

Niveau : 1^{ères} CDE

Discipline :

PHYSIQUE-CHIMIE

CÔTE D'IVOIRE – ÉCOLE NUMÉRIQUE

THEME : OXYDOREDUCTION



TITRE DE LA LECON : CLASSIFICATION QUANTITATIVE DES COUPLES OXYDANTS/REDUCTEURS

I. SITUATION D'APPRENTISSAGE

Un réparateur d'appareils électroménagers du quartier commerce de Grand-Lahou a réalisé devant un groupe d'élèves de la 1^{ère} C du Lycée Moderne de ladite ville, l'expérience décrite comme suit. Il insère une lame de cuivre et une lame de zinc dans une tomate. A l'aide d'un voltmètre, il mesure la différence de potentiel entre les deux lames. Il dit aux élèves qu'il vient de réaliser une pile.

Fascinés par cette découverte et afin d'en savoir davantage, en classe, le groupe informe ses camarades. Sous la supervision de leur Professeur, les élèves entreprennent de schématiser une pile, d'expliquer son fonctionnement, de déterminer sa f.é.m. puis de schématiser d'autres piles.

II. CONTENU DE LA LECON

1 ETUDE D'UNE PILE ELECTROCHIMIQUE : LA PILE DE DANIELL

1.1 Notion de pile électrochimique

Les réactions d'oxydoréduction sont des réactions au cours desquelles il s'effectue un transfert d'électrons. Les deux réactifs oxydant- réducteurs mis en jeu sont dans le même milieu réactionnel.

Pour produire de l'électricité à partir d'une réaction chimique, il suffit de séparer les deux couples et de faire circuler les électrons grâce à un circuit extérieur. La pile obtenue s'appelle une pile électrochimique.

Cette pile transforme l'énergie chimique en énergie électrique.

1.2 La pile de Daniell

1.2.1 Description de la pile Daniell

Elle est constituée d'une lame de zinc plongée dans un bécher contenant une solution de sulfate de zinc d'une part, et d'autre part d'une lame de cuivre plongée dans un bécher contenant une solution de sulfate de cuivre. Le contact électrique entre ces deux couples est assuré par un pont salin ou pont de jonction constitué d'une languette de filtre imbibée de chlorure de potassium ou de nitrate de potassium inerte aux deux couples.

1.2.2 Expérience et observations

Les deux lames sont reliées à un voltmètre par des fils électriques. Une tension électrique est détectée par le voltmètre. La lame de zinc constitue la borne (+) et la lame de cuivre la borne (-).

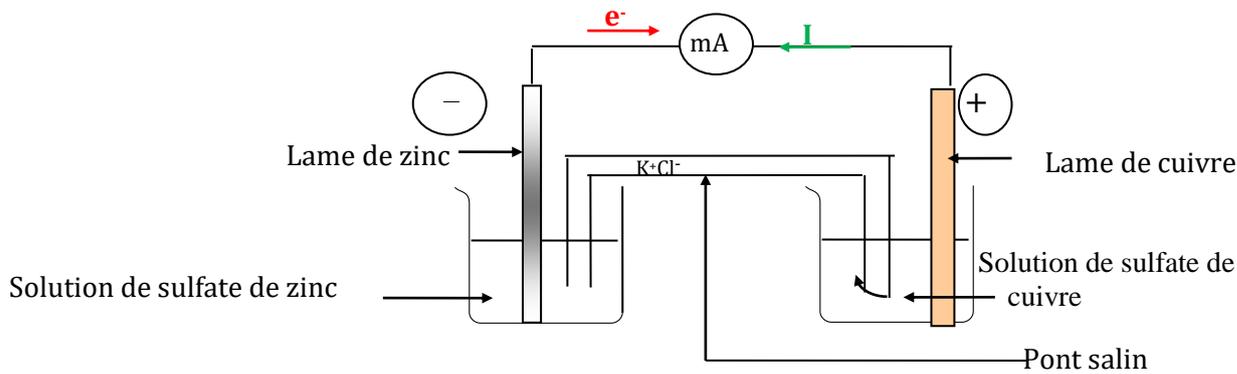


Schéma de la pile Daniell

Remarque : Les deux lames sont appelées électrodes. Chaque compartiment constitue une demi-pile.

