cathode et le point x, $U_{cathode-x}$ se calcule de la façon suivante :

$$U_{cathode-x} = (V_{cathode} - V_x) = I \cdot R_{cathode-x} = I \cdot \rho \cdot (l_{cathode-x} / S)$$

$$I = \text{intensité (A)}$$

$$R_{cathode-x} = \text{résistance du segment (cathode-x) } (\Omega)$$

$$\rho = \text{résistivité du métal } (\Omega \times m)$$

$$l_{cathode-x} = \text{longueur du segment (cathode-x) (m)}$$

$$S = \text{section du fil (m}^2\text{)}$$

Par conséquent :

$$(V_{cathode} - V_{anode}) = I \cdot \rho \cdot (l_{cathode-anode} / S)$$

Ces équations montrent que l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) (exprimée donc en joules par coulomb) diminue linéairement en fonction du chemin parcouru le long d'un fil, peu importe la valeur de l'intensité I. La figure 2 illustre qualitativement comment l'énergie potentielle de cette charge échantillon unitaire varie en fonction du chemin parcouru dans le fil résistif de la figure 1.

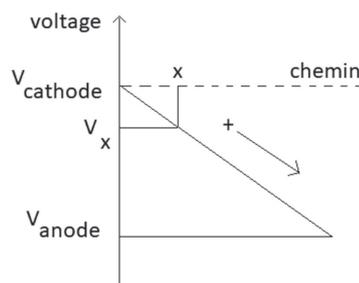


Figure 2. Evolution linéaire de l'énergie potentielle électrique de + 1 C au long du chemin qu'il parcourt (voir figure 1)

Que signifie exactement la chute de tension ($V_{cathode} - V_{anode}$) illustrée dans la figure 2 ? Elle signifie que chaque fois qu'une charge de (+ 1 C) « descend » de la cathode à l'anode en passant par le fil résistif, elle perd une énergie potentielle électrique de ($V_{cathode} - V_{anode}$) joules par coulomb. Cette énergie est dissipée sous forme de chaleur. Le montage de la figure 1 fonctionne donc comme un radiateur électrique.

Si on considérait un système plus complexe, comme celui d'une locomotive électrique par exemple, il faudrait dire : « chaque fois qu'une charge de (+ 1 C) « descend » d'une caténaire (3000 volts) à la voie ferrée (0 volt), il libère 3000 joules, énergie transformée dans ce cas en travail mécanique et en chaleur.

4. Rôle de la pile dans le circuit électrique de la figure 1

Nous venons de voir que l'énergie potentielle d'une charge électrique échantillon de (+ 1 C) chute de ($V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}}$) joules par coulomb quand elle « descend » de la cathode à l'anode, lors de son parcours dans le circuit extérieur de la figure 1. Cette charge unitaire poursuit son chemin à travers la pile pour rejoindre la cathode et fermer ainsi le circuit. Elle doit donc forcément « monter », c'est-à-dire élever son énergie potentielle au sein de la pile, comme le suggère la figure 3.

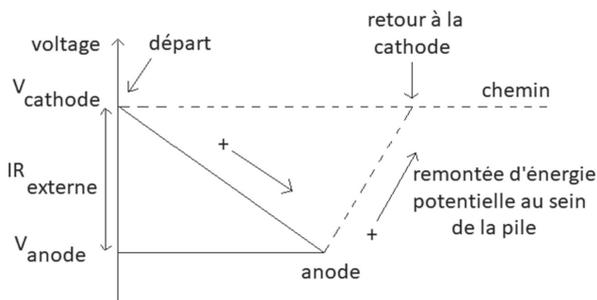


Figure 3. Evolution schématique de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de + 1 C dans son voyage circulaire (circuit de la figure 1)

Nous détaillerons plus loin la structure exacte de cette remontée au sein de la pile. Bornons nous pour le moment au schéma intuitif de la figure 3. Il permet une analogie avec une « montagne russe », l'attraction typique des parcs d'attraction. La cathode (départ) joue le rôle du sommet de la « montagne russe ». Le fil résistif figure la pente libre que dévale spontanément le wagonnet jusqu'au quai où montent et descendent les touristes (l'anode). La pile est analogue à l'élévateur mécanique qui élève ensuite le wagonnet au sommet de l'échafaudage (retour à la cathode). Partant de là, le wagonnet recommence le cycle. Notre charge échantillon de (+ 1 C) est l'image d'un touriste qui resterait toujours dans le wagonnet. La hauteur de l'échafaudage étant notée « h » et la masse du touriste « m », son énergie potentielle chute d'abord spontanément de mgh joules lors de la descente, puis s'élève laborieusement de la même valeur mgh . Dans ce système mécanique,

l'énergie fournie par l'élévateur est entièrement dissipée sous forme de chaleur (frottement et freinage à l'arrivée).

Le rôle de l'élévateur de la « montagne russe » est de faire circuler le wagonnet. De même, le rôle de la pile est de faire circuler les charges dans le circuit électrique de la figure 1. Pour ce faire, la pile consomme de l'énergie chimique. Cette énergie est dissipée par l'échauffement du fil résistif et de la pile elle-même. Quand la tendance à évoluer des réactions d'oxydoréduction au sein de la pile devient nulle, on dit familièrement que la pile est « plate » (f.e.m. = 0 V, état d'équilibre chimique). Elle n'a plus d'énergie chimique disponible.

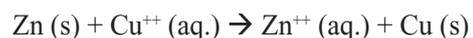
Voyons maintenant en détails ce qui se passe au sein de la pile, en prenant pour exemple la pile de Daniell.

