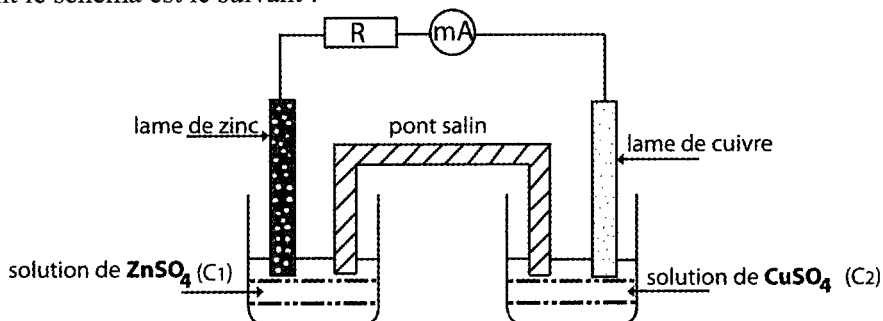


Les piles

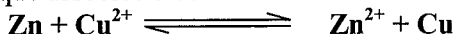
❖ La pile Daniell:

- Tout dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une **pile électrochimique**
- Une demi-pile est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).
- La pile Daniell fait intervenir les couples redox $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ dont le schéma est le suivant :



Cette pile est symbolisée par : $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (\text{C}_1) || \text{Cu}^{2+} (\text{C}_2) | \text{Cu}$.

L'équation chimique associée s'écrit :

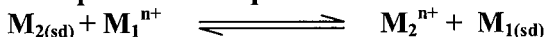


- La force électromotrice de la pile Daniell est $E = E_{\text{bd}} - E_{\text{bG}}$

➤ Pile de type Daniell

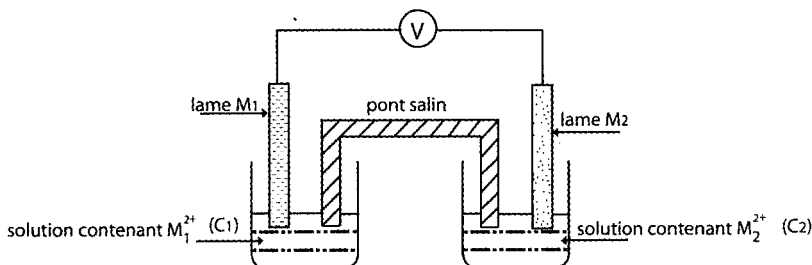
- $\text{M}_2 / \text{M}_2^{n+} (\text{C}_1) || \text{M}_1^{n+} (\text{C}_2) / \text{M}_1$.

• L'équation chimique associée est



- La force électromotrice de la pile $E = E_{\text{bM1}} - E_{\text{bG}}$

❖ Variations de la f.e.m d'une pile avec les concentrations:



- Le symbole de cette pile est : $\text{M}_1^{2+} (\text{C}_1) | \text{M}_1 || \text{M}_2^{2+} (\text{C}_2) | \text{M}_2$.

- L'équation chimique associée s'écrit : $M_1 + M_2^{2+} \rightleftharpoons M_1^{2+} + M_2$
- La f.e.m. E est définie comme étant la d.d.p. entre la borne de droite et la borne de gauche :

$$E = V_{\text{borne droite}} - V_{\text{borne gauche}} \text{ (en circuit ouvert)}$$

* Si la borne de droite est le pôle (+) : $E > 0$.

* Si la borne de droite est le pôle (-) : $E < 0$.

L'expression de la fem E est donnée par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log \frac{[M_1^{2+}]}{[M_2^{2+}]} = E^\circ - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$$

E° : f.e.m. normale (ou standard) (f.e.m. lorsque $\Pi = 1$ c.à.d. $[M_1^{2+}] = [M_2^{2+}]$)

n : nombre d'électrons mis en jeu.

