

### 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 **M<sup>n+</sup>** (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'**électroneutralité** 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 :  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ .

☞ Equation chimique associé :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

☞ Au niveau de la lame de cuivre (**cathode**) il y a une **réduction**:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

☞ Au niveau de la lame de zinc (**anode**) il y a une **oxydation**:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

☞ 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**.

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

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

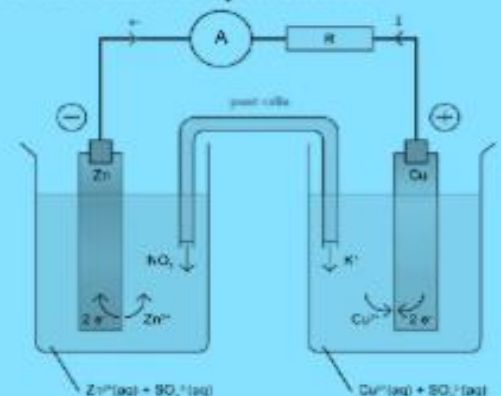
☞ A l'équilibre dynamique la f.é.m.  $E = 0$  et  $\pi = K$  donc

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

### 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 **M<sub>1</sub><sup>n+</sup> / M<sub>1</sub>** et **M<sub>2</sub><sup>n+</sup> / M<sub>2</sub>** et de symbole **M<sub>2</sub> | M<sub>2</sub><sup>n+</sup> || M<sub>1</sub><sup>n+</sup> | M<sub>1</sub>**.

☞ L'équation chimique associée s'écrit :  $\text{M}_1 + \text{M}_2^{n+} \rightleftharpoons \text{M}_1^{n+} + \text{M}_2$



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

☞ On peut prévoir le sens d'évolution spontanée en se basant sur le signe de la **f.é.m.**  $E$  ou la valeur de la fonction de concentration  $\pi$  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  $K = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]} > 1$ , 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  $E^0_{(M^{n+}/M)}$  est, par définition, la f.é.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.é.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  $E^0_{(M^{n+}/M)}$  d'un couple redox  $M^{n+}/M$  est élevé plus le pouvoir oxydant de sa forme oxydée est grand.

