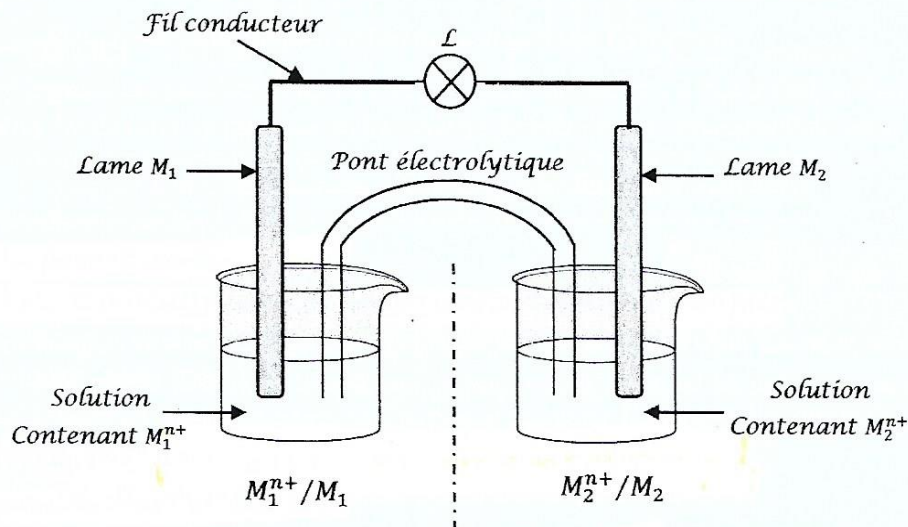




I- Pile électrochimique

- Une réaction d'oxydoréduction repose sur un transfert spontané d'électron entre deux couples redox.
- Une pile consiste à séparer physiquement ces deux réactions et à obliger les électrons à emprunter un fil conducteur pour aller d'un compartiment à l'autre.
- Toutefois, pour éviter une accumulation des charges dans les compartiments, une paroi poreuse ou un pont électrolytique permet des échanges d'ions entre les deux solutions sans que celles-ci puissent se mélanger.



☼ Définition :

Une pile est un dispositif mettant en jeu des transformations chimiques afin de récupérer de l'énergie électrique. Le courant électrique est dû à un transfert spontané d'électrons entre les espèces chimiques de deux couples oxydant-réducteur

- Une pile est constituée de deux demi-piles, chacune relative à un couple redox M^{n+} / M donné, reliées par une jonction électrochimique.
- La jonction électrochimique, ou pont salin, est un tube en U qui contient des ions qui peuvent migrer : par exemple $(K^+ + Cl^-)$ ou $(K^+ + NO_3^-)$. Elle assure une liaison électrique entre les deux demi-piles, sans mélange entre les espèces en solution. Elle permet de plus l'électro neutralité de chacun des demi-piles.

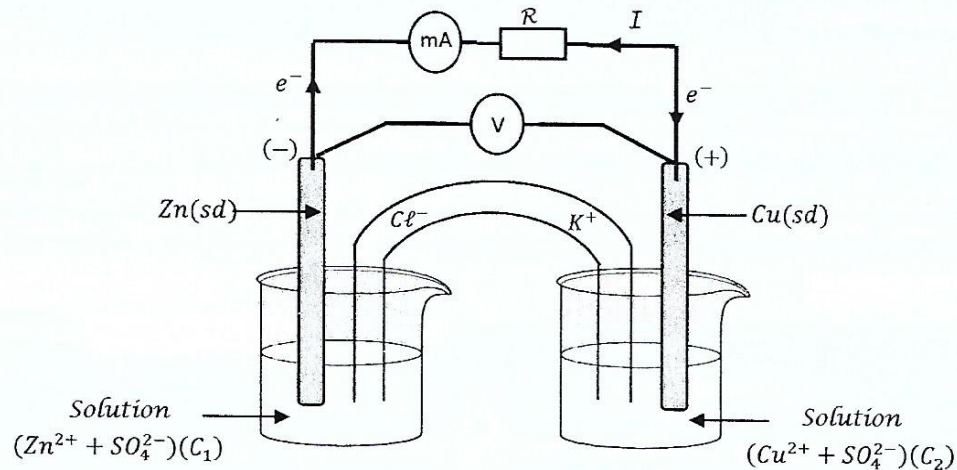
Remarque :

On peut également contenter d'une bande de papier filtre imbibée de nitrate de potassium KNO_3 pour fabriquer un pont salin.

