Chapitre SA3 :
Étude des réactions d'oxydo-réduction

Table des matières

I Oxydant et réducteur . . . 2
I.1 Degré d'oxydation d'un élément . . . 2
I.2 Couple Ox/Red, oxydation et réduction . . . 4
a) Définitions . . . 4
b) Demi-équation électronique . . . 4
I.3 Force d'un oxydant ou d'un réducteur . . . 5
I.4 Les couples de l'eau . . . 6
II Réaction d'oxydo-réduction . . . 6
II.1 Définition . . . 6
II.2 Equation de réaction . . . 6
II.3 Constante de réaction . . . 7
II.4 Sens d'évolution . . . 7
III Notion d'électrode . . . 8
III.1 Définition . . . 8
III.2 Potentiel d'une électrode . . . 9
III.3 Les différentes espèces d'électrode . . . 9
III.4 Les électrodes de références habituelles . . . 10
a) L'électrode standard à hydrogène . . . 10
b) L'électrode au calomel saturé . . . 10
III.5 Unicité du potentiel d'électrode . . . 11
IV Diagrammes de prédominance ou d'existence . . . 12
IV.1 Oxydant et réducteur dissouts . . . 12
IV.2 Présence d'une espèce solide . . . 12
IV.3 Instabilité d'un degré d'oxydation . . . 12
V Étude d'une pile . . . 13
V.1 Définition . . . 13
V.2 Notation conventionnelle d'une pile . . . 13
V.3 Force électromotrice . . . 14
V.4 Sens des déplacements des charges . . . 14
V.5 Capacité d'une pile . . . 15

Savoirs-faire

- Déterminer qui est l'oxydant et qui est le réducteur
- Ecrire une demi-équation électronique ou une réaction d'oxydoréducteur et déterminer sa constante
- Calculer le potentiel d'une électrode
- Tracer un diagramme d'existence ou de prédominance
- Relier un potentiel standard inconnu à des potentiels standards connus ou à d'autres grandeurs thermodynamiques
- Etudier une pile

Introduction

Les réactions d'oxydo-réductions sont des réactions d'une importance capitale dans la nature, en particulier chez les êtres vivants. Par exemple, tout le processus de respiration repose sur une chaîne complexe de molécules et de réactions d'oxydo-réduction. Ces réactions peuvent être ainsi mises à profit par l'organisme, comme dans le système immunitaire, ou au contraire être consécutives à des dérèglements comme par exemple la maladie d'Alzheimer.

I Oxydant et réducteur

I.1 Degré d'oxydation d'un élément

Définition: Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation (ou nombre d'oxydation) d'un élément dans une entité caractérise l'état d'oxydation de l'élément dans l'entité. Il s'agit d'un entier ou demi-entier relatif. Plus le degré d'oxydation est élevé, plus l'espèce est déjà dans un état oxydé.

Remarque

Les degrés d'oxydation s'écrivent en chiffres romains.

Propriété: Degré d'oxydation d'une entité monoatomique

Dans le cas d'un ion ou atome seul, le degré d'oxydation est égal à la charge.

Méthode: Calcul du degré d'oxydation avec Lewis

Pour un élément dans un édifice polyatomique, on calcule le degré d'oxydation avec les règles suivantes :

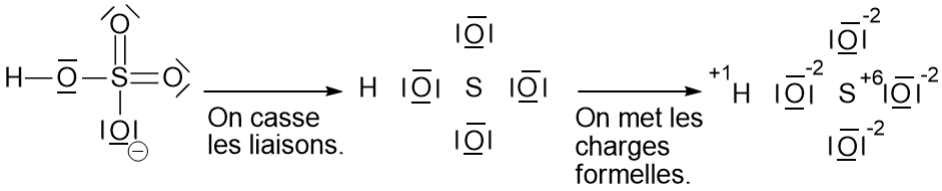
1) Dessiner la formule de Lewis de la molécule.
2) Rompre les liaisons en attribuant deux électrons pour chaque liaison rompue à l'atome le plus électronégatif. En cas d'égalité d'électronégativité (liaison homonucléaire), 1'électron est associé à chaque atome.
3) Les doublets non liants ne sont pas modifiés.
4) On calcule ensuite la charge formelle selon la méthode de Lewis :

$$z = n_{valence} - n_{tot}$$

5) Le degré d'oxydation de l'élément est égal à la charge formelle dans la structure de Lewis modifiée par la méthode.