5. Une pile de Daniell qui débite

La pile de Daniell (figure 4) est l'archétype même d'une pile. L'énergie électrique qu'elle débite est due à la dissolution de l'anode de zinc d'un côté et au dépôt de cuivre métallique supplémentaire sur la cathode de cuivre, de l'autre côté. Ce dernier dépôt est dû à la réduction de l'ion Cu^{++} provenant d'une solution de sulfate de cuivre (II) CuSO_4



L'oxydoréduction résultante s'écrit donc :



Cette réaction se déroule spontanément. Quand la pile débite, la concentration des ions Zn^{++} s'élève et celle des ions Cu^{++} diminue, jusqu'à ce que la pile soit « plate ». Dans le pont salin (en général KCl (aq.), 1 M : figure 4), les cations K^+ se déplacent vers la cathode et les anions Cl^- vers l'anode, si la pile débite.

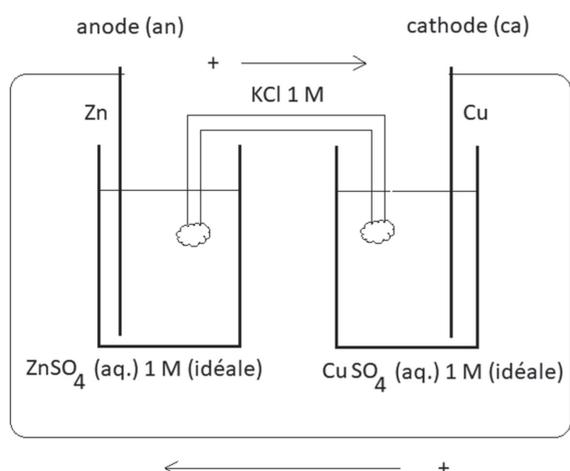


Figure 4. Pile de Daniell

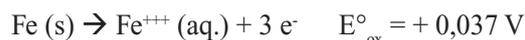
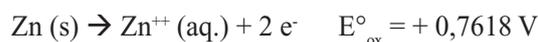
Si l'on était intéressé par l'utilisation technique d'une telle pile, il faudrait introduire au départ la plus haute concentration possible en ions Cu^{2+} et la plus basse concentration possible en ions Zn^{2+} . La concentration 1 M en ions Zn^{2+} dans la cuve anodique peut donc paraître paradoxale. Toutefois, comme on l'a dit, le chimiste utilise une telle pile pour mesurer la tendance à évoluer des réactions d'oxydoréduction (la f.e.m.) et ne souhaite pas qu'elle débite pendant la mesure. Les concentrations 1 M (idéales) seront utilisées dans notre exposé, par souci de simplicité.

On trouve facilement dans les tables d'un manuel de chimie quelconque les valeurs numériques qui expriment de façon quantitative la tendance à évoluer spontanément d'une réaction anodique (oxydation) ou cathodique (réduction) : respectivement, potentiel standard d'oxydation E°_{ox} (V) et potentiel standard de réduction E°_{red} (V). Ces valeurs sont correctes seulement pour des concentrations 1 M idéales, à 25° C, 1 atm (conditions « standard »). Par convention, de telles tables présentent habituellement E°_{red} pour toutes les réactions se déroulant aux interfaces électrodes-solution aqueuse (toutes étant écrites alors dans le sens de la réduction). Comme l'oxydation est le processus exactement inverse de la réduction, E°_{ox} est facilement obtenu à partir de ces valeurs tabulées :

$$E^\circ_{\text{ox}} = -E^\circ_{\text{red}}$$

En ce qui concerne la pile de Daniell, $E^\circ_{\text{ox}}(\text{Zn}(s)) = +0,7618 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}) = +0,3419 \text{ V}$.

Comparons les E°_{ox} de ces deux métaux avec le fer qui, on le sait, s'oxyde très facilement à l'air pour se transformer en rouille (dérivés de l'ion ferrique, Fe^{3+}).



Le zinc a nettement plus tendance à s'oxyder spontanément que le fer : $E^\circ_{\text{ox}}(\text{Zn}) > E^\circ_{\text{ox}}(\text{Fe})$. Remarquons en passant qu'on pourrait se demander : « comment se fait-il alors qu'on réalise des toitures en zinc ? ». En fait, les tôles de zinc utilisées à cet usage ont subi un traitement industriel générant un film protecteur à leur surface : c'est la « passivation du zinc ». Le cuivre a moins tendance à s'oxyder spontanément que le fer ($E^\circ_{\text{ox}}(\text{Cu}) < E^\circ_{\text{ox}}(\text{Fe})$) ou, si l'on préfère, l'ion cuivrique a plus tendance à se réduire que l'ion ferrique. Les archéologues découvrent des objets en cuivre qui ne sont corrodés que superficiellement, alors que les objets en fer ne sont plus que des amas de rouille impossibles à sauvegarder sans traitement chimique. La pile de Daniell tire parti de la forte tendance à s'oxyder du zinc et de la relativement bonne tendance à se réduire de l'ion cuivrique. Dans les conditions standard, la tendance globale à évoluer spontanément de l'oxydoréduction utilisée dans la pile de Daniell, c'est-à-dire sa force électromotrice standard (f.e.m.)^o, est simplement $E^\circ_{\text{ox}}(\text{Zn métal}) + E^\circ_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}) = 1,1037 \text{ V}$. La pile de Daniell est une « bonne » pile parce qu'elle tire parti à la fois de la tendance à s'oxyder du zinc et de la tendance à se réduire de l'ion cuivrique.

Ceci étant acquis, suivons maintenant le sort de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) dans le circuit de la figure 4 (figure 5). Nous nous plaçons dans les conditions standard, tout au commencement du débit de la pile : les concentrations 1 M (idéales) des espèces en solution n'ont pas encore eu l'occasion d'évoluer de façon significative.