II- Etude d'une pile : La pile Daniell

Les espèces chimiques des deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu sont dans des compartiments différents, le Zinc (Zn) plongeant dans une solution de sulfate de Zinc ($ZnSO_4$), et le cuivre (Cu) dans une solution de sulfate de cuivre ($CuSO_4$)

☼ Schéma de la pile :



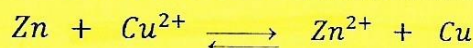
Une pile Daniell constitue un générateur électrique.

☼ Symbole de la pile :

- Une telle pile est représentée de la façon suivante, la borne négative étant placée à gauche, et le pont salin correspondant au double trait.



☼ Equation chimique associée à la pile :



☼ Observations :

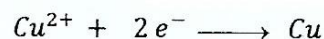
- Dans le circuit extérieur à la pile

✓ Dans le circuit extérieur à la pile, constitué par des conducteurs métalliques, le courant est dû à un déplacement d'électrons.

✓ Les électrons sont libérés par la transformation d'atomes Zn en ions Zn^{2+} :



✓ Lorsqu'ils arrivent sur l'autre électrode, ils se combinent à des ions Cu^{2+} pour former du cuivre métallique Cu :



Dans le circuit extérieur à la pile se produit un transfert d'électrons.

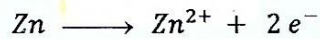


• A l'intérieur de la pile

✓ A l'intérieur de la pile, il n'y a pas de circulation d'électrons, et le passage du courant est dû à un déplacement d'ions

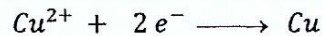
❖ Au niveau de la lame de Zinc Zn :

✓ Oxydation du Zinc Zn en ion Zn^{2+} : La lame de Zinc s'amincit.

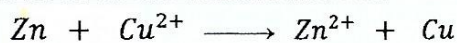


❖ Au niveau de la lame du cuivre Cu :

✓ Réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique Cu : la lame de cuivre s'épaissit.



❖ L'équation de la réaction qui se produit dans une pile Daniell en fonctionnement est :



Remarque :

C'est le sens direct de l'équation chimique associée à la pile.

Dans le circuit intérieur à la pile se produit un transfert d'ions.

✿ Rôle du pont salin :

✓ Assurer la fermeture du circuit.

✓ Assurer l'électro-neutralité des deux compartiments de la pile

✿ Mouvements des ions :

✓ Les ions se déplacent dans le pont salin pour assurer l'électro-neutralité des solutions.

❖ Dans la demi-pile Cu^{2+}/Cu :

✓ Réduction des ions Cu^{2+} en Cu :

La concentration des ions Cu^{2+} diminue donc les ions K^{+} se déplacent dans le pont salin vers le compartiment contenant le couple Cu^{2+}/Cu pour assurer l'électro-neutralité de la solution.

❖ Dans la demi-pile Zn^{2+}/Zn :

✓ Oxydation des ions Zn^{2+} en Zn

La concentration des ions Zn^{2+} augmente donc les ions Cl^{-} se déplacent dans le pont salin vers le compartiment contenant le couple Zn^{2+}/Zn pour assurer l'électro-neutralité de la solution.

✿ Electrode :

✓ Une électrode est constituée par le métal de la demi-pile, qui plonge dans la solution aqueuse.

Exemple : Dans une pile Daniell, la lame de cuivre est l'électrode de la demi-pile mettant en jeu le couple Cu^{2+}/Cu

On appelle :

✓ Cathode (pole +) l'électrode qui est le siège d'une réduction.

✓ Anode (pole -) l'électrode qui est le siège d'une oxydation.



III- Force électromotrice (fém.) : \mathcal{E}

🌀 Définition :

La force électromotrice (fém.) d'une pile notée \mathcal{E} est la tension entre ses bornes à vide, c'est-à-dire quand la pile ne débite aucun courant.

$$\mathcal{E} = V_{bD} - V_{bG}$$

Remarque :

- ✓ Le voltmètre numérique possède une résistance très grande, de l'ordre $10\text{M}\Omega$, la pile ne débite pas et il n'y a pas de processus d'oxydoréduction. On mesure alors directement la valeur de la fém. \mathcal{E} .
- ✓ La fém. d'une pile diminue progressivement lors de son fonctionnement.

La valeur de la fém. d'une pile dépend de la nature et de la concentration en solution des couples redox mis en jeu

Si $\mathcal{E} = V_{bD} - V_{bG} > 0 \Rightarrow V_{bD} > V_{bG}$: l'électrode de droite constitue le pôle + de la pile.