Exemple

Pour calculer les degrés d'oxydation des éléments dans HSO_4^- :



On en déduit :

$$d.o_{\mathrm{S}} = +VI \qquad d.o_{\mathrm{H}} = +I \qquad d.o_{\mathrm{O}} = -II$$

Formule: Relation de la charge totale

Pour toute entité, on vérifie :

$$q_{tot} = \sum_i n_i d.o_i$$

avec :

- q_{tot} la charge totale de l'entité
- i : chaque élément dans l'entité
- n_i : le nombre de l'élément i dans l'entité
- $d.o_i$ le degré d'oxydation de l'élément i dans l'entité.

Méthode: Degré d'oxydation par le bilan des charges

Pour des entités avec des formules brutes de type $\mathrm{A}_n\mathrm{OmHp}$, on peut calculer le degré d'oxydation de A selon :

1) Ecrire la relation de la charge totale.
2) Supposer : $d.o_{\mathrm{H}} = +I$
3) Supposer : $d.o_{\mathrm{O}} = -II$
4) Résoudre pour trouver $d.o_{\mathrm{A}}$.

Exemple

Pour HSO_4^-, on a :

$$4d.o_{\mathrm{O}} + d.o_{\mathrm{S}} + d.o_{\mathrm{H}} = -1$$

On fait les hypothèses pour avoir :

$$4 \times (-2) + d.o_{\mathrm{S}} + 1 = -1$$

Donc :

$$d.o_{\mathrm{S}} = +VI$$

Remarques

- Supposer : $d.o_{\mathrm{H}} = +I$ signifie l'absence de liaisons H-H (donc invalide pour H_2) et l'absence de liaison H-M où M est un métal plus électronégatif que H.
- Supposer : $d.o_{\mathrm{O}} = -II$ signifie l'absence de liaisons O-O (donc invalide pour O_2 et aussi d'autres !) et l'absence de liaison O-F car le fluor est plus électronégatif que l'oxygène. Les molécules présentant un O comportant un électron célibataire ne valident pas non plus cette hypothèse.

Propriété: Extrema du degré d'oxydation

- Le degré d'oxydation maximal d'une entité est son nombre d'électron de valence, sans prendre en compte les sous-couches d et f.
- Le nombre d'oxydation minimal est l'opposé du nombre d'électron qu'il faut pour saturer la couche de valence, sans prendre en compte les sous-couches d et f.

Exemple

Pour l'oxygène, qui possède 6 électrons de valence dans une couche de dégénérescence 8, on a :

$$d.o_{max} = +VI \qquad d.o_{min} = -II$$

I.2 Couple Ox/Red, oxydation et réduction

a) Définitions

Définitions: Oxydant, Réducteur

— Un oxydant est une entité capable de capter un ou plusieurs électrons.

— Un réducteur est une entité capable de céder un ou plusieurs électrons.

Exemple

On peut considérer par exemple le couple Zn^{2+}/Zn où Zn^{2+} est l'oxydant et Zn le réducteur.

Remarque

On écrit toujours dans le sens Ox/Red et NON Red/Ox .

Définitions: Oxydation et Réduction

— Une oxydation est la formation d'un oxydant.

— Une réduction est la formation d'un réducteur.

b) Demi-équation électronique

Définition: Demi-équation électronique

Le transfert d'électron depuis le réducteur vers l'oxydant est indiqué par une demi-équation électronique. Cette demi-équation n'est pas une équation chimique. L'oxydant et le réducteur de cette demi-équation forment un couple Ox/Red.

Exemple

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)}$$

Cu^{2+} est l'oxydant (du côté des électrons) et Cu est le réducteur. Le couple est noté Cu^{2+}/Cu.

Remarques

— Le degré d'oxydation de l'oxydant est plus grand que celui du réducteur conjugué.

— L'oxydant est du côté des électrons, le réducteur de l'autre dans la demi-équation électronique.