1.2.3 Interprétation

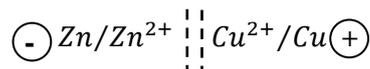
- A l'électrode de zinc (-) : les atomes de zinc cèdent des électrons et se transforment en ions Zn^{2+} .
La demi-équation d'oxydation est : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$
- A l'électrode de cuivre (+) : les ions cuivre II (Cu^{2+}) captent les électrons cédés par les atomes de zinc et se transforment en métal cuivre.
La demi-équation de réduction est : $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

L'équation-bilan de la transformation électrochimique est : $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

Remarques :

- Le pôle négatif d'une pile est toujours le siège d'une réaction d'oxydation tandis que le pôle positif est le siège d'une réaction de réduction.
- La concentration en ions Cu^{2+} diminue tandis que la masse de cuivre augmente.
- La concentration en ions Zn^{2+} augmente tandis que la masse de la lame de zinc diminue.

1.2.4 Notation conventionnelle de la pile Daniell



2. AUTRES EXEMPLES DE PILES

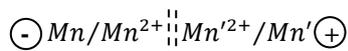
Piles	Pôle « + »	Pôle « - »	Demi-équations	Equations-bilans	Notation (schéma)
Cu/Pb	Cu	Pb	pôle + : $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ pôle - : $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$	$Pb + Cu^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Cu$	$\ominus Zn/Zn^{2+} \parallel Cu^{2+}/Cu \oplus$
Pb/Fe	Pb	Fe	pôle + : $Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$ pôle - : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	$Pb + Fe^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Fe$	$\ominus Fe/Fe^{2+} \parallel Pb^{2+}/Pb \oplus$
Pb/Zn	Pb	Zn	pôle + : $Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$ pôle - : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$	$Pb + Zn^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Zn$	$\ominus Zn/Zn^{2+} \parallel Pb^{2+}/Pb \oplus$

▪ Généralisation

Soit deux couples oxydant-réducteurs Mn^{2+}/Mn et Mn'^{2+}/Mn' . Pour obtenir une pile à partir de ces couples, la borne négative est constituée par le métal le plus réducteur et la borne positive par le métal le moins réducteur (l'oxydant le plus fort).

Soit Mn le métal le plus réducteur.

Le schéma de la pile est le suivant :



Activité d'application

Recopie chacune des affirmations ci-dessous concernant la pile $Cu / Cu^{2+} \parallel Ag^+ / Ag$ et écris en face vrai si l'affirmation est vraie ou faux si elle est fausse.

- 1) La masse de l'électrode de cuivre augmente.
- 2) La masse de l'électrode de cuivre diminue.
- 3) La masse de l'électrode d'argent augmente.
- 4) La masse de l'électrode d'argent diminue.

Solution

- 1) La masse de l'électrode de cuivre augmente. (faux)
- 2) La masse de l'électrode de cuivre diminue. (vrai)
- 3) La masse de l'électrode d'argent augmente. (vrai)
- 4) La masse de l'électrode d'argent diminue. (faux)

3. NOTION DE POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION

3.1. Demi-pile à hydrogène : électrode de référence

Une demi-pile à hydrogène est constituée par une électrode de platine (Pt) plongeant dans une solution d'acide tandis qu'un courant de dihydrogène barbote au-dessus d'elle.

On admet que son potentiel est 0,00 V, pH = 0, et P = 1 atm alors l'électrode à hydrogène est dite standard et appelée **électrode standard à hydrogène (ESH)**.

Le couple H^+/H_2 est le couple de référence et son potentiel est choisi nul à toute température :

$$E(H^+/H_2) = 0 \text{ V.}$$

La demi-équation correspondante est : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

3.2 Définition du potentiel d'oxydoréduction

On peut constituer avec chaque couple oxydant-réducteur M^{n+} / M une demi-pile qui sera associée à la demi-pile H^+ / H_2 . La f.é.m. de la pile constituée est, par définition, le potentiel d'oxydoréduction du couple considéré.

$$E_{M^{n+}/M} = V_M - V_{ESH}$$

Remarque :

Si M est moins réducteur que H_2 alors $E_{M^{n+}/M} > 0$

Si M est plus réducteur que H_2 alors $E_{M^{n+}/M} < 0$

3.3. Electrode de référence secondaire : la demi – pile Cu^{2+}/Cu

La réalisation d'une ESH est très délicate. Dans la pratique elle est remplacée par une demi-pile d'un emploi plus commode et dont le potentiel est bien connu, appelée demi-pile de référence secondaire. La

demi-pile : Cu^{2+}/Cu . Si $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ et $T = 298 \text{ K}$, alors le potentiel est appelé potentiel normal. Celui du cuivre vaut : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$.

