

# III

## Oxydants et réducteurs - réactions d'oxydo-réduction

*"Le langage de l'expérience est plus  
autoritaire que n'importe quel  
raisonnement : les faits peuvent détruire  
notre ratiocination - et non l'inverse."  
ALESSANDRO VOLTA (1745-1827)  
physicien et chimiste italien, inventeur de la  
première pile appelée « pile voltaïque »*

### PLAN DU CHAPITRE

<b>I</b>	<b>Couples et réaction rédox</b>	<b>3</b>
I.1	Expérience	3
I.2	Généralisation : notion de couples rédox - 1/2 équations rédox	3
I.3	Les nombres d'oxydation n.o.	4
	a - Définition et règle de calcul	4
	b - Lien avec l'oxydoréduction	5
	c - Utilité : équilibrage des équations rédox	5
	d - Cas particulier : les couples de l'eau solvant	6
<b>II</b>	<b>Cellules électrochimiques galvaniques : les piles</b>	<b>7</b>
II.1	Réalisation expérimentale d'une réaction rédox - cellule galvanique associée	7
	a - 1/2 cellule électrochimique - potentiel d'électrode	7
	b - Cellule électrochimique galvanique ou pile	8
	c - Ecriture conventionnelle	9
	d - f.e.m. ou tension à vide de la pile	10
II.2	La loi de Nernst	10
	a - Expression du potentiel d'électrode : loi de Nernst	10
	b - Retour sur les couples de l'eau	12
	c - Electrodes de référence : fictive ESH et pratique ECS	12

II.3	Exemple élémentaire : f.e.m. de la pile Daniell . . . . .	13
<b>III</b>	<b>Aspect thermodynamique des réactions rédox - retour sur les piles . . . . .</b>	<b>15</b>
III.1	Domaine de prédominance . . . . .	15
III.2	Exploitation du diagramme de prédominance : critère d'évolution des réactions rédox . . . . .	15
	a - Règle du $\gamma$ . . . . .	15
	b - Constante d'équilibre $K^0$ - Caractère total des réactions rédox - usure d'une pile . . . . .	16
III.3	Capacité d'une pile - état d'usure d'une pile . . . . .	18
	a - Capacité d'une pile . . . . .	18
	b - Etat d'usure d'une pile . . . . .	18

---

## I Couples et réaction rédox

### I.1 Expérience

On réalise l'expérience suivante :

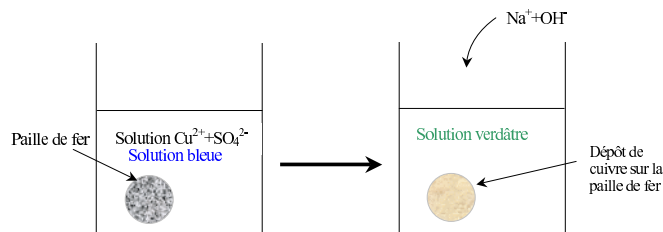


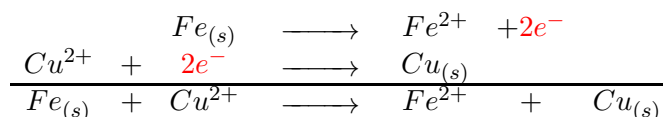
FIGURE III.1 – Oxydation du fer et réduction du cuivre

#### OBSERVATIONS :

- Disparition de la couleur bleue de la solution  $\Rightarrow$  **disparition des ions  $Cu^{2+}$**
- Apparition d'un dépôt rouge sur la paille de fer  $\Rightarrow$  **apparition de cuivre métallique**
- Apparition d'une coloration verdâtre caractéristique du précipité  $Fe(OH)_2$  si ajout de solution de soude  $\Rightarrow$  **apparition d'ions  $Fe^{2+}$**

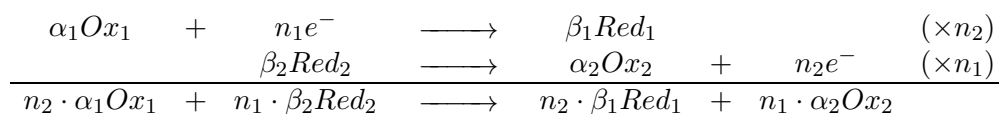
#### INTERPRÉTATION :

- Equation bilan :  $Fe_{(s)} + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu_{(s)}$ , soit Oxydation du fer et réduction des ions  $Cu^{2+}$
- Cette réaction est un simple échange de 2 électrons cédés par  $Fe$  et captés par  $Cu^{2+}$  :



### I.2 Généralisation : notion de couples rédox - 1/2 équations rédox

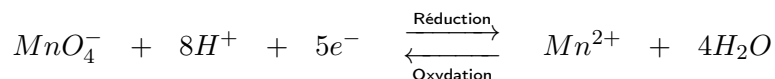
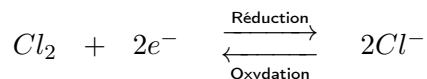
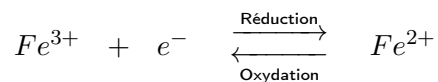
Toute réaction rédox est décomposable en **2 demi-équations** laissant apparaître les électrons échangés :



Cette décomposition fait émerger une association naturelle entre un oxydant et un réducteur liés par une demi-équation rédox  $\Rightarrow$  on parle de couple rédox et de la 1/2 équation rédox associée :



**NB :** Réduction  $\equiv$  gain d'électron(s) et oxydation  $\equiv$  perte d'électron(s)

Exemples :**I.3 Les nombres d'oxydation n.o.****a - Définition et règle de calcul****Définition I-1:** NOMBRE D'OXYDATION

Le nombre d'oxydation est un outil théorique permettant de rendre compte de l'état déficitaire ou excédentaire en électrons du nuage électronique d'un élément (par rapport à l'atome neutre) dans un atome, ou une structure ionique ou moléculaire.