Méthode: Equilibrer une demi-équation électronique

Équilibrer une demi-équation électronique :

1) On équilibre l'élément principal en ajustant les coefficients stœchiométriques .
2) On équilibre l'élément O en ajoutant de l'eau en cas de besoin.
3) On équilibre les hydrogènes en ajoutant des H^+.
4) On équilibre les charges en ajoutant des électrons.

Exemple

Pour le couple Cu^{2+}/Cu :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)}$$

Remarques

- On remarque que les électrons sont du côté de l'oxydant (si on le connait). Si on ne le connait pas, c'est la méthode pour le déterminer.
- Si on calcule la différence entre les degrés d'oxydation dans l'oxydant et le réducteur, on doit trouver le nombre d'électron échangés.
- Cet équilibrage se fait en milieu acide (ajout de H^+). Il est possible de le faire en milieu basique en ajoutant des HO^- de chaque côté à la fin.

Propriété

L'oxydant d'un couple possède toujours un degré d'oxydation plus grand que le réducteur associé.

Remarque

On peut donc identifier l'oxydant par rapport au réducteur soit en déterminant les degrés d'oxydations, soit en écrivant la demi-équation électronique.

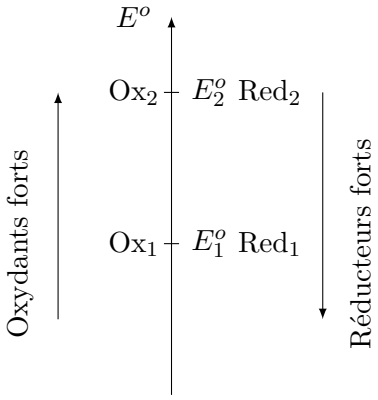
I.3 Force d'un oxydant ou d'un réducteur

Définition: Potentiel standard

A tout couple Ox/Red est associé un potentiel standard noté E^o. Il s'agit d'un potentiel électrique, le plus souvent en V. Ce potentiel est connu à une constante près.

Propriété

Plus E^o est élevé, plus l'oxydant est réactif et le réducteur stable. Inversement, plus E^o est faible (négatif de forte valeur absolue), plus le réducteur est réactif et l'oxydant stable.



Exemple

On sait que $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0,159$ V et $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,762$ V. Donc le zinc Zn est un meilleur réducteur que le cuivre Cu et l'ion cuivre II Cu^{2+} un meilleur oxydant que l'ion zinc II Zn^{2+}.

I.4 Les couples de l'eau

L'eau est présente dans deux couples, une fois en tant qu'oxydant et une fois en tant que réducteur. On la qualifie d'ampholyte.

Définition: Couples de l'eau

— L'eau est l'oxydant du couple H^+/H_2. On a de plus $E_o(H^+/H_2) = 0$ V. La demi-équation associée est :

$$2H_{(aq)}{}^+ + 2e^- = H_{2(g)}$$

— L'eau est le réducteur du couple O_2/H_2O. On a de plus $E_o(O_2/H_2O) = 1,23$ V. La demi-équation associée est :

$$O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+_{(aq)} = 2H_2O_{(l)}$$

Pour tout système en solution aqueuse, les deux couples de l'eau doivent figurer sur le diagramme des potentiels standards.

II Réaction d'oxydo-réduction

II.1 Définition

Définition: Réaction d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction est un échange d'un ou plusieurs électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre. Cet échange peut s'accompagner de la création de liaisons chimiques.

Il s'agit d'une réaction chimique à part entière dont on précise le bilan, mais pas le mécanisme.

Propriété

Un élément est oxydé si lors de la réaction son nombre d'oxydation augmente. A l'inverse, un élément est réduit si son nombre d'oxydation diminue.

II.2 Equation de réaction

Méthode: Trouver l'équation de réaction

Pour trouver l'équation de réaction entre deux couples :

1) On établit déjà la demi-équation électronique de chaque couple.
2) On multiplie l'une et/ou l'autre des demi-équations pour faire apparaitre le même nombre d'électrons dans les deux demi-équations.
3) On additionne les deux demi-équations de telle sorte à avoir l'oxydant et le réducteur réactifs du même côté.
4) On vérifie bien qu'il n'y a plus d'électrons dans le bilan.