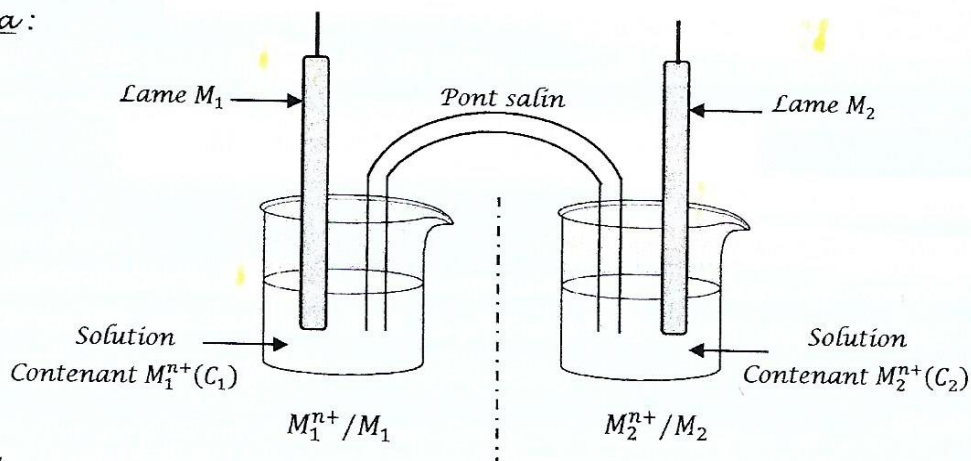
🌀 Signe de la fém. et sens de la réaction possible spontanément :

- ✓ $\mathcal{E} > 0$: sens directe de l'équation chimique associée.
- ✓ $\mathcal{E} < 0$: sens inverse de l'équation chimique associée.

IV- Variation de la fém. en fonction des concentrations

- On considère une pile formée par les couples redox : M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2

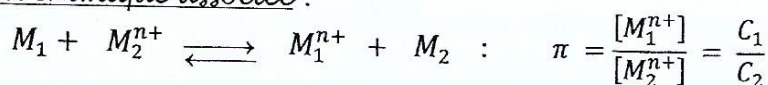
🌀 Schéma :



🌀 Symbole :



🌀 Equation chimique associée :



🌀 Fém. de la pile \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} = V_{bD} - V_{bG} = V_b(M_2^{n+}/M_2) - V_b(M_1^{n+}/M_1)$$



- A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la fém. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations π .

✓ Loi de Nernst :

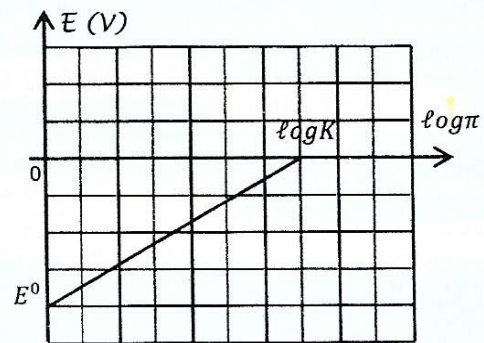
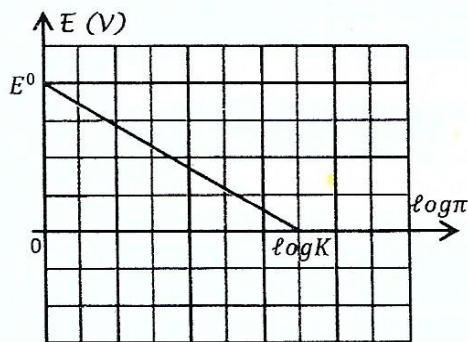
$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \pi$$

✓ où :

- n est le nombre d'électron mis en jeu dans l'équation chimique.
- E^0 c'est le fém. standard (ou normale) de la pile. ($E = E^0$ lorsque $\pi = 1$)

Remarque : $\log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} = -\log \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$

L'expression de la fém. s'écrit : $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$



✿ Relation entre K et E^0

✓ Lorsque la pile est usée : $E = 0$ et $\pi_{eq} = K$

$$E^0 = \frac{0,06}{n} \log K$$

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,06}} = \frac{[M_1^{n+}]_{eq}}{[M_2^{n+}]_{eq}}$$

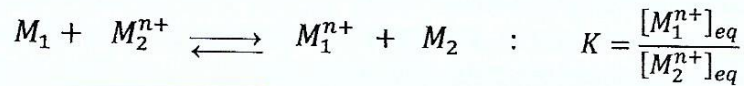
- ✓ Une pile en fonctionnement est un système chimique hors d'équilibre : lorsque la pile débite du courant, la fonction des concentrations π tend vers la constante d'équilibre K.
- ✓ Lorsque $\pi_{eq} = K$, les concentrations ne varient plus et il n'y a plus de circulations d'électrons dans le circuit extérieur : la pile est usée

✿ Comparaison des forces de deux couples redox d'après la valeur de la fém. standard E^0 de la pile correspondante.