2 cas de figure :

## ► Ions simples :

$n.o.$  = nombre algébrique de charge(s) de l'ion (noté en chiffre romain)=q/e

Exemples :  $n.o.(Cl^-) = -I$       $n.o.(Fe^{3+}) = III$       $n.o.(Cu^{2+}) = II$

## ► Molécules et ions complexes :

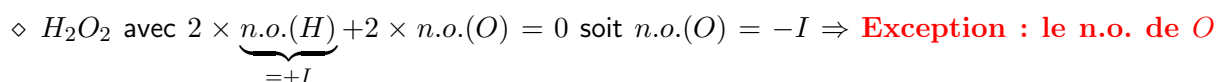
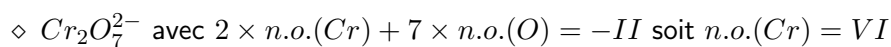
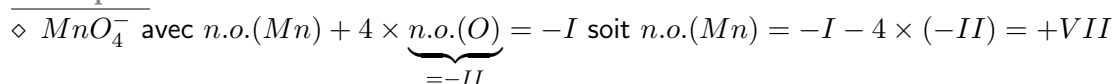
**RÈGLE THÉORIQUE** : Dans une liaison d'un édifice chimique, on posera que l'élément le plus électronégatif "prend" le doublet de liaison ; le n.o. de cet élément est alors le nombre algébrique de charge(s) de l'ion hypothétique ainsi formé.

Exemples : molécule  $H_2O$  avec  $n.o.(O) = -II$  et  $n.o.(H) = +I$

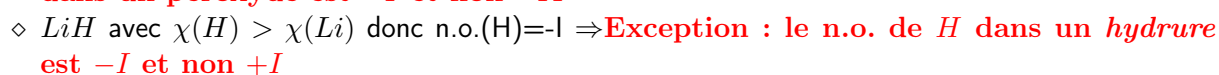
**Exception** : corps simples moléculaires  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  pour lesquels  $n.o.(elt \text{ corps simples}) = 0$

**RÈGLE PRATIQUE** : on sait que dans la majorité des édifices chimiques  $n.o.(H) = +I$  et  $n.o.(O) = -II$ , donc si  $q$  est la charge de cet édifice chimique, alors on retiendra la règle de calcul suivante :

$$\sum n.o. = \frac{q}{e}$$

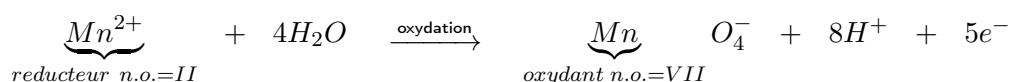
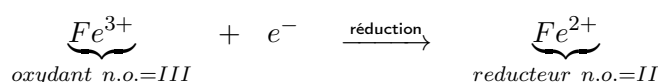
Exemples :

dans un peroxyde est  $-I$  et non  $-II$

**b - Lien avec l'oxydoréduction**

QUESTION : Comment mettre à profit la notion de n.o. dans les 1/2 équations rédox ?

Reprenons deux des 1/2 équations rédox citées plus haut et observons l'évolution des n.o. des éléments impliqués dans les couples :



A RETENIR :

**Propriété I-1: 1/2 ÉQUATION ET NOMBRE D'OXYDATION**

Dans la réaction 1/2 équation rédox d'un couple :

- le n.o. de l'élément impliqué dans l'oxydant est toujours plus élevé que le n.o. de l'élément impliqué dans le réducteur ;
- l'élément impliqué dans l'oxydant qui capte des électrons est dit "réduit"  $\Rightarrow$  son n.o. diminue ;
- l'élément dans le réducteur qui cède des électrons est dit "oxydé"  $\Rightarrow$  donc son n.o. augmente ;
- la variation du nombre d'oxydation d'un élément correspond au nombre d'électron(s) qu'il échange lors de la réaction.

**c - Utilité : équilibrage des équations rédox**

Le concept des n.o. peut être mis à profit pour équilibrer facilement les  $\frac{1}{2}$  équations rédox et former les équations rédox par CL des  $\frac{1}{2}$  équations.