Remarque

Les électrons ne savent pas nager. Autrement dit, il est inenvisageable d'écrire une horreur du type : $e^-_{(aq)}$. Les électrons restent toujours à proximité du noyau d'un atome et ne sauraient s'en séparer sans se lier à un nouveau noyau. Ainsi, il n'existe pas d'électron solitaire.

II.3 Constante de réaction

Formule: Constante d'une réaction d'oxydo-réduction

Comme toute réaction chimique, une réaction d'oxydoréduction est associée à une constante thermodynamique de réaction. Cette constante ne dépend que de la température et n'a pas d'unité. Elle vaut :

$$K^o = 10^{\frac{n\mathscr{F}}{RTln(10)}\times(E^o_{Ox}-E^o_{Red})} \simeq 10^{\frac{n}{e_o}\times(E^o_{Ox}-E^o_{Red})}$$

n est le nombre d'électron échangé lors de la réaction et $\mathscr{F}$ est la constante de Faraday et :

$$e_o = \frac{RTln(10)}{\mathscr{F}} \simeq 0,059 \text{ V} \qquad \text{à } 25°\text{C}$$

.

Remarque

$\mathscr{F}$ est la charge en valeur absolue portée par une mole d'électrons :

$$\mathscr{F} = \mathscr{N}_A \times e \simeq 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Propriété: Règle du gamma

On peut appliquer la règle du γ pour déterminer si une réaction est favorisée thermodynamiquement ou non :

— un γ en sens direct est associé à une réaction telle que :

$$K^o > 1$$

— un γ en sens indirect est associé à une réaction telle que :

$$K^o < 1$$

Formule: Constante d'une réaction d'oxydo-réduction

On peut donc en déduire une nouvelle expression pour la constante :

$$K^o = 10^{\pm\frac{n\mathscr{F}}{RTln(10)}\times|\Delta E^o|} \simeq 10^{\pm\frac{n}{e_o}\times|\Delta E^o|}$$

Le signe est déterminé selon l'orientation du γ.

II.4 Sens d'évolution

Pour déterminer le sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction, on peut appliquer le critère d'évolution :

$$Q_r < K^o$$

Cependant, calculons une constante de réaction à 25°C pour un $\Delta E^o = 1\ V$ et un électron échangé :

$$K^o = 10^{\frac{n}{e_o}\times|\Delta E^o|} = 8,9 \times 10^{16}$$

On observe ainsi que les constantes de réactions sont généralement très grands ou très petites. En effet, le choix $\Delta E^o = 1\ V$ reste parfaitement courant dans les oxydants et réducteurs standards. On en déduit la propriété suivante.

Propriété

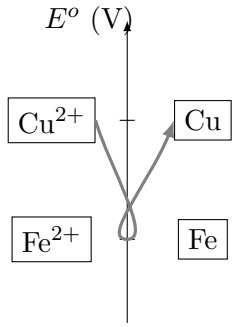
Une réaction d'oxydo-réduction suivra toujours un ΔE^o positif. Autrement dit, une réaction d'oxydoréduction favorisera toujours la production du moins bon oxydant et du moins bon réducteur.

Remarque

Une réaction d'oxydo-réduction se fait alors toujours dans le sens d'un γ direct.

Exemple

On peut considérer un système contenant du cuivre solide, du sulfate de cuivre (Cu^{2+}, ${SO_4}^{2-}$, du fer solide et du fer II Fe^{2+}. On trace alors le diagramme des potentiels standards et on peut appliquer la règle du gamma.



On peut alors écrire la réaction chimique :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

Et la constante vaut :

$$K^o = 10^{+\frac{2}{e_o}\Delta E_o} = 4,8 \times 10^{26}$$

Remarque

On pourrait suite à cet exemple calculer pour quelle concentration en Fe^{2+} la réaction se produit en sens inverse...

III Notion d'électrode

III.1 Définition

Définition: Electrode

Une électrode ou demi-pile est constituée de :
- Un électrolyte (solution ionique)
- Un conducteur électronique solide (généralement un métal)
- L'oxydant et le réducteur d'un même couple au sein du conducteur ou de l'électrolyte

Remarque

L'oxydant et le réducteur peuvent être présents sous des formes différentes : solide ou dissout. En particulier, le réducteur sous forme solide peut également jouer le rôle de conducteur électronique. Les conducteurs électroniques inertes classiques sont du platine ou du graphite. A cette électrode l'oxydant et le réducteur sont en équilibre. Les électrons proviennent ou s'en vont par le conducteur métallique.