3.4. Potentiels normaux des couples M^{n+}/M

La différence de potentiel entre la lame du métal M et la lame de cuivre est :

$$V_{\text{M}} - V_{\text{Cu}} = (V_{\text{M}} - V_{\text{ESH}}) - (V_{\text{Cu}} - V_{\text{ESH}}) = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cu/M}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\circ}$$

Exemples de potentiels rédox standards

Couples	Cu^{2+}/Cu	Zn^{2+}/Zn	Fe^{2+}/Fe	Pb^{2+}/Pb	Ag^{+}/Ag
$E^{\circ} \text{ (V)}$	0,34	- 0,77	- 0,44	-0,13	0,80

3.5 Force électromotrice (f.é.m. m.) d'une pile

3.5.1 Définition

La force électromotrice d'une pile est égale à la différence du potentiel du couple dont l'électrode constitue le pôle positif et le potentiel du couple dont l'électrode constitue le pôle négatif.

3.5.2 f.é.m. standard de quelques piles

$$E^{\circ} = E^{\circ}(+) - E^{\circ}(-)$$

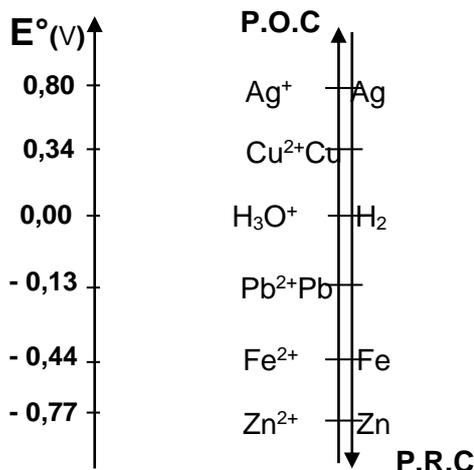
pile	Cu/Zn	Cu/Pb	Pb/Fe	Pb/Zn
$E^{\circ} \text{ (V)}$	1,11	0,47	0,78	0,64

4. CLASSIFICATION QUANTITATIVE DES COUPLES OXYDANTS/REDUCTEURS

4.1 Utilisation des potentiels d'oxydo-réduction

La connaissance des potentiels d'oxydoréduction permet d'établir une classification électrochimique quantitative des couples oxydant-réducteurs.

Exemples



4.2 Conclusion

- POC : pouvoir oxydant croissant; PRC : pouvoir réducteur croissant.
- Plus l'oxydant d'un couple est fort, plus son potentiel est élevé.
- Plus le réducteur d'un couple est fort, plus son potentiel est faible.

- Lorsque deux couples constituent une pile, la borne positive est celle qui correspond au couple de potentiel standard le plus élevé et la borne négative est celle qui correspond au couple de potentiel standard le plus bas
- La f.é.m. E d'une pile est égale à la différence entre les potentiels standards des couples présents à la borne positive et à la borne négative : $E = E^\circ_{(\text{couple borne+})} - E^\circ_{(\text{couple borne-})}$

Activité d'application

On réalise une pile avec les couples suivants : $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ ($E^\circ = -0,44 \text{ V}$) et Ag^+ / Ag ($E^\circ = +0,80 \text{ V}$).

- 1) La borne (+) est : a) Fe ; b) Ag
- 2) La borne (-) est : a) Fe ; b) Ag
- 3) La f.é.m. de la pile ainsi réalisée est : a) $E = 0,36 \text{ V}$; b) $E = 1,24 \text{ V}$

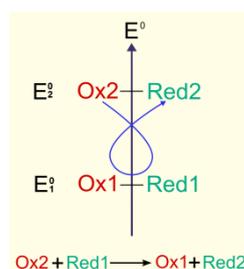
Recopie la lettre qui correspond à la bonne réponse dans chacun des cas ci-dessus.

Solution

- 1) b) Ag
- 2) a) Fe
- 3) b) $E = 1,24 \text{ V}$

4.3 Prédiction des réactions

La seule réaction spontanée possible entre deux couples oxydant-réducteurs est celle entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.



5. QUELQUES PILES E ELECTROCHIMIQUES

5.1. Pile de volta

Elle a été inventée en 1800 par Alessandro Volta.

L'équation-bilan du fonctionnement de cette pile est : $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{HO}^- + \text{H}_2$.

5.2 Pile Leclanché

Georges Leclanché est l'inventeur de la première pile saline (contenant du sel).

Le bilan de la réaction est : $\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{MnO}(\text{OH}) (\text{s})$

5.3 Pile alcaline

On appelle pile alcaline une pile dont l'électrolyte est alcalin (basique).

Exemple : la pile Duracell.

