

## CHAPITRE II: REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

**1. Notion d'oxydation et de réduction**

Dans les réactions d'oxydo - réduction, il y a échange d'électron entre espèces chimiques :

Un oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

**Ox + né  $\rightleftharpoons$  red ( le système (Ox/red) est le couple redox.**

**2. Degré d'oxydation (nombre d'oxydation NO)**

C'est la charge fictive portée par un élément dans un composé chimique. Le degré d'oxydation est lié à l'électronégativité d'un élément, c'est à dire à la tendance de cet élément à attirer vers lui les e<sup>-</sup> de la liaison chimique.

❖ Calcul du nombre d'oxydation

Cas particulier :

1) le nombre d'oxydation des éléments dans un composé simple est nul.

Exemple : H<sub>2</sub> : N.O (H) = 0 , O<sub>2</sub>: N.O (O) = 0, N<sub>2</sub>: N.O (N) = 0 .....

2) la somme des N.O d'un composé chimique est égale à la charge portée par ce composé ;

Exemple : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> :  $\Sigma$  N.O = -2 = N.O (S) + 4 N.O (O).

3) le nombre d'oxydation de O est égale à -2 sauf :

dans O<sub>2</sub> : N.O (O)= 0

dans OF<sub>2</sub> : N.O (O) = +1

dans les peroxydes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) N.O (O) = -1

4) Le N.O de H est égale à +1 sauf dans H<sub>2</sub> : N.O (H) = 0

MH : N.O (H) = -1

MH: Hydrures, M : Li, Na, K, Cs...

Exemple: Calcul du N. O dans les composés :

H<sub>2</sub>O: N.O (O) = -2, N.O (H) = +1

NO<sub>2</sub> : N.O (O) = - 2 soit x le N.O de N alors : x - 4 = 0 ⇒ x = 4 = N.O (N) = +4.

NaCl : N.O (Na) = +1, N.O (Cl) = -1

KH : N.O (H) = -1, N.O (K) = +1.

Cu : N.O (Cu) = 0, Cu<sup>2+</sup> : N.O(Cu) = +2, Fe<sup>3+</sup> : N.O (Fe) = +3

### 3. Potentiels d'oxydo - réduction- Equation de Nernst

#### 3.1 Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E<sup>0</sup>, E<sup>0</sup> est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (P = 1atm, T = 25°C) Notation : E<sup>0</sup>( Ox/red).

Par convention: E<sup>0</sup> (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) = 0 V.

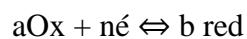
Toutes les valeurs de E<sup>0</sup> sont alors repérées par rapport à E<sup>0</sup> (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>).

Exemple :

E<sup>0</sup> (Fe<sup>2+</sup>/Fe) = - 0,44 V, E<sup>0</sup> (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>) = 1,51 V, E<sup>0</sup> (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0.77 V.

#### 3.2 Equation de Nersnt :

Soit la réaction :



Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E<sup>0</sup> mais aussi des concentrations en solution selon la relation de Nernst :

$$E_{(Ox/Red)} = E_{(Ox/Red)}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \text{Log}\left(\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}\right)$$

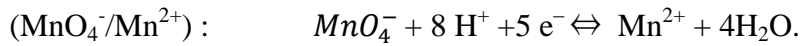
n : nombre d'électrons mis en jeu

Exemples : (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) : Fe<sup>3+</sup> + 1 e<sup>-</sup> ⇌ Fe<sup>2+</sup>

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + \frac{0.059}{1} \text{Log}\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$



$$E_{(I_2/I^-)} = E_{(I_2/I^-)}^\circ + \frac{0.059}{2} \text{Log}\left(\frac{[I_2]}{[I^-]}\right)$$



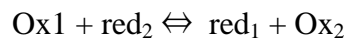
$$E_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} = E_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}^\circ + \frac{0.059}{5} \text{Log}\left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}\right)$$

$$E_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} = E^\circ + 0,06 / 5 \log ([MnO_4^-] \times [H^+]^8) / [Mn^{2+}]$$