Définitions: Anode et Cathode

- Une électrode siège d'une oxydation est une anode.
- Une électrode siège d'une réduction est une cathode.

III.2 Potentiel d'une électrode

Formule: Relation de Nernst

Le potentiel électrique d'une électrode s'obtient par la loi de Nernst :

$$E = E^o_{Ox/Red} + \frac{RT}{n\mathscr{F}} ln(Q'_r) \simeq E^o_{Ox/Red} + \frac{e_o}{n} log(Q'_r)$$

Qr' est le quotient de réaction associée à la demi-équation électronique, *en ne considérant pas les électrons*, dans le sens de l'oxydation.

Remarque

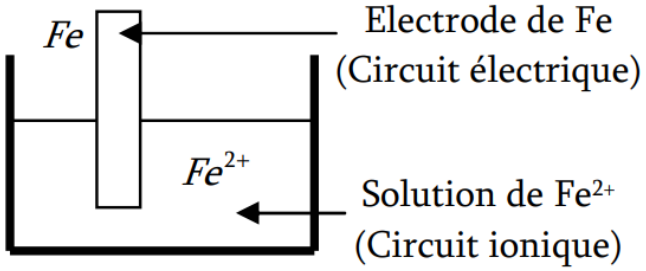
Il s'agit donc du potentiel électrique associé à l'électrode. On voit que ce potentiel dépend de la nature chimique du couple Ox/Red mais également des paramètres du système : concentration, états... Il s'agit d'une grandeur thermodynamique.

III.3 Les différentes espèces d'électrode

Il existe trois différentes espèces d'électrode :

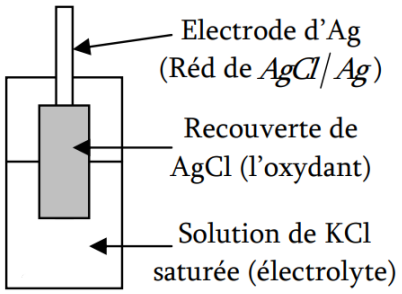
Définition: Electrode de 1ere espèce

Une électrode de 1ere espèce est une électrode dans laquelle l'oxydant est dissout en solution et le réducteur est sous forme métallique.



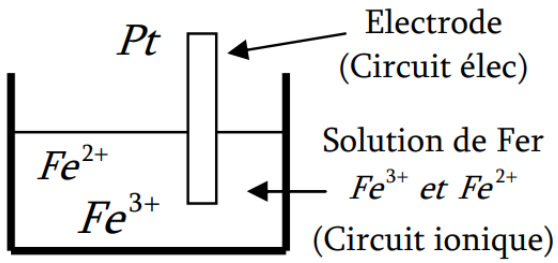
Définition: Electrode de 2e espèce

Une électrode de 2e espèce est une électrode dans laquelle l'oxydant est déposé sur le conducteur métallique sous forme de précipité et le réducteur est sous forme métallique. Il y a donc un'anion en solution.



Définition: Electrode de 3e espèce

Une électrode de 3e espèce est une électrode dans laquelle l'oxydant et le réducteur sont dissouts en solution.



III.4 Les électrodes de références habituelles

a) L'électrode standard à hydrogène

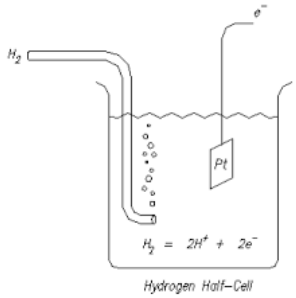
Définition: Electrode de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est constant. Il permet de servir de référence et de mesurer des différences de potentiel.

Définition: Electrode standard à hydrogène

L'électrode standard à hydrogène (ESH) est une électrode de référence composée de :

- Un fil de platine pour conducteur électronique
- Une solution contenant des ions H_3O^+ à $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On les suppose infiniment dilués.
- Du dihydrogène H_2 qui bulle en solution sous la pression $P^o = 1$ bar. On le suppose gaz parfait.