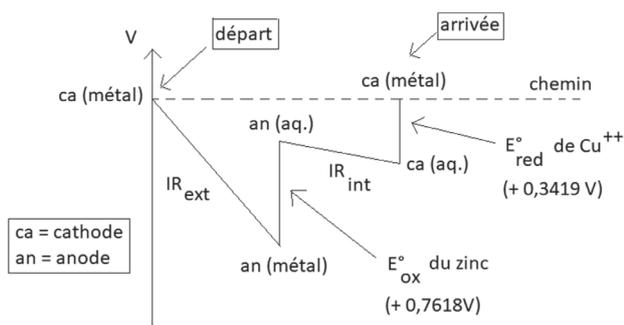


Figure 5. Evolution de l'énergie potentielle électrique (V) d'une charge échantillon de + 1 C dans le circuit de la pile de Daniell (figure 4)

La charge positive unitaire quitte la cathode de cuivre et « descend » dans le circuit extérieur où elle perd une énergie potentielle de IR_{ext} joules par coulomb. Cette énergie, on l'a dit, est dissipée sous forme de chaleur. Nous allons voir maintenant, avec plus de détails que dans la figure 3, comment la pile utilise de l'énergie chimique pour « remonter » la charge de (+ 1 C). Cette charge arrive sur l'anode de zinc et, si elle veut poursuivre sa route, elle doit passer en solution. Comme le zinc a une forte tendance à s'oxyder pour donner l'ion Zn^{++} , la charge positive gravite une marche correspondant à la tendance à s'oxyder du zinc, soit + 0,7618 joule par coulomb. Cette élévation d'énergie potentielle électrique de la charge unitaire est compensée par la diminution correspondante « d'énergie potentielle chimique » (« énergie libre » ou « fonction de Gibbs ») dans la cuve anodique. La charge poursuit sa route, en traversant cette fois les solutions aqueuses des cuves et du pont salin, qui lui offrent une certaine résistance. Elle « descend », en perdant la quantité d'énergie potentielle correspondante à IR_{int} (les différentes chutes de tension, dans les deux cuves et le pont salin sont représentées dans le dessin par une pente ininterrompue, par souci de simplicité). La pile s'échauffe. La charge arrive ainsi à l'interface solution-(cathode de cuivre). Là, elle gravite à nouveau une marche de + 0,3419 V joule par coulomb : l'ion Cu^{++} (aq.) a une bonne tendance à se réduire. La diminution « d'énergie potentielle chimique » de la cuve cathodique compense l'élévation d'énergie potentielle électrique de la charge unitaire. La charge est ainsi de retour à la case départ : la cathode de

cuivre. Comme le circuit part d'un certain niveau d'énergie potentielle électrique et se termine exactement au même niveau, il faut que le bilan énergétique des montées et des descentes de la charge échantillon de (+ 1 C) dans ce circuit soit nul :

$$IR_{\text{ext}} + IR_{\text{int}} = 0,7618 + 0,3419 = 1,1037 \text{ (joule par coulomb)}$$

$$IR_{\text{ext}} = 1,1037 - IR_{\text{int}}$$

Cette dernière équation montre que la résistance interne d'une pile a un effet négatif sur ses performances. Voyons maintenant ce que devient le diagramme de la figure 5 quand on empêche la pile de débiter.

6. Mesure de la (f.e.m.)° de la pile de Daniell

Lors de la mesure d'une f.e.m., on empêche la pile de débiter en remplaçant le fil résistif par un potentiomètre. Celui-ci permet de mesurer le voltage aux bornes de la pile, en l'absence de débit. Comme l'intensité du courant qui traverse la pile est nulle, il n'y a plus de chute de tension IR_{int} . Le diagramme correspondant à cette situation est présenté à la figure 6.

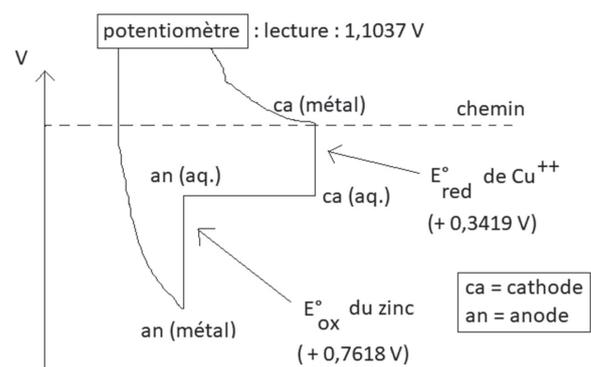


Figure 6. Modification de la figure 5 illustrant (idéalement) la mesure de la (f.e.m.)° de la pile de Daniell.

Les paramètres techniques de la pile qui déterminent sa résistance interne n'ont donc aucun impact sur la mesure : surface des électrodes, volume des cuves, longueur et composition du pont salin. De même, il ne faut plus tenir compte

de la cinétique des réactions aux électrodes, puisqu'elles sont virtuellement absentes. La (f.e.m.)° d'une pile mesure simplement la tendance à évoluer des oxydoréductions impliquées dans la pile (en conditions standard) sans qu'il n'y ait d'évolution réelle.

La pile de Daniell est basée sur la tendance à s'oxyder du zinc (E_{ox}° du zinc) et la tendance à se réduire de l'ion cuivrique (E_{red}° de $\text{Cu}^{++}(\text{aq.})$), en conditions standard. Par conséquent,

$$(\text{f.e.m.})^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ}(\text{Zn}(\text{s})) + E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}^{++}(\text{aq.})) = 1,1037 \text{ V}$$

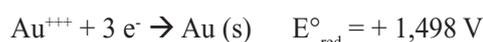
Au cours de l'histoire, les électrochimistes ont établi ainsi une très longue liste de valeurs numériques de (f.e.m.)°, impliquant une impressionnante collection de réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse. Les (f.e.m.)° ne donnent cependant pas directement accès aux propriétés individuelles des espèces impliquées dans une oxydoréduction. Le partage de la (f.e.m.)° de la pile de Daniell en une partie due au zinc (E_{ox}° du zinc (s)) et une autre due à l'ion Cu^{++} (E_{red}° de l'ion $\text{Cu}^{++}(\text{aq.})$) n'est pas possible sans une information supplémentaire. D'où vient cette information ?