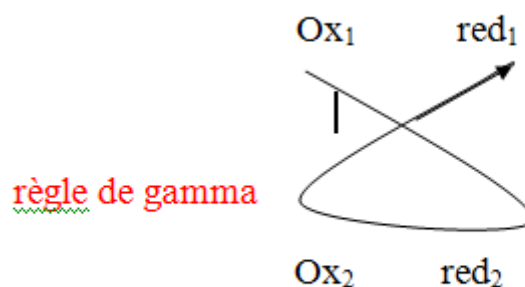
#### 4. Réaction d'oxydo-réduction

##### 4.1 Définition :

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant Ox<sub>1</sub> (Ox<sub>1</sub>/red<sub>1</sub>) et un réducteur red<sub>2</sub> (Ox<sub>2</sub>/red<sub>2</sub>) :



Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que  $E^\circ (Ox_1/red_1) > E^\circ (Ox_2/red_2)$  (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



##### 4.2 Écriture des réactions d'oxydo-réduction

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction s'appuient sur :

- La conservation des électrons

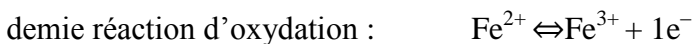
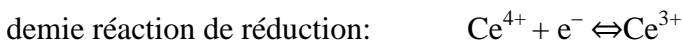
- La conservation des atomes
  - La neutralité électrique des solutions.
- 1) Reconnaître les éléments dont le DO varie au cours de la réaction, indiquer le DO initial, le DO final; évaluer la variation en tenant compte du nombre d'atomes oxydés ou réduits. Placer les coefficients convenables exprimant que ces variations se compensent.
  - 2) La somme des charges doit être la même dans les deux membres de l'équation réactionnelle. A cet effet ajouter en milieu acide des ions H<sup>+</sup>, en milieu basique des ions OH<sup>-</sup>, du coté déficitaire pour établir l'égalité des charges.
  - 3) Respecter la conservation des hydrogènes en ajoutant le nombre nécessaire de H<sub>2</sub>O.
  - 4) Enfin vérifier la conservation des atomes d'oxygène.

### 4.3 Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples rédox (Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>) et (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>):

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ , donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :



Question : La réaction est-elle totale?

On calcul le rapport  $K_Q$  en fin de réaction

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Les équations de Nernst pour les deux couples redox :

Pour (Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>) :  $E_1 = E^\circ_1 + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$

Pour (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) :  $E_2 = E^\circ_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \Delta E^\circ + 0,06 \log \frac{([\text{Ce}^{4+}] \times [\text{Fe}^{2+}])}{([\text{Ce}^{3+}] \times [\text{Fe}^{3+}])}$$

lorsque la réaction est achevée,  $\Delta E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2 \Rightarrow \Delta E^\circ = 0,06 \log K_{\text{eq}} \Rightarrow$

$$K_{\text{eq}} = 10^{\Delta E^\circ / 0,06} = 1,47 \cdot 10^{11} \text{ est très grande donc la réaction est totale dans le sens (1)}$$

La mesure de  $\Delta E^\circ$  constitue un bon moyen de calculer la constante d'équilibre de la réaction

#### **4.4 Dosage d'oxydo-réduction**

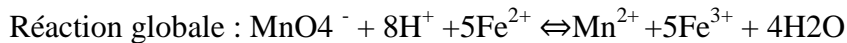
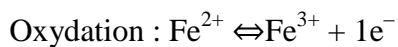
Les réactions d'oxydo-réduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages.

L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur. A l'équivalence on a la relation :  $N_{ox}V_{ox} = N_{red}V_{red}$

Normalité : la concentration des solutions d'oxydants ou de réducteurs est exprimée en normalité. Une solution normale d'un oxydant ou d'un réducteur contient par litre la quantité correspondant à la mise en jeu d'une mole d'électrons dans la réaction d'oxydoréduction à laquelle il doit participer.

Exemple: Dosage d'une solution de  $MnO_4^-$  par une solution d'ions ferreux en milieu acide.

Réactions du dosage :



Remarque: On a besoin de  $H_2SO_4$  car  $MnO_4^-$  est un oxydant en milieu acide.