On peut calculer le potentiel de l'électrode par la formule de Nernst et on trouve :

$$E_{ECS} = E^o_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$$

Propriété

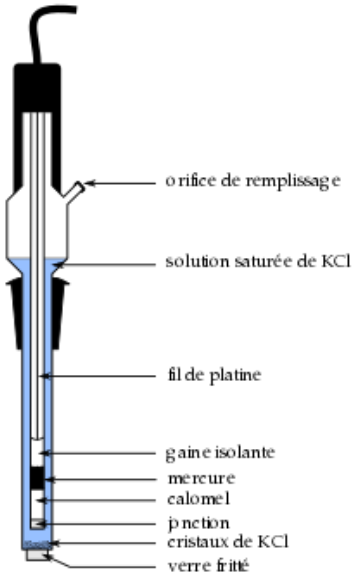
L'électrode standard à hydrogène (ESH) est une électrode théorique permettant de servir de référence. Son potentiel est nul. Elle permet de définir le 0 de tous les potentiels standards.

b) L'électrode au calomel saturé

Définition: Électrode au calomel saturé

L'électrode au calomel saturé (ECS) est un électrode de référence composée de :

- Un fil de platine pour conducteur électronique
- Une solution saturée en KCl.
- Du mercure liquide.
- Du calomel solide Hg_2Cl_2.



Le couple associé est Hg_2Cl_2/Hg. La demi-équation est :

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- = 2Hg_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

Propriété

L'ECS est une électrode de référence.

En effet, le potentiel ne fluctue pas. Son potentiel d'électrode est :

$$E_{ECS} = E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} + \frac{0,06}{2} log\left(\frac{1}{[Cl^-]^2}\right)$$

Or tant que la solution est saturée, la concentration en chlore dissout est constante. Donc le potentiel est constant. On a :

$$E_{ECS} = 0,246 \text{ V}$$

Remarque

Cette électrode est de moins en moins utilisée au vu de la présence de mercure. On utilise alors en TP une électrode au chlorure d'argent AgCl/Ag.

III.5 Unicité du potentiel d'électrode

Propriété: Unicité du potentiel

Toute électrode possède un potentiel électrique unique.

Exemple

Considérons un système dans lequel il y a du fer sous forme Fe^{2+}, Fe^{3+} et Fe. On peut alors appliquer la relation de Nernst à l'électrode constituée par le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{e_o}{1} log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

On peut aussi considérer ce système à travers l'électrode du couple Fe^{2+}/Fe

$$E = E^o_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{e_o}{2} log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{C^o}\right)$$

Ces deux équations doivent donner la même valeur de potentiel quand le système est à l'équilibre.

Cela permet de déterminer des potentiels standards inconnus.

Méthode: Détermination d'un potentiel standard inconnu

Pour déterminer un potentiel standard inconnu d'un couple à partir du potentiel d'autres couples, il faut :

1) Ecrire les demi-équation électroniques des couples mis en jeu.
2) Ecrire les relations de Nernst associées. Pour cela, considérer un système regroupant toutes les espèces en question.
3) Multiplier ces relations pour avoir le même facteur devant les log.
4) Simplifier en utilisant l'unicité du potentiel.

IV Diagrammes de prédominance ou d'existence

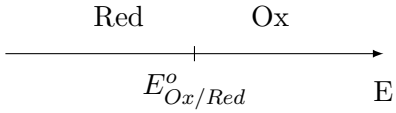
Dans le cas présent, il peut s'agir de diagramme de prédominance, si l'oxydant et le réducteur sont sous forme dissoute ou de diagramme d'existence si le réducteur ou l'oxydant est sous forme solide. Si besoin et en l'absence d'indication supplémentaire, on se place à pH = 0 ($[H_3O^+] = 1 mol \cdot L^{-1}$).