A RETENIR :

La marche à suivre est la suivante :

1. On pose les 1/2 équation rédox "incomplètes" des 2 couples impliqués.
2. Pour chaque 1/2 équation rédox : on calcule les n.o. de l'élément sous sa forme réduite (réducteur) et sa forme oxydé (oxydant).
3. On en déduit le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque  $\frac{1}{2}$  équation rédox.
4. On équilibre les charges, dans chaque  $\frac{1}{2}$  équation rédox, en ajoutant autant de  $H^+$  (si l'on travaille en milieu acide), ou de  $OH^-$  (si l'on travaille en milieu basique) que nécessaire (fournis par l'autoprotolyse du solvant).
5. On équilibre le bilan de matière en ajoutant autant de molécules d'eau que nécessaire (solvant donc abondant).
6. On forme l'équation de la réaction rédox **par combinaison linéaire** des  $\frac{1}{2}$  équations afin d'éliminer les électrons.

**Exercice de cours:** (I.3) - n° 1. *Equilibrer l'équation de la réaction d'oxydation des ions  $Fe(II)$  par le permanganate de potassium ; les couples impliqués sont  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$*

RÉPONSE :**d - Cas particulier : les couples de l'eau solvant**

Dans le précédent chapitre, nous avons vu que l'eau jouait un rôle essentiel dans les réactions acides-bases puisqu'elle pouvait tantôt endosser le rôle d'acide et sinon celui de base ; on parlait alors de caractère amphotère de l'eau.

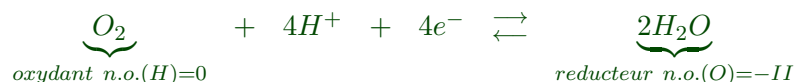
L'eau possède également des **propriétés oxydo-réductrices** et est impliquée dans deux couples rédox :

**Propriété I-2:** PROPRIÉTÉ OXYDORÉDUCTRICES DE L'EAU

- L'eau est oxydante par son élément  $H$  dans le couple  $H_2O/H_2$  pour lequel l'hydrogène de n.o.=+I peut être réduit au n.o.=0 dans  $H_2$  :



- L'eau est réductrice par son élément  $O$  dans le couple  $O_2/H_2O$  pour lequel l'oxygène de n.o.=−II peut être oxydé au n.o.=0 dans  $O_2$  :

**II Cellules électrochimiques galvaniques : les piles****II.1 Réalisation expérimentale d'une réaction rédox - cellule galvanique associée****a - 1/2 cellule électrochimique - potentiel d'électrode**

HYPOTHÈSE : cas des électrodes métalliques uniquement.

On associe au couple rédox  $Ox/red$  une 1/2 "cellule électrochimique" ou 1/2 pile :

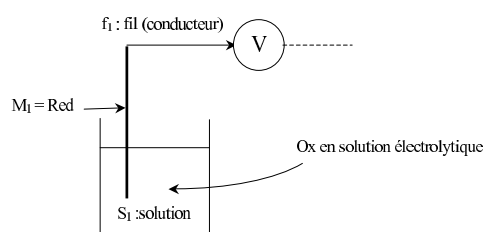


FIGURE III.2 –  $\frac{1}{2}$  cellule électrochimique : électrode|électrolyte

**Définition II-1:** 1/2 PILE

Une demi-pile est un ensemble électrochimique constitué de l'**oxydant**  $Ox$  et du **réducteur**  $Red$  d'un couple rédox, d'une **solution électrolytique** et enfin d'un conducteur nommé **électrode** plongeant dans la solution.

**A RETENIR :**

Il existe une différence de potentiel entre l'électrode et la solution liée aux interactions entre le métal de l'électrode et la solution :

$$U_G = V_{M_1} - V_{S_1} \quad \text{tension de Galvani}$$

Le potentiel d'électrode absolu est défini par :

$$E = V_{f_1} - V_{S_1} = \underbrace{V_{f_1} - V_{M_1}}_{=cte} + \underbrace{(V_{M_1} - V_{S_1})}_{\text{tension de Galvani}} \quad \text{potentiel d'électrode absolu}$$

**Remarque II-1:**

- $f$  est un fil électrique du circuit extérieur ; sa jonction avec le métal de l'électrode engendre une différence de potentiel.
- Le potentiel d'électrode est en pratique non mesurable puisque l'on n'accède pas au potentiel de solution !!!  
 $\Rightarrow$  il faudra définir une référence de potentiel !

ORIGINE DE LA TENSION DE GALVANI : la tension de Galvani s'explique par les échanges de charges qui se produisent à l'interface métal-solution ;

$\Rightarrow$  l'électrode cède des électrons aux ions de la solution  $\Rightarrow$  **apparition d'une double couche de charge donc ddp entre l'électrode et la solution**

Deux modèles existent : Double couche compacte de Helmholtz (1879) et couche diffuse de Gouy-Chapman (1913) (modèle 1D) :

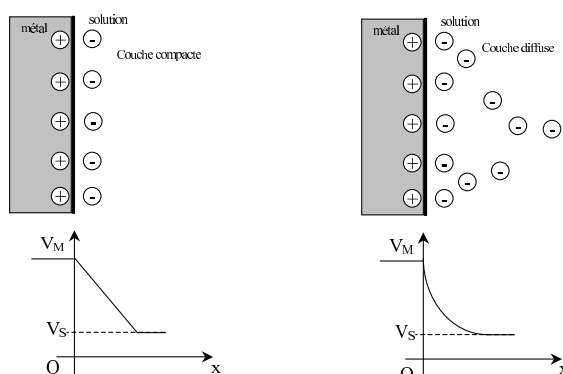


FIGURE III.3 – Modèle de couche compacte à gauche (Helmholtz) et de couche diffuse (Gouy-Chapman) à droite