Point d'équivalence: la 1<sup>ère</sup> goutte de  $MnO_4^-$  qui donne la coloration violette.

$$N_{ox}V_{ox} = N_{red}V_{red} \Rightarrow 5C_{ox}V_{ox} = C_{red}V_{red}$$

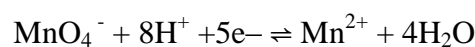
$C_{red} = 5C_{ox}V_{ox}/V_{red}$ ,  $V_{red}$  : volume versé au point d'équivalence.

### **5-Différents paramètres influençant le potentiel redox d'un système**

#### **1-Influence du pH sur le potentiel d'un système:**

Dans le cas où les ions  $H^+$  participent à la réaction rédox le potentiel est affecté par la concentration des ions  $H^+$ .

Soit la réaction



$$E = E^\circ + (0.06/5) \text{ Log } ([H^+] \times [MnO_4^-]) / ([Mn^{2+}])$$

$$E = E^\circ - (8/5)0.06\text{pH} + (0.06/5)\log[\text{MnO}_4^-] / ([\text{Mn}^{2+}])$$

On pose  $E_0 = E^\circ - (8/5)0.06\text{pH}$  que nous appellerons potentiel **d'équiactivité ou d'isoactivité**

$$E = E_0 + (0.06/5) \text{Log} [\text{MnO}_4^-] / ([\text{Mn}^{2+}])$$

On voit que si E est supérieur à  $E_0$ ,  $[\text{MnO}_4^-]$  est supérieur à  $([\text{Mn}^{2+}])$  et inversement

$$E = 1.51 + 0,096 \text{pH} + 0,012 \log[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]$$

$E_0$ : potentiel standard apparent =  $1,51 + 0,096 \text{pH}$

$E_0 = f(\text{pH})$  une **droite**

- pente = 0,096

à **pH = 0** :  $E_0 = E^\circ = 1,51 \text{ V}$

à **pH = 7** :  $E_{0\text{pH}=7} = 1,51 + 0,096 \times 7 = 0,84 \text{ V}$

**-Variation du pouvoir oxydant en fonction du pH.**

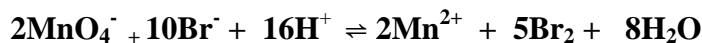
Considérons les 2 couples suivants :

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  :  $E_0 = 1,51\text{V}$  à  $\text{pH} = 0$

$\text{Br}_2/\text{Br}^-$ :  $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$  :  $E = 1,09 \text{ V}$



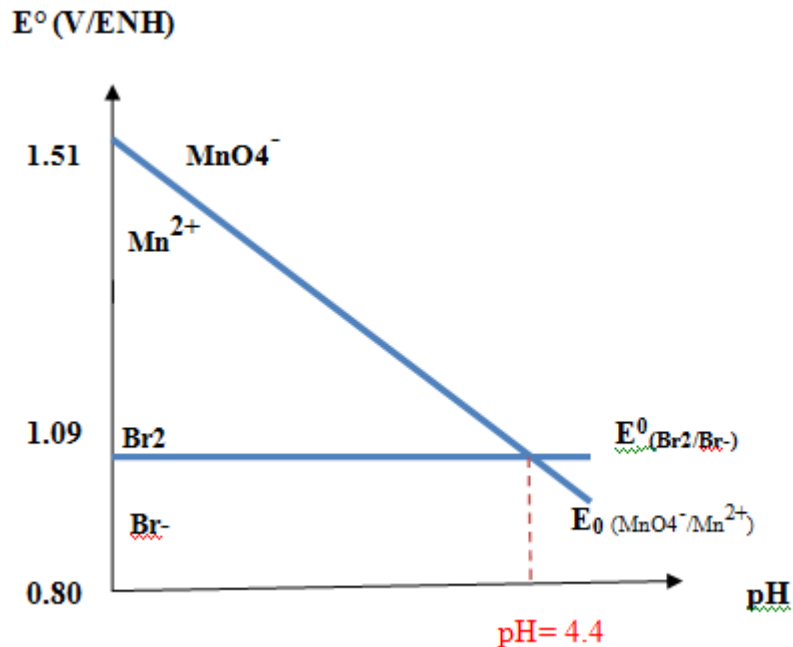
à **pH = 0** :  $\text{MnO}_4^-$  est capable d'oxyder  $\text{Br}^-$  suivant la réaction :



• La réaction est impossible à  $\text{pH} = 7$   $E_{0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = 0,84\text{V}$

## 2. Influence de la précipitation

On a vu que la relation de Nernst, en solution aqueuse faisait intervenir les concentrations des constituants.