IV.1 Oxydant et réducteur dissouts

A la frontière on a : $[Ox] = [Red]$. On obtient alors :

$$E = E^o_{Ox/Red}$$

On peut tracer le diagramme de prédominance :

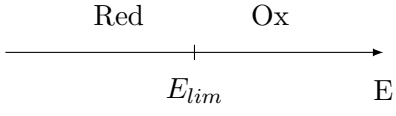


IV.2 Présence d'une espèce solide

En présence d'une espèce solide, ici le réducteur, on a à la frontière :

$$E = E^o_{Ox/Red} + \frac{RT}{n\mathscr{F}} ln(Q'_r) = E^o_{Ox/Red} + \frac{RT}{n\mathscr{F}} ln([\text{Ox}])$$

Attention, cette relation est valide uniquement si il y a équilibre c'est-à-dire que l'oxydant et le réducteur sont présents. La frontière est dépend donc de la concentration initiale en oxydant.



IV.3 Instabilité d'un degré d'oxydation

On peut observer l'instabilité d'un degré d'oxydation sur les diagrammes lorsque deux domaines du même degré d'oxydation sont disjoints. On observe alors des réaction de dismutation.

Définition: Dismutation et Médiamutation

Une dismutation est une réaction dans laquelle la même molécule réagit en tant qu'oxydant et réducteur. Elle appartient donc à deux couples différents. La réaction inverse est la médiamutation.

Exemple

Le dichlore appartient aux deux couples ClO^-/Cl_2 et Cl_2/Cl^-. On peut écrire les deux demi-équations :

$$2\,ClO^- + 4\,H^+ + 2\,e^- = Cl_2 + 2\,H_2O$$

$$Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^-$$

On peut donc faire réagir le dichlore sur lui-même selon le bilan :

$$Cl_2 + H_2O = Cl^- + ClO^- + 2\,H^+$$

La réaction dans le sens direct est la dismutation alors qu'elle est nommée médiamutation quand elle se déroule dans le sens indirect.

V Étude d'une pile

V.1 Définition

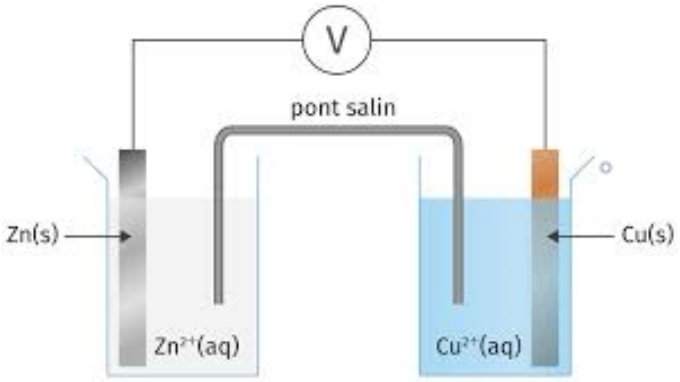
Définition: Pile

Une pile est l'association de deux électrodes (demi-piles) distinctes. Un pont salin relie les solutions électrolytiques des deux électrodes. Il s'agit d'un dispositif permettant de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique.

Le pont salin est un tube de verre contenant un gel. Ce gel est saturé en ions, souvent K^+ et Cl^- ou NO_3^-.

Exemple

La pile cuivre zinc, également appelée pile Daniel, est :



Chaque électrode est siège d'une demi-équation chimique. Et sur l'ensemble de la pile ces deux demi-équations se complètent pour former l'équation de réaction de la pile.

Définitions: Cathode & Anode

- La cathode est l'électrode siège de la réduction.
- L'anode est l'électrode siège de l'oxydation.

V.2 Notation conventionnelle d'une pile

Propriété

On schématise une pile avec les conventions suivantes :
- || représente le pont salin
- On indique tout interface solide/liquide par un /
- On place la cathode à droite et l'anode à gauche.

Exemple

La pile Daniel a pour notation conventionnelle : $Zn_{(s)}/Zn^{2+}_{(aq)}$ || $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$

V.3 Force électromotrice

Définition: Force électromotrice

La force électromotrice de la pile, notée fem, est la tension électrique aux bornes de la pile. On la note e et on la calcule par :

$$e = E_{Cathode} - E_{Anode}$$

Remarque

Cette fem doit être positive. En effet, à la cathode se déroule une réduction et donc le potentiel est élevé. C'est une oxydation à l'anode donc le potentiel est bas.