La réaction totale est :



Remarque : une pile neuve est chargée. Elle se décharge à l'usage. Pour une pile usagée, l'un des réactifs est entièrement consommé. Elle ne doit pas être rechargée.

5. 4 Les accumulateurs

Les accumulateurs ou batteries sont des composants qui peuvent être rechargés.

Branchés à un circuit, ils fournissent spontanément de l'électricité et se déchargent. En les branchant aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse du précédent (électrolyse), leurs systèmes évoluent alors dans le sens contraire de leur sens d'évolution spontanée, ils se chargent.

SITUATION D'ÉVALUATION

Après le cours de chimie sur la classification quantitative des couples oxydant/réducteurs, ton groupe d'élèves de la 1^{ère} C du Lycée Moderne de Grand-Lahou veut fabriquer des piles pour vérifier ses acquis. Il utilise des couples oxydant-réducteurs suivants:

$$\begin{array}{l} \text{A} \left\{ \begin{array}{l} E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V} \\ E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80\text{V} \end{array} \right. \\ \text{B} \left\{ \begin{array}{l} E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{V} \\ E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = +0,86\text{V} \end{array} \right. \end{array}$$

Il t'est demandé de guider le groupe.

1. Définis la f.é.m d'une pile.
2. Donne les schémas conventionnels de chacune des piles obtenues.
3. Ecris les demi-équations électroniques aux électrodes.
4. Déduis-en les équation-bilans de fonctionnement de ces piles.
5. Détermine la f.é.m de chaque pile.

Solution

1. La f.é.m d'une pile est la différence de potentiel du couple dont l'électrode constitue le pôle positive et le couple dont l'électrode constitue le pôle négatif.

2. Schémas des piles : $\ominus \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+/\text{Ag} \oplus$ $\ominus \text{Cu}/\text{Cu}^{2+} \parallel \text{Hg}^{2+}/\text{Hg} \oplus$

3. Demi-équations électroniques

Pile A : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ et $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$; pile B : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ et $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$.

4. Equations- bilans.

A : $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

B : $\text{Cu} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Hg}$.

5. F.é.m. de chaque pile

- Pile A : $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$

- Pile B : $E = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,86 - 0,34 = 0,52 \text{ V}$

III. EXERCICES

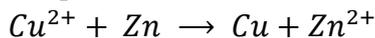
Exercice 1

Une lame de zinc introduite dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre II se recouvre d'un dépôt brun rouge, alors qu'une lame de cuivre introduite dans une solution de sulfate de zinc ne se recouvre pas de dépôt.

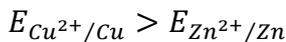
1. Ecris l'équation bilan de la réaction .
2. Compare les potentiels standards des couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu .

Solution

1. Equation bilan :



2. Comparaison des potentiels standards des couples :



Exercice 2

1. Indique la place du couple H^+/H_2 dans la classification des couples oxydants reducteurs.

2. Montre que l'acide chlorhydrique peut reagir avec le manganese et non avec le platine.

3. Ecris l'équation de la reaction de l'acide chlorhydrique avec le manganese.

Donnees potentiels standards d'oxydoreduction



Solution

1. Place du couple H^+/H_2 :

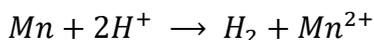
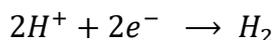
Le couple H^+/H_2 a pour potentiel standard $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$; il est placé à l'origine de la classification.

2.

– $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ donc l'ion H^+ réagit avec le manganese (Mn) ;

– $E_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ donc l'ion H^+ ne peut pas réagir avec le platine (Pt).

3. Equation bilan :



Exercice 3

Soient les potentiels normaux des couples oxydants/reducteurs suivants :



1. Determine la reaction possible entre ces couples

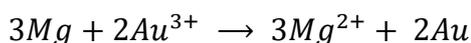
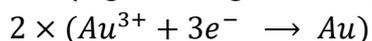
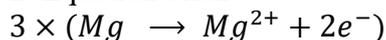
2. Ecris l'équation bilan de cette relation.