Si des réactions de complexations ou de précipitations ont lieu, la concentration d'un oxydant ou d'un réducteur varie. donc la concentration en solution aqueuse influence le potentiel redox.

Nous allons étudier l'influence de la précipitation à travers un exemple.

Soit le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  de potentiel standard  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.8\text{V/ENH}$ .

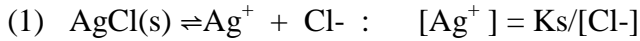
La demi-équation est :  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06 \log[\text{Ag}^+]$$

En présence d'ions chlorure, les ions argent forment un précipité très peu soluble

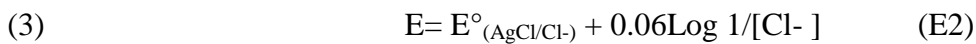
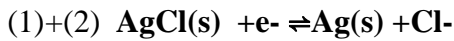
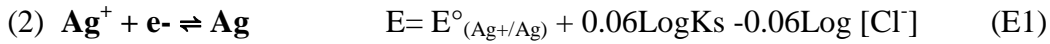
Selon:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$

de produit de solubilité:  $K_s = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$  à 25°C.



$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06 \text{Log}[\text{Ag}^+]$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06 \text{Log} K_s / [\text{Cl}^-]$$



Par identification de (E1) et (E2) :

$$E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06 \text{Log} K_s = 0.8 + 0.06 \text{Log} 10^{-10} = 0.2 \text{V/ENH}$$

Finalement, le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  a été substitué par le couple  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ .

La diminution du potentiel standard traduit la diminution de la force oxydante de l'argent .

**De manière générale , la précipitation de l'oxydant du couple diminue le potentiel standard , alors que la précipitation du réducteur l'augmente.**

### 3. Influence de la complexation

On retrouve la même tendance que pour la précipitation .Si des espèces complexent avec l'oxydant , le nouveau couple aura son potentiel standard abaissé. Par contre, si l'on complexe le réducteur , on augmente le potentiel du nouveau couple.

Par exemple , les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent former des complexes avec les ligands cyanures  $\text{CN}^-$  en solution aqueuse.

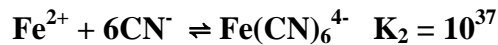
Si on part d'une solution équimolaire , le potentiel du couple vaut:

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ + 0.06 \text{Log} [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 0.77 \text{V /ENH}$$

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0.77 \text{V /ENH}$$

Si on ajoute un excès d'ions  $\text{CN}^-$ , les réaction de complexation suivantes ont lieu:





$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{CN}^-]^6 K_1 \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / [\text{CN}^-]^6 K_2$$

La valeur du potentiel devient donc :

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.06 \text{ Log} \left( \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cdot K_2}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \cdot K_1} \right)$$

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.06 \text{ Log} K_2 / K_1 + 0.06 \text{ Log} \left( \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right)$$

$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.06 \text{ Log} K_2 / K_1$  : potentiel standard apparent du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et le potentiel standard du couple  $([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])$

$$E_{0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0.41\text{V/ENH}$$

**Le pouvoir oxydant du couple diminue avec la complexation par les ions  $\text{CN}^-$**

## 6- Piles électrochimiques

Réalisons le montage d'une pile Daniell. Lorsqu'on ferme le circuit, on constate qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc.

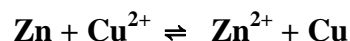
Il est possible de mesurer une tension  $U = 1,1 \text{ V}$ .

La plaque de cuivre constitue la borne (+). Les électrons arrivent donc sur cette plaque et se combinent aux ions en solution :



La plaque de zinc constitue la borne (-). Les électrons partent de cette plaque, il proviennent de la réaction :  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$  (oxydation).

Il y a donc un transfert d'électrons du zinc métallique vers les ions cuivre (II) :



## 1. Définition et conventions

### Demi-pile et électrode

Une **demi-pile** est l'ensemble constituée par deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et un conducteur ionique( électrolyte) en contact avec un conducteur électronique (métal ou semi-conducteur) . Le conducteur électronique peut être l'une des espèces Ox ou Red considéré.