Propriété

Le potentiel de l'anode est inférieur au potentiel de la cathode.

Remarques

- La fem d'une pile dépend de la nature chimique des couples OxRed, des éventuelles concentrations ainsi que de la température. On la calcule avec la méthode ci-dessous.
- La pile est un système intrinséquement *hors équilibre*. En effet, un équilibre est associé à l'égalité des potentiels :

  $$E_{Cathode} = E_{Anode}$$

  Une pile à l'équilibre est donc une pile de fem nulle.

Méthode: Déterminer la fem de la pile

1) Identifier les couples à chaque électrode.
2) Écrire les demi-équations à chaque électrode.
3) Calculer le potentiel à chaque électrode d'après la formule de Nernst.
4) La cathode est celle de plus grand potentiel, l'anode de plus faible potentiel.
5) On peut alors calculer la fem avec la formule.

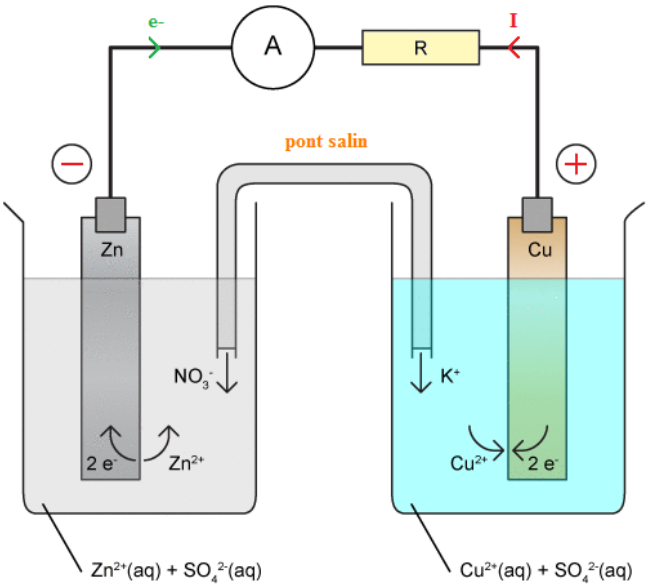
V.4 Sens des déplacements des charges

On rappelle que l'intensité est assurée par un déplacement de charges.

La pile ne peut débiter que si elle est reliée à un circuit électrique. Considérons une pile reliée à un circuit électrique. Il y a alors deux types de charges qui circulent :

Les électrons : Ceux-ci ne peuvent circuler qu'à travers un conducteur métallique. Ils se déplacent donc dans le circuit électrique et dans les conducteurs métalliques des électrodes.

Les ions en solution : Comme les électrons ne peuvent pas exister en solution, il faut autre chose pour assurer le déplacement des charges en solution. Il s'agit des ions. Il y a donc un déplacement d'ion dans les deux solutions électrolytiques des électrodes et dans le pont salin.



Méthode: Trouver le sens de déplacement des charges

1) Identifier les couples Ox/Red mis en jeu dans la pile.
2) A l'aide de la règle du gamma, déterminer le sens spontané de la réaction.
3) En déduire l'équation de la pile.
4) On en déduit le lieu de production des électrons, donc la borne + et la borne -.
5) On en déduit le sens du courant.
6) Les ions du pont salins ferment le circuit : les anions se déplacent alors dans le même sens que les électrons, les cations dans le sens opposé.

V.5 Capacité d'une pile

Définition: Capacité

La capacité d'une pile Q correspond à la quantité maximale de charge que peut débiter la pile avant d'être à l'équilibre thermodynamique.

Remarque

Remarquons quelque chose : dans le modèle que nous considérons, il n'y a pas de différence entre l'étude d'une pile et d'une réaction en solution. Le fait que les électrons passent directement d'une espèce à l'autre ou au travers d'un circuit ne change rien dans notre modèle. On peut donc étudier une pile comme on étudie une réaction d'oxydo-réduction et vice-versa.

On sait que n moles d'électrons circulent par mole de réaction effectuée. Cela correspond à une charge $n\mathscr{F}$. On en déduit alors la formule suivante.

Formule: Capacité d'une pile

$$Q = n\mathscr{F}\xi_{max}$$