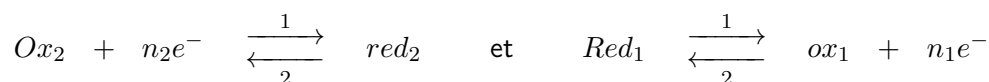
Dans le cas plus réaliste du modèle de couche diffuse 1D, le potentiel est solution de l'équation de Poisson avec  $\rho(\vec{r}) = \rho(x)$  charge volumique dans la solution :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} > 0$$

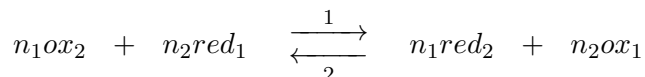
**b - Cellule électrochimique galvanique ou pile**

Supposons une réaction rédox mettant en jeu les couples  $Ox_1/red_1$  et  $Ox_2/red_2$  avec oxydation de  $Red_1$  par  $Ox_2$  ; les  $\frac{1}{2}$  équations associées sont :





soit une équation rédox complète :



IDÉE : "séparer" les deux demi-réactions rédox associées à cette réaction en deux 1/2 piles (1/2 ou cellules) qui forment alors une **cellule galvanique** ou **pile rédox** :

Les électrodes sont constituées de  $Red_1$  et  $Red_2$   
 Les solutions électrolytiques comportent  $Ox_1$  et  $Ox_2$   
 Un pont salin assure la **jonction électrolytique**  $\Rightarrow$  permet le contact électrique des deux solutions donc  $V_{S_1} \simeq V_{S_2}$

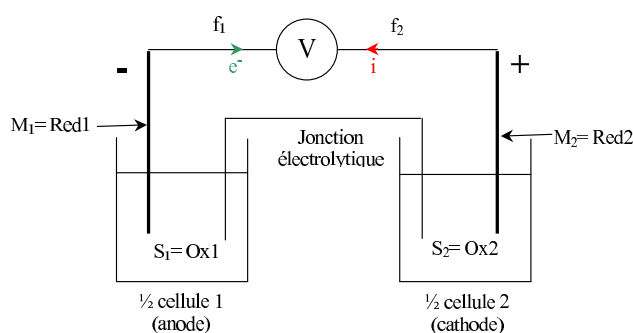


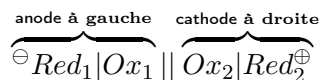
FIGURE III.4 – Cellule galvanique

### Définition II-2: PILE

Une pile est l'association de deux demi-cellules galvaniques dont les solutions électrolytiques sont électriquement reliées entre-elles par un pont salin, assurant une égalité de leur potentiel (à courant nul!).

### c - Ecriture conventionnelle

Un telle cellule galvanique se note :



### A RETENIR : (CONVENTIONS)

- **double barre** = séparation physique entre les deux 1/2 piles par jonction électrolytique
- **simple barre** = séparation entre deux phases  $\neq$ .

## d - f.e.m. ou tension à vide de la pile

**Définition II-3:** F.E.M. D'UNE CELLULE GALVANIQUE

On définit la f.e.m.  $e$  de la cellule galvanique comme la différence de potentiel à courant nul entre les deux fils reliés chacun à une électrode de la cellule galvanique :

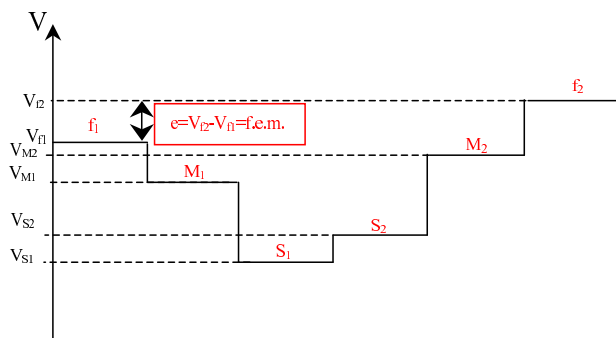


FIGURE III.5 – Force électromotrice d'une pile

A RETENIR :

$$e = V_{f2} - V_{f1} = \left[ \underbrace{V_{f2} - V_{M2} + V_{M2} - V_{S2}}_{=E_2} \right] + [V_{S2} - V_{S1}] + \left[ \underbrace{V_{S1} - V_{M1} + V_{M1} - V_{f1}}_{=-E_1} \right]$$

On considère en général la tension de jonction entre les deux solutions négligeable :  $V_{S2} - V_{S1} \simeq 0$  donc :

$$e = \Delta E = E_2 - E_1 \quad \text{f.e.m. à vide de la cellule}$$

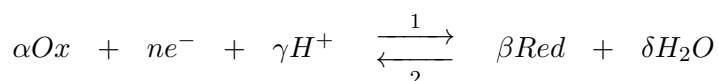
QUESTION : Quel est l'expression du potentiel  $E$  d'électrode d'une 1/2 cellule électrochimique ?

## II.2 La loi de Nernst

**NB** : la démonstration des résultats de cette partie nécessitant l'introduction de notions hors programme, ils seront purement et simplement admis.