- ✓ Pour les deux couples M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la relation entre E^0 et K permet de comparer M_1^{n+} à M_2^{n+} et M_1 à M_2 .
- ✓ Symbole : $M_1 | M_1^{n+}(C_1) || M_2^{n+}(C_2) | M_2$



✓ l'équation chimique associée à la pile constituée avec ces deux couples :

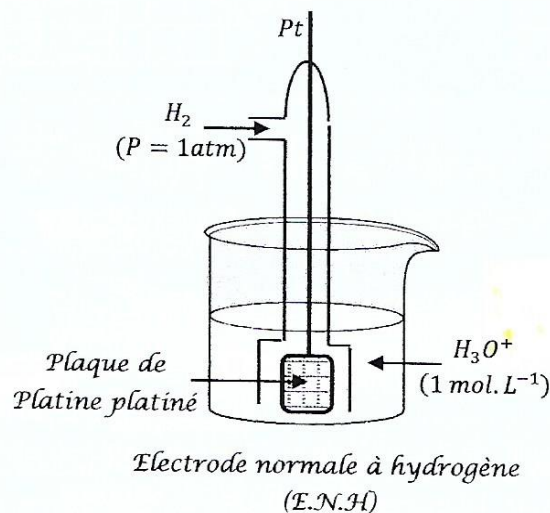


- Si $E^0 > 0$, ($K > 1$) \rightarrow
 - ✓ M_2^{n+} est un oxydant plus fort que M_1^{n+} .
 - ✓ M_1 est un réducteur plus fort que M_2 .
- Si $E^0 < 0$, ($K < 1$) \leftarrow
 - ✓ M_1^{n+} est un oxydant plus fort que M_2^{n+} .
 - ✓ M_2 est un réducteur plus fort que M_1 .

V- Potentiel standard d'un couple redox

- ✓ Pour classer les couples redox entre eux il est commode de les comparer à un même couple de référence : H_3O^+/H_2
- ✓ Au couple redox de référence H_3O^+/H_2 correspond une demi-pile qu'on appelle << Demi-pile à hydrogène >> ou << électrode à hydrogène >>.
- ✓ On convient de fixer :
 - $[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
 - La pression du dihydrogène gaz : $P = 1 \text{ atm}$

Dans ces conditions particulières, dites **conditions standard**, la demi-pile est dite << **Électrode normale à hydrogène** >> (E.N.H). Cette demi-pile est schématisée par :

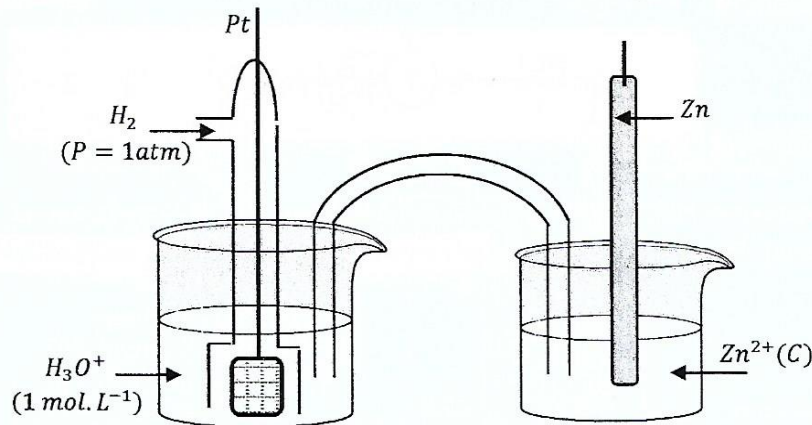


✿ Définition :

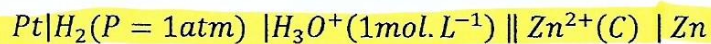
Le potentiel d'électrode (ou potentiel redox) d'un couple Ox/Red symbolisé par $E_{Ox/Red}$ est la fém. de la pile formée par (E.N.H) placée à gauche et la demi-pile du couple Ox/Red placée à droite.