7. L'électrode de référence historique à l'hydrogène

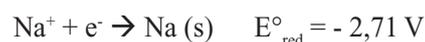
Pour pouvoir déterminer les potentiels standard individuels des réactions anodiques et cathodiques, il fallait choisir une électrode robuste et d'un emploi suffisamment commode qui, par convention, serait caractérisée par un potentiel standard nul : $E_{\text{red}}^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ} = 0 \text{ V}$. La mesure de la (f.e.m.)° de n'importe quelle pile, dont une des électrodes serait cette électrode de référence, donnerait directement le potentiel standard d'oxydation ou de réduction associé à l'autre électrode. Le but poursuivi était de construire une échelle quantitative des E_{red}° des espèces chimiques individuelles en solution exprimant leur tendance à se réduire, en volts.

Dans une telle échelle, l'ion aurique Au^{+++} , par exemple, est caractérisé par une valeur très élevée

de E_{red}° . Tout le monde sait en effet que l'or est un métal inaltérable à l'air et à l'eau. Son état naturel est l'or métallique (ce qui lui a donné une valeur hautement symbolique depuis l'antiquité, compte tenu de sa rareté). Il est donc évident que la réduction de l'ion aurique en or a une très forte tendance à se produire spontanément :



A l'inverse, l'ion sodium Na^{+} n'a qu'une très faible tendance à se réduire. L'état naturel du sodium est en effet cet ion Na^{+} (NaCl marin, mines de sel). Le sodium métallique n'est qu'un produit de l'industrie humaine, instable à l'air et même à l'eau. Le E_{red}° de l'ion Na^{+} doit donc être caractérisé par une valeur très faible.



La figure 7 illustre qualitativement l'échelle des potentiels standard de réduction finalement adoptée par les chimistes.

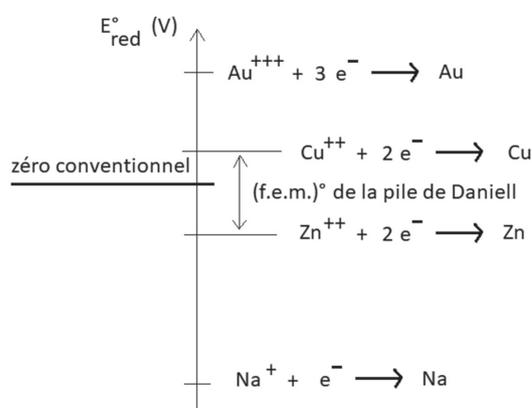


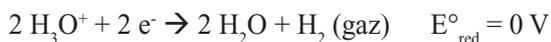
Figure 7. Echelle qualitative des tendances à se réduire E_{red}° (V)

Le choix particulier de l'électrode de référence détermine où se situe le zéro conventionnel de l'échelle. Ce choix a une importance décisive pour fixer les valeurs numériques des E_{red}° , qui, comme on le devine sur la figure 7, peuvent avoir un signe positif (Au^{+++} , Cu^{++}) ou négatif (Zn^{++} , Na^{+}). Ce choix n'a par contre aucune importance pour calculer les (f.e.m.)°, car celles-ci correspondent à des différences de niveau dans l'échelle. L'échelle des E_{red}° est une échelle d'énergie potentielle

exprimée en joules par coulomb, comme on l'a montré dans les graphiques antérieurs ($1 \text{ V} = 1 \text{ J} / 1 \text{ C}$). Cette échelle est dès lors analogue à l'échelle d'énergie de position d'une masse en fonction de son altitude (énergie potentielle mgh , en joules). Dans l'échelle d'énergie de position d'une masse mgh , la différence d'énergie entre deux positions ne dépend nullement du niveau d'altitude zéro arbitraire choisi. Le physicien choisit ce niveau zéro de la façon qui est la plus commode pour lui, quand il veut quantifier des phénomènes impliquant la chute des corps. Il en est de même dans l'échelle des E_{red}° de la figure 7. Il est permis d'y choisir un niveau zéro ($E_{\text{red}}^{\circ} = 0 \text{ V}$) totalement arbitraire sans que cela change la différence d'énergie potentielle électrique, correspondant à la (f.e.m.) $^{\circ}$ d'une pile quelconque. La position du zéro conventionnel de l'échelle des E_{red}° n'a absolument aucune influence sur le fait que, par exemple, la réaction d'oxydoréduction d'une pile de Daniell ($\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$) est capable d'élever l'énergie potentielle électrique d'une charge de (+ 1 C) de 1,1037 volt dans les conditions standard idéales, comme illustré dans les figures 5 et 6.

Les électrochimistes ont déterminé les (f.e.m.) $^{\circ}$ de piles construites avec l'électrode de référence d'un côté et une électrode quelconque de l'autre côté. Par convention, l'électrode de référence ne compte pour rien dans l'élévation ou l'abaissement de l'énergie potentielle d'une charge de (+ 1 C) qui voyage dans ces piles, quand elles débitent.

L'électrode de référence historique est constituée d'une feuille de platine où est adsorbé de l'hydrogène gazeux, plongée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 M (idéale) (figures 8 et 10). Le platine n'a qu'un rôle catalytique dans cette électrode. La réaction de réduction de l'ion hydronium (1 M idéale) en hydrogène gaz sous une atmosphère de pression est donc caractérisée par un E_{red}° nul :



Au sein d'une pile, l'électrode de référence historique à hydrogène fonctionne tantôt comme

cathode, tantôt comme anode, selon la tendance à évoluer du système chimique de l'électrode sœur. La figure 7 montre, par exemple, que l'ion cuivrique a plus tendance à se réduire que l'ion hydronium (en conditions standard) : il se situe au-dessus du zéro dans l'échelle qualitative des tendances à se réduire. Par conséquent, une pile construite avec l'électrode de référence et le couple Cu^{++}/Cu aura la plaque de cuivre pour cathode et l'électrode de référence pour anode (figure 8) :

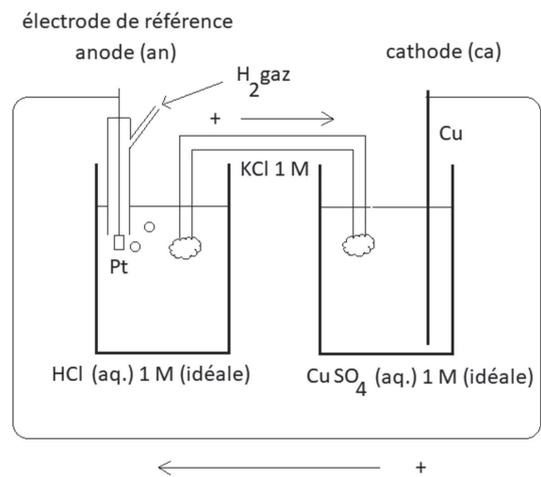
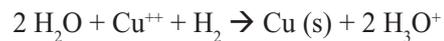


Figure 8. Pile couplant la réduction de l'ion cuivrique avec l'oxydation de l'hydrogène gaz.