### a - Expression du potentiel d'électrode : loi de Nernst

On cherche ici à exprimer le potentiel de l'électrode (métallique)  $E(V)$  plongée dans la solution d'électrolytique de la 1/2 cellule galvanique. On rappelle la demi-équation rédox du couple  $Ox/Red$  est :



A la température  $T$ , l'expression du **potentiel de Nernst d'un couple  $Ox/Red$  en présence éventuelle d'ions  $H^+$**  s'écrit :

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a_{ox}^\alpha \times \left( \frac{[H^+]}{C^0} \right)^\gamma}{a_{red}^\beta \times a_{H_2O}^\delta} \right)$$

avec :

- $E(Ox/Red)$  : potentiel d'électrode du couple  $Ox/Red$  en  $V$
- $E^\circ(Ox/Red)$  : potentiel standard à la température  $T$  du couple  $Ox/Red$  en  $V$  (défini plus bas)
- $R = 8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$  constante des gaz parfaits
- $n$  : nombre d'électron(s) échangé(s) dans la demi-équation rédox
- $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_a = 96485,33 \text{ C.mol}^{-1}$  : constante de Faraday
- $a_i$  : activité de l'espèce  $i$

Sauf mention contraire d'un énoncé, on considère très souvent que la température est fixée à  $T = 25^\circ C = 298 \text{ K}$  ; dans ces conditions, et en tenant compte de :

$$\frac{RT}{n\mathcal{F}} \times \ln(x) = \frac{\ln(10) \times RT}{n\mathcal{F}} \times \log_{10}(x) \stackrel{T=298 \text{ K}}{\simeq} \frac{0,06}{n} \times \log_{10} x$$

l'expression du potentiel est donné par la loi de Nernst :

**Définition II-4:** POTENTIEL DE NERNST (à 298 K)

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log_{10} \left( \frac{a_{ox}^\alpha \times \left( \frac{[H^+]}{C^0} \right)^\gamma}{a_{red}^\beta \times a_{H_2O}^\delta} \right)$$

**Définition II-5:** POTENTIEL STANDARD

Le potentiel standard  $E^\circ(Ox/Red)$ , du couple  $Ox/Red$ , est défini en posant les conditions standard i.e. :

$$\left[ \begin{array}{l} a_{Ox} = 1 \\ a_{Red} = 1 \\ pH = 0 \text{ i.e. } [H^+] = C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ([OH^-] = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}) \end{array} \right] \Rightarrow E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red)$$

**NB :** la valeur  $E^\circ(Ox/Red)$  est définie et mesurable par rapport à l'électrode standard à hydrogène "ESH" de potentiel posé comme nul arbitrairement (cf plus bas)

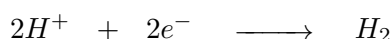
**Exercice de cours:** (II.2) - n° 2. Ecrire l'expressions du potentiel de Nernst pour chacun des couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ .

RÉPONSE :

### b - Retour sur les couples de l'eau

On rappelle que l'eau intervient dans deux couples :

- dans le couple  $H^+(H_2O)/H_2$  selon la réaction simplifiée (ne faisant plus intervenir que  $H^+$ ) :



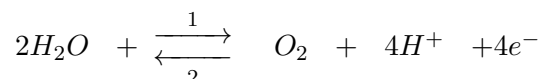
On en déduit immédiatement le potentiel de Nernst correspondant au couple  $H^+/H_2$  :

$$E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) + 0,03 \log_{10} \left[ \frac{\frac{[H^+]^2}{C^0}}{\frac{P_{H_2}}{P^0}} \right]$$

soit :

$$E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) - 0,03 \log_{10} \frac{P_{H_2}}{P^0} - 0,06 \times pH$$

- dans le couple  $O_2/H_2O$  selon la réaction :



Le potentiel de Nernst de ce second couple  $O_2/H_2O$  :

$$E(H^+/H_2) = E^0(O_2/H_2O) + 0,015 \log_{10} \left[ \frac{\frac{P_{O_2}}{P^0} \times \left( \frac{[H^+]}{C^0} \right)^4}{a_{H_2O}} \right]$$

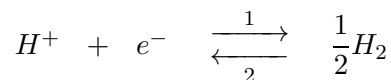
soit :

$$E(H^+/H_2) = E^0(O_2/H_2O) + 0,015 \log_{10} \frac{P_{O_2}}{P^0} - 0,06 \times pH$$

### c - Electrodes de référence : fictive ESH et pratique ECS

IMPORTANT : Un potentiel est toujours défini à une constante près, et n'est par conséquent pas mesurable ! Seule une différence de potentiel peut-être mesurée expérimentalement. Aussi, il est nécessaire **pour comparer les potentiels d'électrode entre eux** de fixer une référence des potentiels.

