

Résumé : pile de Daniell**bac info****A- Réaction spontanée :**

- Toute réaction chimique qui peut se dérouler sans apport d'énergie du milieu extérieur est appelée réaction spontanée.
- Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une "pile électrochimique".

B- Constitution et fonctionnement d'une pile :

- Une plaque d'un métal **M** plongeant dans une solution contenant des cations **Mⁿ⁺** (oxydant conjugué de **M**), constitue une **demi-pile**. La plaque est appelée **électrode**.
- Une pile électrochimique est formée par **deux demi-piles** reliées par un **pont salin**.
- Le **pont salin** permet la **fermeture du circuit** et assure le passage courant électrique par déplacement des ions qu'il contient entre les deux compartiments de chacune des demi-piles permettant l'**éléctroneutralité** des deux solutions ioniques.
- Une pile électrochimique **débite** un courant parce qu'elle est le siège d'une réaction d'**oxydoréduction**.

➤ La pile Daniell est un système chimique constituée de **deux compartiments** contenant l'un le métal **cuivre** en contact avec un **sel de cuivre (II)** et l'autre le métal **zinc** en contact avec un **sel de zinc (II)** communiquant à l'aide d'un **pont salin**.

- Symbole : $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$.
- Équation chimique associé : $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$
- Au niveau de la lame de cuivre (**cathode**) il y a une **réduction**: $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$
- Au niveau de la lame de zinc (**anode**) il y a une **oxydation**: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$
- En électrochimie, la définition de la force électromotrice f. é. m. **E** d'une pile est : $E = V_{b,D} - V_{b,G}$ en **circuit ouvert**.

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : E = E^0 - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = E^0 - 0.03 \log \pi$$

$$\text{E}^0 \text{ la f.é.m. normale (standard) de la pile ; sa valeur se déduit lorsque } \pi = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1$$

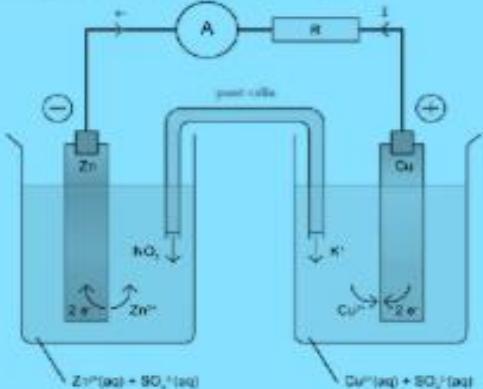
$$\text{A l'équilibre dynamique la f.é.m. } E = 0 \text{ et } \pi = K \text{ donc}$$

$$E^0 - 0.03 \log K = 0 \text{ d'où : } K = 10^{\frac{E^0}{0.03}}$$

C- Condition d'évolution spontanée :

- Parmi plusieurs piles pouvant être réalisées, nous nous intéresserons uniquement aux piles formées avec **des métaux et des solutions aqueuses de leurs sels**, comme la **pile Daniell** appelée couramment **pile de type Daniell**. Les couples redox mis en jeu dans ce type de pile sont du type **M₁ⁿ⁺ / M₁** et **M₂ⁿ⁺ / M₂** et de symbole **M₂ | M₂ⁿ⁺ || M₁ⁿ⁺ | M₁**.

- L'équation chimique associée s'écrit : $M_1 + M_2^{n+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_2$



Représentation schématique de la pile Daniell formée par les couples Cu^{2+} / Cu et Zn^{2+} / Zn .

☞ On peut prévoir le sens d'évolution spontanée en se basant sur le signe de la f.e.m. E ou la valeur de la fonction de concentration π et sa comparaison avec la constante d'équilibre K :

∅ Si $E > 0 \Leftrightarrow V_{bD} > V_{bG} \Rightarrow$ le système évolue spontanément dans le **sens direct** de l'équation associée $\pi < K$ et doit augmenter pour atteindre la valeur de K à l'équilibre chimique.

∅ Si $E < 0 \Leftrightarrow V_{bD} < V_{bG} \Rightarrow$ le système évolue spontanément dans le **sens inverse** de l'équation associée $\pi > K$ et doit augmenter pour atteindre la valeur de K à l'équilibre chimique.

∅ Si $E = 0 \Leftrightarrow V_{bD} = V_{bG} \Rightarrow$ le système **n'évolue plus** $\Rightarrow \pi = K$ c'est l'**équilibre chimique**.

☞ Pour comparer le pouvoir réducteur et le pouvoir oxydant des deux couples mis en jeu, on se base sur le signe de E^0 ou de la valeur de K à l'équilibre chimique $E = 0$ et $\pi = K$ or

$$E = E^0 - \frac{0.06}{n} \log K = 0 \Leftrightarrow K = 10^{\frac{nE^0}{0.06}}$$

∅ Si $E^0 > 0$ donc $\frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]} > 1$, alors M_1^{n+} est un **oxydant plus fort** que M_2^{n+} et M_2 est un **réducteur plus fort** que M_1 .

∅ Si $E^0 < 0$ donc $K = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]} < 1$, alors M_2^{n+} est un **oxydant plus fort** que M_1^{n+} et M_1 est un **réducteur plus fort** que M_2 .

⌚ D- choix d'une référence pour les couples redox :

∅ L'**électrode normale à hydrogène E.N.H** est une demi-pile constituée du couple H_3O^+ / H_2 telle que la **pression** du gaz H_2 est égale à **1 atmosphère** et la concentration des ions hydronium est égale à **1.M**

∅ Le potentiel d'**électrode standard** d'un couple M^{n+}/M symbolisé par $E_{(M^{n+}/M)}^0$ est, par définition, la f.e.m. de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène (**E.N.H.**) placée à gauche et la demi-pile constituée par le couple M^{n+}/M placée à droite lorsque la concentration molaire des ions $[M^{n+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

∅ Pour un couple redox M^{n+}/M , la f.e.m. standard E^0 de la pile qu'il constitue avec l'électrode **normale à hydrogène (placée à gauche)** est positive si l'oxydant M^{n+} est plus fort que l'ion H_3O^+ .

∅ Plus le potentiel standard $E_{(M^{n+}/M)}^0$ d'un couple redox M^{n+}/M est élevé plus le pouvoir oxydant de sa forme oxydée est grand.