Dans le circuit de la figure 8, l'évolution de l'énergie potentielle d'une charge unitaire positive en fonction du chemin parcouru est décrite qualitativement par la figure 9.

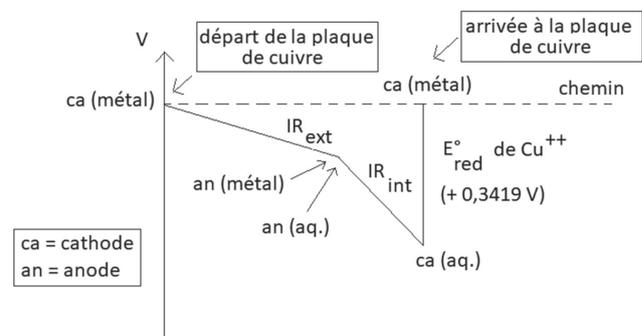
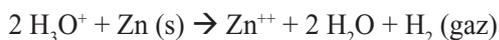


Figure 9. Evolution de l'énergie potentielle d'une charge de + 1 C dans le circuit de la figure 8.

On comprend facilement à la lecture des figures 8 et 9 que, si l'on remplaçait le fil résistif de la figure 8 par un potentiomètre (annulant ainsi la chute de tension IR_{int} dans la figure 9), on lirait au potentiomètre la (f.e.m.)° de cette pile : 0,3419 V.

Quand on construit une pile avec l'électrode de référence et le couple Zn^{++}/Zn (en conditions standard idéales), le zinc (s) s'oxyde et l'ion hydronium se réduit, puisque ce dernier se situe plus haut que l'ion Zn^{++} dans l'échelle des E°_{red} (figure 7, zéro conventionnel) :



Cette fois, contrairement au cas des figures 8 et 9, l'électrode de référence est la cathode (site de la réduction) : figures 10 et 11.

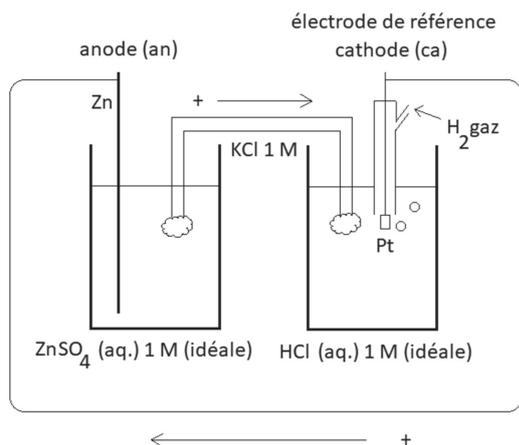


Figure 10. Pile couplant l'oxydation du zinc métal avec la réduction de l'ion hydronium.

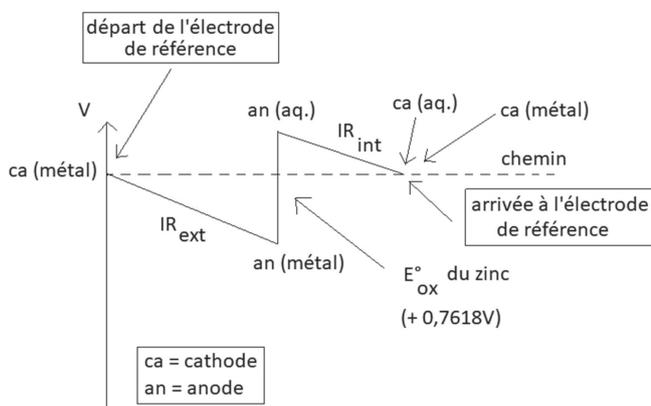


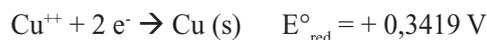
Figure 11. Evolution de l'énergie potentielle électrique (V) d'une charge échantillon de + 1 C dans le circuit de la figure 10.

Si l'on remplaçait le fil résistif de la figure 10 par un potentiomètre et qu'on lisait ainsi la (f.e.m.)° de cette pile, la lecture serait de 0,7618 V.

Par définition, la f.e.m. d'une pile est toujours positive puisqu'elle mesure la tendance des charges positives à se déplacer de la cathode à l'anode dans le circuit extérieur (f.e.m. = $V_{cathode} - V_{anode}$) et que, dans tous les cas, $V_{cathode} > V_{anode}$. Les charges positives « descendent » toujours de la cathode à l'anode dans le circuit extérieur.