### Exemples :

- lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ )
- Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ )
- lame de platine plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle barbote du dihydrogène ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ )

On appelle **électrode** le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur. Par extension certaines demi piles sont appelées électrodes.

Une électrode siège d'une oxydation est une **anode**. (oxydation à l'**anode**)

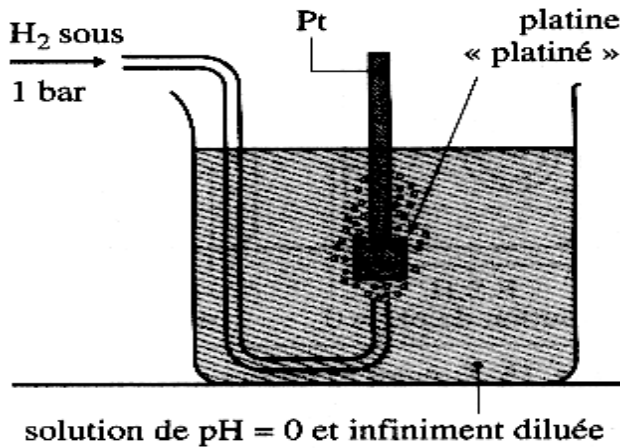
Une électrode siège d'une réduction est une **cathode**.(réduction à la **cathode**)

## 2. Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

Seules des différences de potentiel (d.d.p.) sont mesurables. Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence.

L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène (E.N.H.) qui met en jeu le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  dans les conditions standards.

L'E.N.H. est constituée d'un fil de platine platiné (recouvert de platine pulvérulent) plongeant dans une solution de  $\text{pH} = 0$  mais se comportant comme une solution infiniment diluée, et dans laquelle barbote dihydrogène gazeux, à la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$



L'E.N.H. est représentée par la demi-pile :  $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}_3\text{O}^+ \parallel$

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox, aussi appelé **potentiel d'électrode** ou **potentiel rédox** est égal à la f.e.m. d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'E.N.H.

Le potentiel rédox ainsi défini est relatif puisqu'il est relié à l'E.N.H. C'est une **grandeur algébrique**.  $E_{(\text{Ox}/\text{Red})}$  représente le **potentiel du couple Ox/Red**. Si les constituants de la demi-pile sont dans leur état standard la f.e.m. est le potentiel rédox standard du couple Ox/Red noté  $E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})}$ .

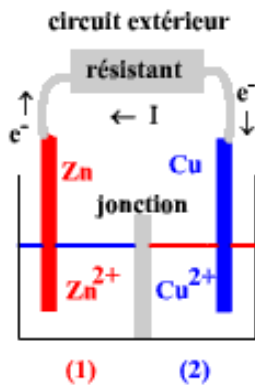
Exemples :

$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V à } 25^\circ\text{C} \quad , \quad E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

Les principales valeurs des  $E^\circ$  sont tabulées à  $25^\circ\text{C}$ .

De cette définition il résulte que :  $E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$

### 3. Etude expérimentale d'une pile : la pile Daniell



c'est une oxydation donc Zn est l'anode  
il apparait un excès d'électrons, Zn est le pôle négatif



c'est une réduction, Cu est donc la cathode  
il apparait un déficit d'électrons, Cu est le pôle positif

Réalisons le montage d'une pile Daniell. Lorsqu'on ferme le circuit, on constate qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc.

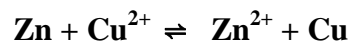
Il est possible de mesurer une tension  $U = 1,1 \text{ V}$ .

La plaque de cuivre constitue la borne (+). Les électrons arrivent donc sur cette plaque et se combinent aux ions en solution :



La plaque de zinc constitue la borne (-). Les électrons partent de cette plaque, ils proviennent de la réaction :  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- (\text{oxydation}).$

Il y a donc un transfert d'électrons du zinc métallique vers les ions cuivre (II) :



Une pile est constituée par l'association de 2 *demi-piles* (appelées également *cellules* ou *éléments*), séparées et reliées entre elles par un *pont conducteur* (appelé aussi *pont salin* ou *pont ionique*) ou une *membrane perméable à certains ions* (paroi poreuse).