La référence des potentiels  $E_{ref} = 0$  est fixée à partir du potentiel de l'électrode standard à hydrogène "ESH" correspondant au potentiel de Nernst du couple  $H^+/H_2$  :



**Description :** l'électrode est constitué d'un fil de platine pur plongeant dans une solution d'ions  $H^+$  en concentration standard  $[H^+]^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} = C^0$  et surmonté du gaz "parfait"  $H_2$  à pression standard avec  $P_{H_2} = P^0$ , et on pose :  $E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$  **arbitrairement** :

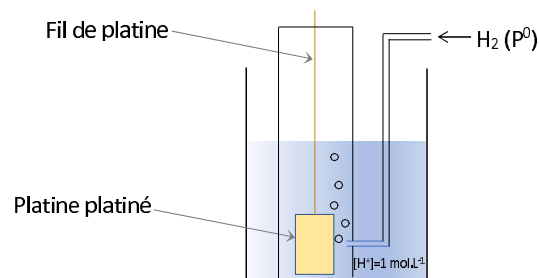


FIGURE III.6 – Electrode standard à hydrogène (ESH)

$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \underbrace{\frac{0,06}{1} \log \frac{[H^+]/C^0}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^{1/2}}}_{=0}$$

donc :

$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V posé arbitrairement}$$

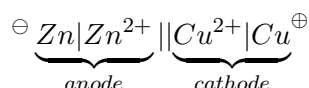
**IMPORTANT !!! :** L'ESH est fictive puisque l'écriture de l'activité des ions  $H^+$  avec  $a_{H^+} = \frac{[H^+]}{C^0}$  n'est valable que pour une solution infiniment diluée ; sa réalisation pratique est nommée ENH et son potentiel se rapproche au mieux du potentiel standard  $E^0(H^+/H_2)$ .

**QUESTION :** Existe-t-il une électrode pratique, donc présente au laboratoire, et permettant la mesure des potentiels rédox des couples ?

**RÉPONSE :** l'électrode au calomel saturé (ECS)  $\Rightarrow$  cf TP

### II.3 Exemple élémentaire : f.e.m. de la pile Daniell

On appelle pile Daniell le système suivant :



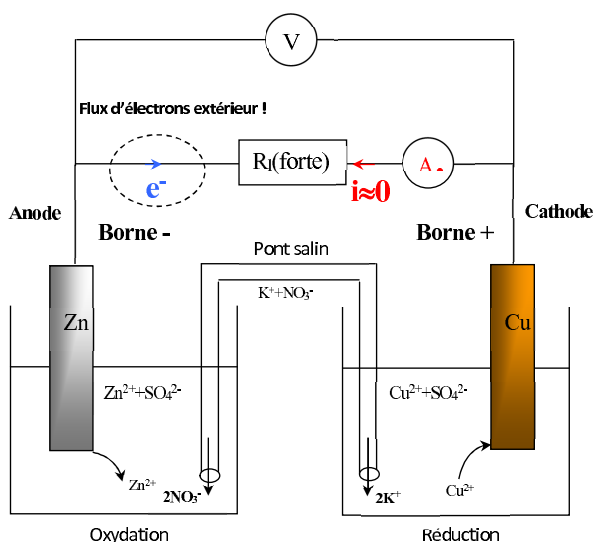


FIGURE III.7 – Schema de la pile Daniell (1836)

Les demi-équations des couples impliqués aux électrodes sont :



L'équation bilan s'écrit :  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

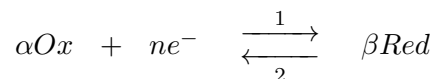
**Exercice de cours:** (II.3) - n° 3. Déterminer l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) de la pile Daniell. Faire l'application numérique pour  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]$ . On donne :  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

RÉPONSE :

### III Aspect thermodynamique des réactions rédox - retour sur les piles

#### III.1 Domaine de prédominance

Considérons la 1/2 réaction rédox du couple générique  $Ox/Red$  :



Son potentiel s'écrit :  $E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log_{10} \left( \frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} \right)$

On peut alors facilement **partitionner** une échelle de potentiel avec :

- Si  $a_{ox}^\alpha > a_{red}^\beta$ , c'est à dire si l'influence de l'oxydant est supérieure à celle du réducteur (par son activité) alors  $E(Ox/Red) > E^0(Ox/Red)$ .
- Si  $a_{ox}^\alpha < a_{red}^\beta$ , c'est à dire si l'influence du réducteur est supérieure à celle de l'oxydant (par son activité) alors  $E(Ox/Red) < E^0(Ox/Red)$ .

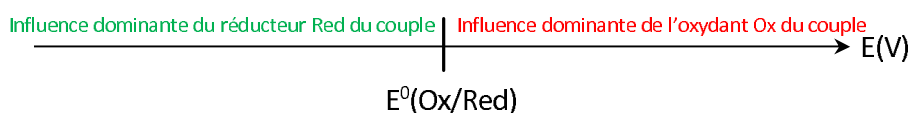
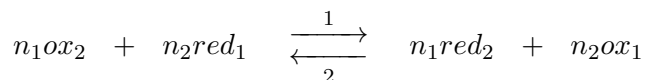