• Exemple :

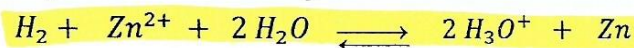
- ✓ Pour déterminer le potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn , on réalise la pile schématisée ci-dessous :



- ✓ Symbole :



- ✓ Equation chimique associée à cette pile :



- ✓ Fém. :

$$E = V_{bD} - V_{bG} = V_{bD} - V_{b(ENH)}$$

$$E = E^0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]}{[Zn^{2+}]} = E^0 - 0,03 \log \frac{1}{C}$$

Avec $E^0 = E_D^0 - E_G^0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - E_{H_3O^+/H_2}^0$ or $E_{H_3O^+/H_2}^0 = 0$; $E^0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^0$

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + 0,03 \log C$$

✿ Potentiel standard d'électrode du couple du couple Zn^{2+}/Zn

C'est la fém. de cette pile quand $\pi = 1$ ($C = 1mol.L^{-1} = [Zn^{2+}]$)

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$$

✿ Comparaison des pouvoirs oxydants (ou réducteur) des couples redox :

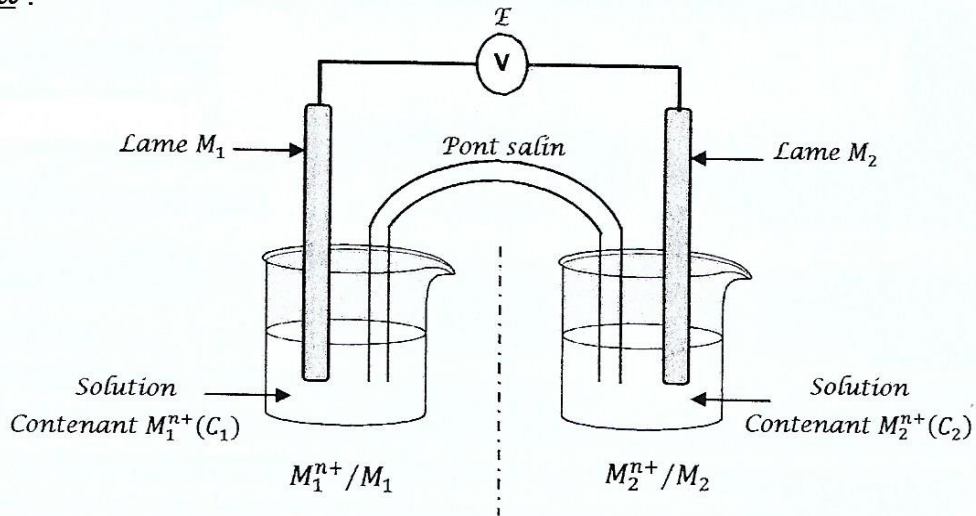
- On classe les couples redox selon leur pouvoir oxydants (ou réducteur) sur leurs valeurs de fém. normale $E_{M^{2+}/M}^0$.
- ✓ Un couple redox a un pouvoir oxydant plus fort que sa fém. normale est grande.
- ✓ Un couple redox a un pouvoir réducteur plus fort que sa fém. normale est petite



☼ En résumé:

En considère une pile formée par les couples redox: M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2

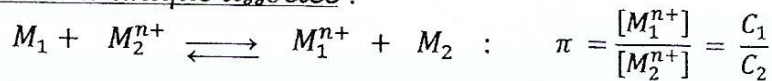
☼ Schéma:



☼ Symbole:



☼ Equation chimique associée:



☼ Fém. de la pile E:

$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} = (E_{M_2^{n+}/M_2}^0 - E_{M_1^{n+}/M_1}^0) - \frac{0,06}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$

• Si $E > 0$

- ✓ Lame M_2 : pole (+) ; Lame M_1 : pole (-)
- ✓ Le courant électrique circule de $M_2 \rightarrow M_1$
- ✓ Les électrons circulent de $M_1 \rightarrow M_2$
- ✓ La réaction possible spontanément: sens directe de l'équation chimique associée



• Si $E < 0$

- ✓ Lame M_2 : pole (-) ; Lame M_1 : pole (+)
- ✓ Le courant électrique circule de $M_1 \rightarrow M_2$
- ✓ Les électrons circulent de $M_2 \rightarrow M_1$
- ✓ La réaction possible spontanément: sens inverse de l'équation chimique associée