Ce pont permet la circulation d'un courant électrique par déplacement de charges.

Les charges sont recueillies par deux électrodes plongeant dans chaque cellule : l'une est l'**anode** l'autre est la **cathode**

Le courant électrique est dû à une *migration d'ions en solution* entre les deux demi-piles et un *déplacement d'électrons dans les fils* (il n'y a jamais d'électrons libres dans la solution).

Chaque demi-pile contient les *formes oxydée et réduite d'un couple rédox* (d'autres espèces inertes vis à vis de Ox et Red peuvent bien sûr être présentes).

Ce montage permet donc de récupérer les électrons mis en jeu dans une transformation électrochimique et les faire circuler à travers un circuit externe.

Il s'ensuit l'apparition d'un courant électrique qui permet d'alimenter un appareil électrique symbolisé dans le circuit par la résistance R

Une telle cellule est appelée "cellule galvanique" (ou pile dans un contexte plus technologique). Elle joue le rôle de générateur.

Dans le cas où il s'agit du même couple rédox dans chaque demi-pile, la pile est appelée « *pile de concentration* ».

**-Symbole normalisé d'une pile :**  $(-) \text{Red}_1/\text{Ox}_1//\text{Ox}_2/\text{Red}_2 (+)$

Une simple barre indique l'existence d'une jonction solide/liquide et une double barre représente la séparation entre les deux compartiment (dans notre cas le pont salin).

Par convention, le pôle négatif de la pile est toujours situé à gauche de l'écriture

Exemple : pile daniell  $(-) \text{Zn}/\text{Zn}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (+)$

Pile cuivre/argent  $(-) \text{Cu}/\text{Cu}^{2+}//\text{Ag}^+/\text{Ag} (+)$

#### 4. Interprétation thermodynamique de la fem d'une pile.

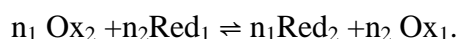
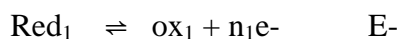
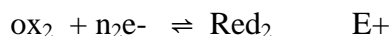
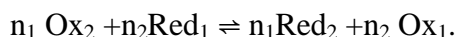
**Définition de la fem (Selon Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).**

La fem d'une pile électrochimique est posée conventionnellement:

$$\text{f.e.m.} = E_+ - E_- \quad \text{lorsque la pile ne débite aucun courant.}$$

Considérons la pile  $(-) \text{Red}_1 / \text{Ox}_1 // \text{Ox}_2, \text{red}_2 / (+)$ .

Sachant que la variation d'enthalpie libre d'une réaction d'oxydo réduction est en relation aux potentiels d'équilibre des deux couples (Ox<sub>1</sub>/red<sub>1</sub>) et (Ox<sub>2</sub>/Red<sub>2</sub>)



$$\Delta G_r = -n_1 \cdot n_2 \cdot F(E_+ - E_-)$$

La réaction chimique caractérisant la pile doit être thermodynamiquement favorable

( $\Delta G_r < 0$ ), donc ( $E_{\text{réduction}} - E_{\text{oxydation}} < 0$ )

On détermine la f.e.m. d'une pile en mesurant la différence de potentiel (d.d.p.) entre les deux électrodes à l'aide d'un voltmètre; cette d.d.p. correspond à la différence entre les deux potentiels d'électrodes : ( La force électromotrice (f.e.m.) est la valeur maximale de cette d.d.p., et correspond à un courant nul (avant que la pile ne débite)..

Quand on atteint l' état d'équilibre la réaction chimique s'achève La pile ne débite plus. On a alors  $\Delta G_r = 0$  et par conséquent:  $E(+) = E(-)$

Dans une pile électrochimique, il y a transformation d'énergie chimique en énergie électrique.

Exemples de piles usuelles :

Appellation	Type	Anode/cathode	f.e.m.
courante			
pile saline	Leclanché	Zn/MnO <sub>2</sub>	1,5 V
Piles alcalines	au mercure	Zn/HgO	1,35
Piles alcalines	à l'argent	Zn/Ag <sub>2</sub> O	1,6