8. L'exemple d'une pile argent/cuivre

Il est sans-doute utile de présenter, à titre d'exemple (ou d'exercice), comment on établirait le schéma (énergie potentielle de (+ 1 C) / (chemin parcouru) dans un circuit constitué d'une pile argent/cuivre et d'un fil résistif. Il faut commencer par consulter une table des E°_{red} :



En conditions standard, l'ion Ag^+ ayant plus tendance à se réduire que l'ion Cu^{++} (E°_{red} le plus élevé pour Ag^+), c'est la réduction de l'ion Ag^+ qui se fera à la cathode. Rappelons que la cathode est le site où les charges formelles positives sortent de la pile et où arrivent donc les électrons venant de l'extérieur, pour effectuer la réduction. Il est ainsi établi qu'en conditions standard le carrousel des charges positives dans un circuit électrique incluant cette pile et un fil résistif est entretenu par l'apport d'énergie chimique provenant de la progression de l'oxydoréduction suivante, dans le sens indiqué :



Cette information permet de dessiner le circuit constitué par cette pile, quand elle débite du courant dans un fil résistif (figure 12) :

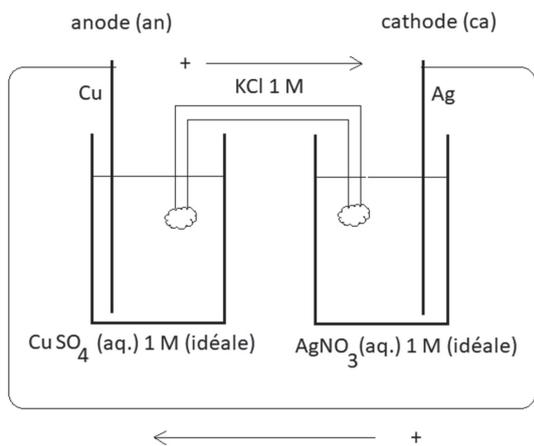


Figure 12. Pile argent/cuivre

Suivons maintenant l'évolution de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C), en partant de la cathode vers le fil résistif (figure 13).

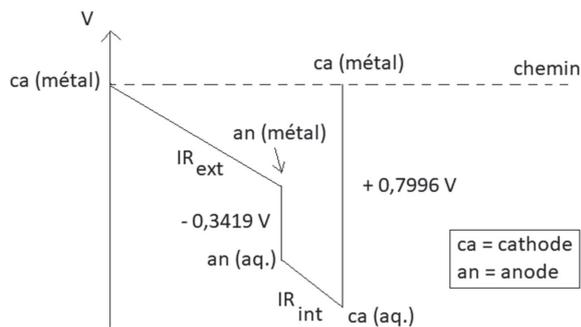


Figure 13. Evolution de l'énergie potentielle électrique (V) d'une charge échantillon de + 1 C dans le circuit de la figure 12.

On constate d'abord une chute de tension IR_{ext} : la charge unitaire perd de l'énergie potentielle, dissipée sous forme de chaleur. Arrivée à l'anode de cuivre, la charge doit passer en solution aqueuse. Or, à l'anode, le cuivre (s) est oxydé en ion cuivrique, avec un E°_{ox} de $-0,3419\text{ V}$ ($E^{\circ}_{ox} = -E^{\circ}_{red}$: voir le paragraphe 5). La charge « descend » donc plus bas encore : elle perd une énergie potentielle électrique de 0,3419 joule par coulomb, qui est utilisée pour augmenter l'énergie chimique contenue dans la cuve anodique. Ce processus est un réel sabotage de la mission première de la pile, qui est d'entretenir le carrousel des charges positives en perdant de l'énergie chimique et pas en en gagnant ! Tant pis, la charge échantillon considérée continue

quand même son chemin. Elle « descend » une troisième fois, d'une chute de tension IR_{int} , en échauffant les cuves et le pont salin de la pile. Finalement, elle profite quand-même d'une ultime remontée d'énergie potentielle (+ 0,7996 V), qui la ramène à son point de départ. Cette élévation d'énergie potentielle électrique est due à la forte tendance à se réduire de l'ion Ag^+ à la cathode. Il faut considérer somme toute le processus cathodique comme le moteur du carrousel des charges, alors que le processus anodique se comporte comme un saboteur. La pile argent/cuivre est une « mauvaise » pile !

La figure 14 montre que la lecture de la (f.e.m.)° de cette pile serait de $(0,7996 - 0,3419) = 0,4577\text{ V}$.

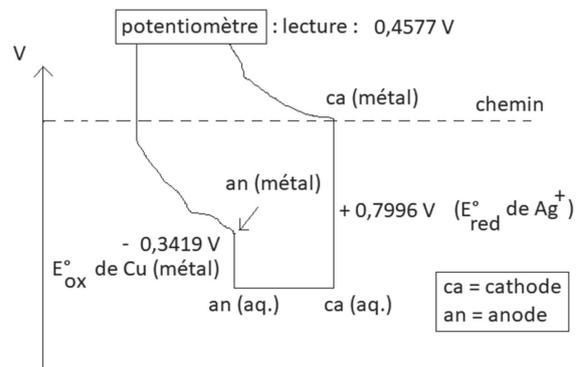
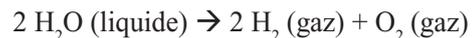


Figure 14. Modification de la figure 13 illustrant (idéalement) la mesure de la (f.e.m.)° de la pile argent/cuivre.

9. Principe d'une cellule d'électrolyse

Une pile transforme de l'énergie chimique en énergie électrique. L'inverse se passe dans une cellule d'électrolyse. Prenons pour exemple l'électrolyse de l'eau qui la décompose en dihydrogène et dioxygène :



On peut s'attendre à ce que cette opération consomme énormément d'énergie électrique parce que, si on considère la réaction inverse, on observe que la moindre étincelle peut faire exploser un récipient contenant un mélange de dioxygène et de dihydrogène, pour donner de l'eau. Une explosion est un processus spontané

qui produit beaucoup de chaleur et de travail mécanique. Au point de vue du bilan énergétique, la réaction du dihydrogène avec le dioxygène serait analogue à la chute spontanée d'une masse dans un champ gravitationnel, alors que la réaction inverse correspondrait à la laborieuse élévation de cette masse.

Le montage classique d'une cellule d'électrolyse de l'eau est représenté à la figure 15. Les électrodes sont des fils de platine qui n'interviennent nullement dans le bilan de la réaction.