FIGURE III.8 – Domaines de prédominance pour un couple  $Ox/Red$

#### III.2 Exploitation du diagramme de prédominance : critère d'évolution des réactions rédox

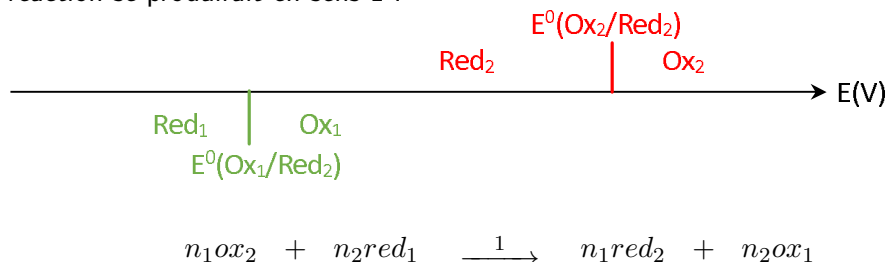
##### a - Règle du $\gamma$

On s'intéresse à la réaction générique suivante en considérant les deux sens possibles :

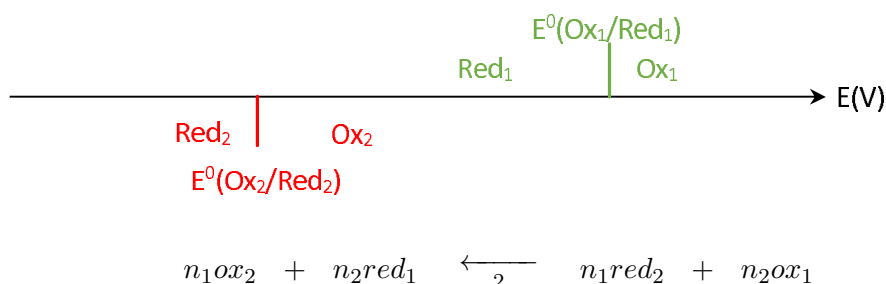


IDÉE : superposer les diagrammes de prédominance des deux couples impliqués en distinguant deux cas de figure :

- si  $E^0(Ox_2/Red_2) > E^0(Ox_1/Red_1)$ , on constate que  $Ox_2$  et  $Red_1$  interviennent dans deux domaines disjoints ; la réaction se produirait en sens 1 :



- si  $E^0(Ox_2/Red_2) < E^0(Ox_1/Red_1)$ , on constate que  $Ox_1$  et  $Red_2$  interviennent dans deux domaines disjoints ; la réaction se produirait en sens 2 :



**IMPORTANT :** Une conclusion hâtive (erreur très fréquente) serait de prétendre que la réaction spontanée se produit **entre l'oxydant du couple de plus fort potentiel standard et le réducteur du couple de plus faible potentiel standard**.

En réalité, si l'on imagine la pile formée par ces deux couples et **débitant dans une résistance  $R$  forte** (qui assure un courant très faible, et donc que les expressions des potentiels resteront valides), le courant extérieur à la pile s'écoulera de l'électrode de plus fort potentiel  $E(V)$ , et non de plus fort potentiel standard  $E^0(V)$  !, vers l'électrode de plus faible potentiel  $E(V)$  et non de plus faible potentiel standard  $E^0(V)$ .

### Propriété III-1: SENS DE RÉACTION

Lors d'une réaction rédox, l'oxydant du couple de plus fort potentiel réagit avec le réducteur du couple de plus faible potentiel ; on peut résumer ces deux situations d'évolution d'un système rédox dans une règle mnémotechnique appelée **règle du  $\gamma$**  :

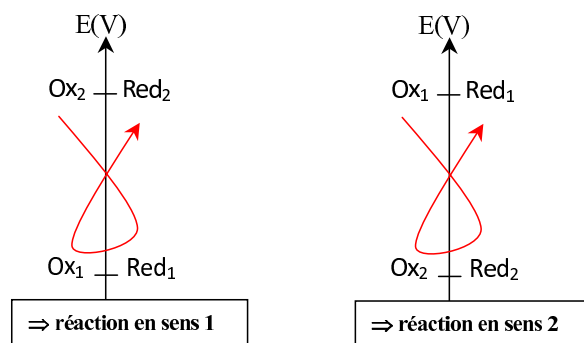


FIGURE III.9 – Prédiction des réactions rédox par la règle du  $\gamma$

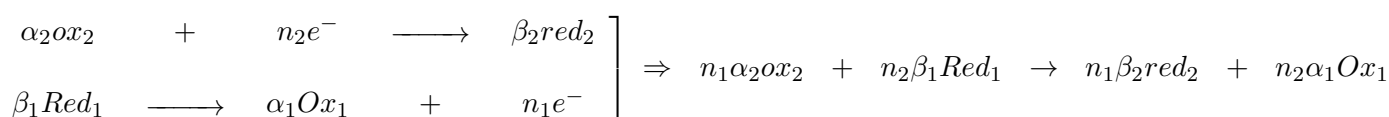
### b - Constante d'équilibre $K^0$ - Caractère total des réactions rédox - usure d'une pile

QUESTION : comment atteindre l'équilibre thermodynamique pour la réaction rédox ?

RÉPONSE : en faisant débiter la pile correspondante !