Lorsque la pile est utilisée (ne débite plus de courant), on atteint l'équilibre dynamique :

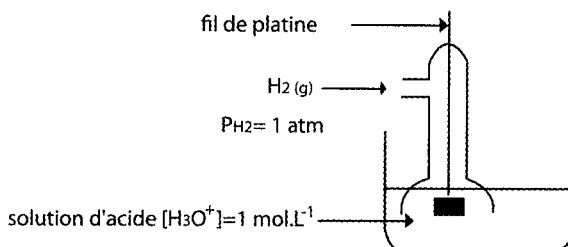
$$K = 10^{\frac{n \cdot E^\circ}{0,06}}$$

$$\Pi = K \text{ et } E = 0 ; \text{ d'où : } 0 = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log K \Rightarrow \frac{0,06}{n} \log K = E^\circ \Rightarrow \log K =$$

$$\frac{n \cdot E^\circ}{0,06} \text{ soit}$$

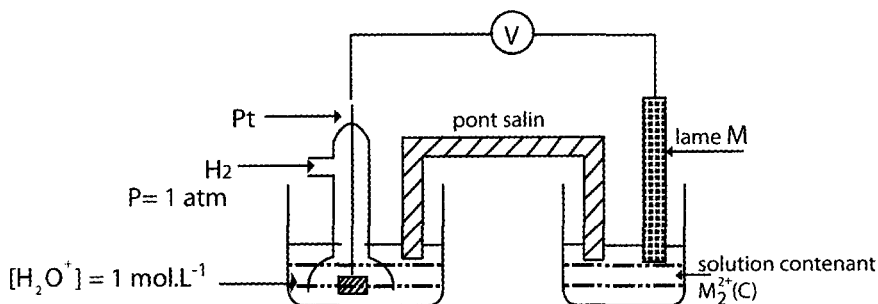
❖ Comparaison des pouvoirs oxydants des couples rédox :

- L'électrode normale à hydrogène (ENH).



➤ Potentiel normal d'électrode d'un couple rédox :

Pour déterminer le potentiel normal d'électrode d'un couple M^{2+} / M , on réalise la pile suivante :



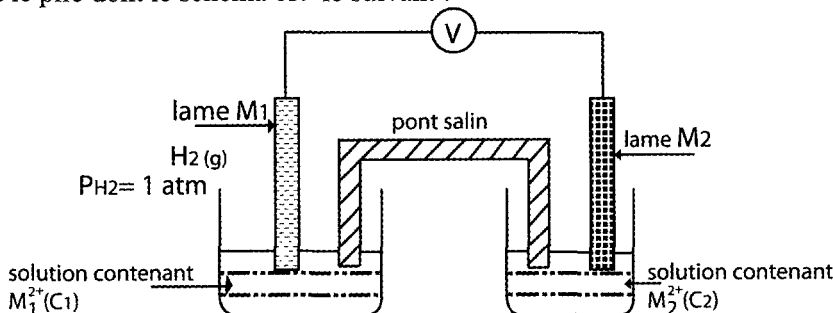
Pile permettant de mesurer le potentiel normal d'électrode $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$

➤ **Comparaison des pouvoirs oxydants (ou réducteurs) des couples redox :**

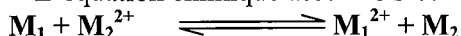
- Plus $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$ est grand, plus les cations M^{2+} sont oxydants.
- Plus $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$ est faible, plus le métal M est réducteur.
- Pour deux couples redox $\text{M}_1^{2+} / \text{M}_1$ et $\text{M}_2^{2+} / \text{M}_2$, celui qui a le potentiel d'électrode normal le plus grand renferme l'oxydant le plus fort (donc le réducteur le plus faible).

❖ **Détermination de la f.e.m d'une pile et sens d'évolution:**

Soit la pile dont le schéma est le suivant :



- Le symbole correspondant est : $\text{M}_1 | \text{M}_1^{2+} (\text{C}_1) || \text{M}_2^{2+} (\text{C}_2) | \text{M}_2$.
- L'équation chimique associée s'écrit :



$$\bullet E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[\text{M}_1^{2+}]}{[\text{M}_2^{2+}]}$$

$$= (E^\circ_{(\text{M}_2^{2+}/\text{M}_2)} - E^\circ_{(\text{M}_1^{2+}/\text{M}_1)}) - 0,03 \log \frac{C_1}{C_2}$$

1^{er} cas $E > 0$ $M_2 \rightarrow$ pôle (+). $M_1 \rightarrow$ pôle (-).Le courant circule de $M_2 \rightarrow M_1$.Les électrons circulent de $M_1 \rightarrow M_2$.

La réaction possible spontanément est la réaction directe.

2^{ème} cas $E < 0$ $M_2 \rightarrow$ pôle (-). $M_1 \rightarrow$ pôle (+).Le courant circule de $M_1 \rightarrow M_2$.Les électrons circulent de $M_2 \rightarrow M_1$.

La réaction possible spontanément est la réaction inverse.