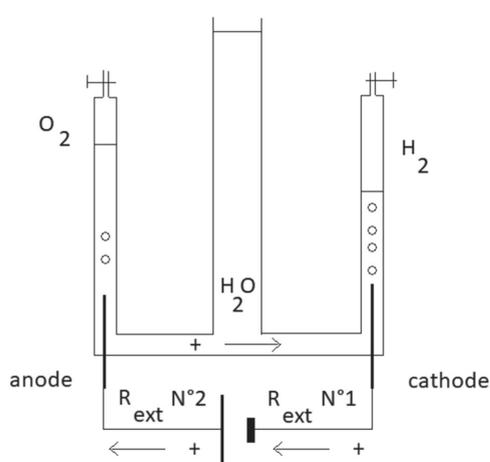
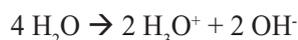


Figure 15. Cellule d'électrolyse de l'eau

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau fournit une concentration 10^{-7} M en ions hydronium :

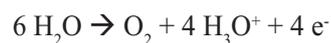


Ceux-ci sont réduits à la cathode :



Comme l'ion hydronium n'est pas à la concentration idéale 1 M, mais à une concentration beaucoup plus faible, la réduction cathodique est plus difficile que prévue. La loi de Nernst permet de conclure que le potentiel de réduction à considérer est $E_{\text{red}} = -0,413$ V et non pas $E_{\text{red}}^{\circ} = 0$ V.

À l'anode, les atomes d'oxygène de l'eau subissent une oxydation :



Cette réaction est extrêmement défavorisée. On le comprend facilement quand on songe à l'énorme stabilité chimique de l'eau, qui a permis l'apparition de la vie sur la terre. Quand la concentration en ions hydronium est 10^{-7} M, le potentiel d'oxydation à considérer est $E_{\text{ox}} = -0,816$ V. Les deux processus, cathodique et anodique sont donc difficiles à réaliser. On en déduit que, pour arriver à « remonter la pente », il faut imposer à la cellule d'électrolyse un potentiel électrique d'au minimum $(0,413 + 0,816) = 1,229$ V. Evidemment, il faudra aussi tenir compte de la résistance interne de la cellule d'électrolyse et des résistances externes du circuit. Dans la pratique, on diminue la résistance interne de la cellule en ajoutant un électrolyte qui n'interfère pas avec la réaction souhaitée.

Faisons l'exercice de suivre le sort de l'énergie potentielle d'une charge échantillon de (+ 1 C) dans le circuit, quand l'électrolyse est en cours. Cette charge quitte donc la cathode et subit une chute de tension $IR_{\text{ext}} (\text{N}^{\circ}1)$ (voir la figure 15). Arrivée dans la « pompe » qui entretient le carrousel des charges positives, la charge unitaire est élevée à un niveau d'énergie potentielle nettement plus grand que 1,229 V. Cette charge subit ensuite une chute de tension $IR_{\text{ext}} (\text{N}^{\circ}2)$. Transitant par l'anode, elle assure l'oxydation difficile des atomes d'oxygène de l'eau en dioxygène (gaz) et perd ainsi une énergie potentielle de 0,816 joule par coulomb. Une fois en solution aqueuse, la charge subit une chute de tension IR_{int} . Enfin, quand elle transite par l'interface solution/cathode, elle perd encore une énergie potentielle de 0,413 joule par coulomb. Le passage de la charge unitaire nécessite en effet d'assurer, à la cathode, la réduction difficile d'ions hydronium extrêmement dilués en dihydrogène (gaz). Finalement, la charge se retrouve au point de départ et initie un nouveau tour. Le diagramme qualitatif [énergie potentielle de (+ 1 C) – chemin parcouru] est dessiné à la figure 16. L'énergie potentielle de la charge unitaire « descend » partout, sauf dans la « pompe » qui assure la rotation du carrousel des charges. Cette « pompe » est la seule source

d'énergie du système. Idéalement, elle utilise pour faire tourner les charges positives dans le circuit l'énergie provenant d'une centrale hydroélectrique, pour des raisons économiques et environnementales.

10. Conclusion

Dans un cours de chimie générale typique en première année d'université, il est seulement demandé aux étudiants d'appliquer les formules :

$$(f.e.m.)^\circ = E_{\text{red}}^\circ(\text{cathode}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{anode}) \text{ et}$$

$$(f.e.m.) = E_{\text{red}}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}(\text{anode})$$

L'étudiant qui a acquis cette compétence a-t-il vraiment compris les phénomènes mis en jeu ? Seule une enquête de terrain statistiquement validée s'en assurerait.

Quoi qu'il en soit, notre article pourrait constituer un outil pour que la compétence acquise par les étudiants ne se résume pas à la simple application de formules, vite oubliées dès que les évaluations ont été réussies. Il n'est pas question de confronter les étudiants avec l'ensemble du contenu de cet article. L'auteur a personnellement tenté la chose dans son enseignement, mais le résultat ne fut pas à la hauteur de ses espérances. Dans la pratique, un questionnaire d'évaluation demandait d'établir le diagramme qualitatif [énergie potentielle d'une charge de (+ 1 C) / chemin

parcouru] dans un circuit électrique incluant une pile et un fil résistif, aux conditions standard. Les seules données étaient les E_{red}° des couples rédox impliqués. Plusieurs exemples avaient été traités au cours magistral et consignés dans un syllabus. La plupart des étudiants calculaient correctement la $(f.e.m.)^\circ$, mais bien peu étaient à même d'illustrer leur résultat au moyen d'un diagramme similaire à ceux qui ont été exposés ci-dessus. L'auteur reste cependant persuadé que l'enseignant aurait avantage à commencer par expliquer le plus brièvement possible les échanges d'énergie qui se passent dans une pile en cours de débit, avant de passer à la discussion de la mesure de la f.e.m. Si l'on n'opère pas ainsi, il est difficile de traduire les $(f.e.m.)^\circ$ en $\Delta G_{\text{réaction}}^\circ$ autrement que par l'application docile de l'équation :

$$(f.e.m.)^\circ = - \Delta G_{\text{réaction}}^\circ / zF$$

Cette formule reste dénuée d'une structure d'interprétation, si la compétence évaluée se limite au calcul numérique aveugle. Or, les étudiants universitaires devraient justement acquérir de solides conceptions générales avant même de passer au calcul. Dans ce contexte et à propos de la pile de Daniell, l'apport des figures 5 et 6 semble donc intéressant. L'expérience de terrain de l'auteur indique cependant qu'il ne faut pas vouloir aller trop loin en ce sens. Cet article ne propose donc nullement un contenu de cours. Il vise uniquement à exposer une base