Supposons que l'on réalise la pile correspondant aux 2 couples impliqués dans la réaction rédox :





soit :

$$\ominus Red_1 | Ox_1 || Ox_2 | Red_2 \oplus$$

Le courant quitte la cathode  $Ox_2/Red_2$  (borne  $\oplus$ ) en direction de l'anode  $Ox_1/Red_1$  (borne  $\ominus$ ). La différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux électrodes s'écrit (en supposant valable la relation de Nernst hors équilibre<sup>1</sup>) :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_2^0 + \frac{0.06}{n_2} \log_{10} \frac{a_{ox_2}^{\alpha_2}}{a_{Red_2}^{\beta_2}} - \left( E_1^0 + \frac{0.06}{n_1} \log_{10} \frac{a_{ox_1}^{\alpha_1}}{a_{Red_1}^{\beta_1}} \right)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E^0 + \frac{0,06}{n_1 n_2} \times \log_{10} \left( \frac{a_{ox_2}^{n_1 \alpha_2} \cdot a_{red_1}^{n_2 \beta_1}}{a_{red_2}^{n_1 \beta_2} \cdot a_{ox_1}^{n_2 \alpha_1}} \right) \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow \boxed{E_2|_{eq} = E_1|_{eq}}$$

$= \frac{1}{Q_r} \searrow$  si la pile débite

cellule galvanique/pile usée

Ainsi, la différence de potentiel diminue au fur et à mesure que la pile débite ; lorsqu'elle atteint  $\Delta E = 0$ , le courant débité s'annule et la pile est dite "usée".

### Propriété III-2: PILE USÉE

Lorsqu'une pile est usée, ses deux électrodes sont au même potentiel, et le courant débité est par conséquent nul ; ainsi, le système électrochimique est à l'équilibre. On retiendra :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0 \Rightarrow \boxed{Q_r = K^0(T)}$$

cellule galvanique/pile usée

### EVALUATION DE $K^0(298\text{ K})$ : A l'équilibre

$$0 = \Delta E^0 + 2,3 \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \times \log_{10} \left( \frac{1}{K^0(T)} \right)$$

soit :

$$\log_{10} K^0(T) = n_1 n_2 \frac{\mathcal{F}}{2,3 RT} \Delta E^0 \stackrel{T=298\text{ K}}{=} n_1 n_2 \frac{\Delta E^0}{0,06}$$

**Application numérique :** reprenons le cas de la pile Daniell :

$$\log_{10} K^0(298\text{ K}) = 2 \frac{1,1}{0,06} \simeq 37 \Rightarrow K^0 = 10^{37}$$

1. cette approximation est valide dans l'hypothèse d'un courant très faible

**NB :** nous avons posé en chapitre I que la valeur seuil de la constante d'équilibre d'une réaction pour considérer celle-ci totale était  $K_{lim}^0 = 10^4$  donc un écart de potentiel standard de :

$$\Delta E_{lim}^0 = \frac{0,06}{n_1 n_2} \times 4^{n_1 n_2 = 2} \stackrel{\text{par exemple}}{=} 0,12 \text{ V}$$

**CONCLUSION :** les réactions rédox sont fréquemment totales !

### III.3 Capacité d'une pile - état d'usure d'une pile

#### a - Capacité d'une pile

**EXPÉRIENCE :** l'enregistrement de l'évolution au cours du temps de la tension d'alimentation d'une pile débitant un courant dans une résistance possède l'allure suivante :

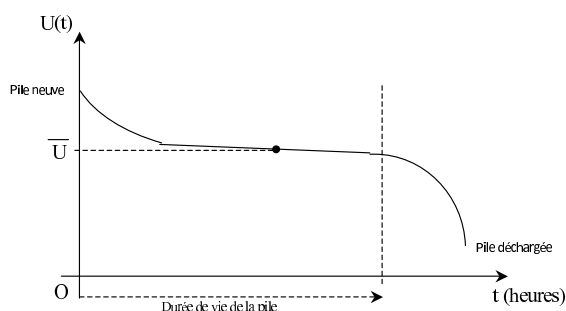


FIGURE III.10 – Allure de la courbe de décharge d'une pile

#### Définition III-1: CAPACITÉ D'UNE PILE

On caractérise une pile par sa **capacité**  $Q$  qui correspond à la quantité maximale d'électricité, donc la charge, qu'elle peut fournir sur sa durée de vie ; si l'on considère une pile dont la réaction rédox fait intervenir l'échange de  $n = n_1 n_2$  électrons, et si l'on note  $\xi_f$  l'avancement final (consommation quasi-complète des réactifs), on a alors :

$$Q = \int_0^{t_f} i(t) \cdot dt = n \xi_f \cdot \mathcal{F}$$

$Q$  est souvent exprimée en  $A.h$  avec  $1 A.h = 3600 C$

#### b - Etat d'usure d'une pile

On reprend ici le cas de la pile Daniell évoqué en II.3. Supposons que les solutions de  $(Cu^{2+}; SO_4^{2-})$  et  $(Zn^{2+}; SO_4^{2-})$  possèdent toutes deux une concentration initiale  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$ .

**Exercice de cours:** (III.3) - n° 4. Capacité de la pile Daniell - usure

1. Déterminer la capacité de cette pile.
2. On fait débiter celle-ci pendant une certaine durée ; on ouvre le circuit et l'on mesure une fem de  $e_{\xi} = 1,08 \text{ V}$ . Déterminer l'avancement de la réaction et la composition de la pile.

RÉPONSE :