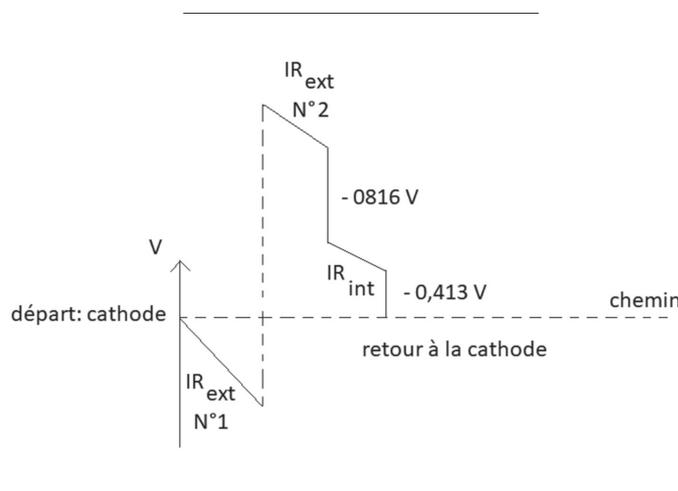


Figure 16. Variation d'énergie potentielle de + 1 C dans le circuit de la figure 15.

conceptuelle qui pourrait inspirer un enseignant de chimie générale, en particulier si son domaine d'expertise est éloigné de l'électrochimie des piles galvaniques.

Cet article permet de donner des réponses aux questions évoquées dans l'introduction :

(i) Une pile techniquement intéressante doit avoir la résistance interne la plus faible possible. Ce point n'a par contre aucune importance pour la mesure des f.e.m. Il suffit de songer par exemple à l'électrode de verre, qui sert à la mesure du pH. Comment ferait-on passer une intensité électrique significative à travers du verre ? Pourtant, le pH-mètre à électrode de verre est décrit dans le chapitre sur les piles. Dans un tout autre domaine, il se peut que la batterie de votre voiture ne soit plus fonctionnelle, bien que sa tension aux bornes soit normale, parce que, pour une raison ou pour une autre, sa résistance interne est devenue trop élevée.

(ii) Une pile techniquement intéressante ne possède évidemment pas une concentration importante en produits de la réaction d'oxydo-réduction avant même qu'on la commercialise. S'il en était ainsi, l'équilibre chimique serait atteint précocement et la pile serait « plate » après une durée d'usage plus courte que l'optimum. Si, par contre, on veut effectuer une mesure de f.e.m., il est impératif d'être totalement maître des concentrations des espèces impliquées dans l'oxydo-réduction, d'autant plus, comme on l'a signalé au paragraphe 2, que la détermination des E_{red}° nécessite une extrapolation de la zone des faibles concentrations vers la situation idéale standard, où toutes les espèces réactives en solution sont supposées être 1 M. Des mesures répétées de f.e.m., à différentes concentrations exactement connues sont nécessaires pour effectuer cette extrapolation.

(iii) Nos diagrammes montrent que, quand la pile débite, l'augmentation d'énergie potentielle électrique des charges échantillons de (+ 1 C) qui traversent la pile est bien le moteur du flux d'électricité tournant dans le circuit (figure 5, par exemple). Cette augmentation est mesurée par la f.e.m., exprimée en joules par coulomb. La (mal nommée) « force électromotrice » est donc bien

la cause de la naissance d'une intensité électrique I , en ampères. L'évolution spontanée du système chimique est bloquée quand on substitue un potentiomètre au fil résistif (comparer les figures 5 et 6). Ce blocage étant assuré, la lecture au potentiomètre reste le reflet d'une tendance spontanée à évoluer, tout en n'étant plus le signe d'une évolution réelle. Celle-ci reprendra cependant, si on reconnecte le fil résistif.

(iv) Nos diagrammes montrent que la montée d'énergie potentielle électrique de charges échantillons de (+ 1 C) dans un circuit où la pile débite dans un fil résistif s'exprime, par le bilan [E_{red} (cathode) + E_{ox} (anode)], en joules par coulomb. Les résistances internes et externes ne provoquent que des chutes de tension. La levée de la symétrie des deux électrodes par l'apparition d'une cathode et d'une anode, est la définition même d'une pile. Ce point est illustré par les piles de concentration. La naissance d'une intensité de courant électrique dans un circuit impliquant une pile et un fil résistif nécessite une différence de potentiel électrique positive aux bornes de la pile ($V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}} > 0$ V, les charges s'écoulant spontanément dans le fil, d'un potentiel élevé vers un potentiel plus faible (paragraphe 3). La f.e.m., qui assure cette différence de potentiel, doit donc être positive (image de la « montagne russe » : paragraphe 4).

Puisse cette modeste contribution à l'art d'enseigner la chimie générale aider l'un ou l'autre collègue dans cette tâche parfois bien difficile.

Références

- [1] N. Korganci, C. Miron, A. Dafinei, S. Antohe, *Procedia – Social and Behavioral Sciences* 2015, 191, 2463.
- [2] A. Boulabiar, K. Bouraoui, M. Chastrette, M. Abderrabba, *Journal of Chemical Education*, 2004, 81, 754.
- [3] R. Duit, *Science Education* 1991, 75, 649.
- [4] R. B. Thiele, D. F. Treagust, *International Journal of Science Education* 1995, 17, 783.
- [5] D. Gentner, *Cognitive Science* 1983, 7, 155.