Solution

1. Réaction possible :

$E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} > E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$ donc les ions Au^{3+} sont réduits par le magnésium (Mg)

2. Equation bilan :



Exercice 4

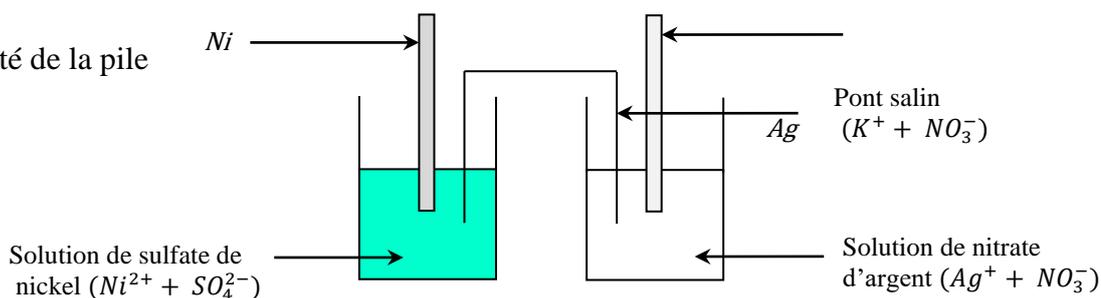
Au cours d'une séance de travaux pratiques ton groupe veut approfondir ses connaissances sur les piles électrochimiques. Pour cela ton groupe réalise avec l'aide de ton professeur une pile standard mettant en jeu les couples oxydant réducteurs Ag^+/Ag et Ni^{2+}/Ni de f.é.m. respectives $E_{Ag^+/Ag} = 0,8 V$ et $E_{Ni^{2+}/Ni} = 0,23 V$.

Tu es le rapporteur de ton groupe

1. Décris, en t'aidant d'un schéma annoté, la réalisation d'une telle pile.
2. Détermine
 - 2.1. La polarité de la pile
 - 2.2. Sa f.é.m.
3. Ecris l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

Solution

1. schéma annoté de la pile



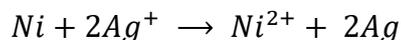
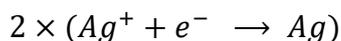
- 2.1. Polarité :

$E_{Ag^+/Ag} > E_{Ni^{2+}/Ni}$ donc la borne positive est l'électrode d'argent (Ag) et la borne négative est l'électrode de nickel.

- 2.2. f.é.m. de la pile

$$E = E_{Ag^+/Ag} - E_{Ni^{2+}/Ni} = 0,8 - 0,23 = 0,57 V$$

3. Equation bilan



Exercice 5

Lors d'une manipulation au laboratoire de chimie du lycée, ton groupe relie par un pont salin une demi-pile au cuivre et une demi-pile à l'étain afin de l'étudier. La pile ainsi réalisée a pour pôle négatif l'électrode d'étain et pour f.é.m. $E = 0,48V$. Le potentiel redox standard du couple Cu^{2+}/Cu est $E^o = 0,34 V$. Les deux demi pile sont dans les conditions standard.

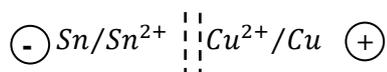
Tu présentes le travail du groupe

1. Donne le schéma conventionnel de cette pile
2. Ecris
 - 2.1. les réactions qui se produisent aux électrodes lorsque la pile débite.
 - 2.2. l'équation -bilan de fonctionnement de cette pile.
3. Détermine le potentiel redox $E_{Sn^{2+}/Sn}^o$

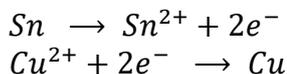
4. Compare les pouvoirs oxydants des ions Cu^{2+} et Sn^{2+} .

Solution

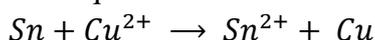
1. Schéma conventionnel



2.1. Equations aux électrodes



2.2. Equation bilan



3. Potentiel standard de la demi pile à l'étain

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Sn^{2+}/Sn} \Rightarrow E_{Sn^{2+}/Sn} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E$$
$$E_{Sn^{2+}/Sn}^o = 0,34 - 0,48 = -0,14 \text{ V}$$

4. Pouvoir oxydant

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^o > E_{Sn^{2+}/Sn}^o \text{ donc l'ion } Cu^{2+} \text{ est l'oxydant le plus fort.}$$

IV. DOCUMENTATION

Le potentiel standard d'oxydo-réduction

Définitions

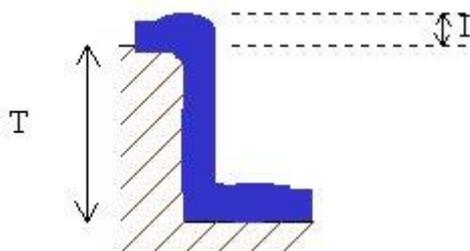
Le potentiel standard d'oxydoréduction est une grandeur exprimée en volts (V) associée à un couple rédox. Il permet de situer le couple sur une échelle des couples rédox.

Par convention, on le verra, le couple H^+/H_2 est associé au potentiel $V(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$.

Petit rappel de physique chimie :

Pour ceux qui n'ont jamais réussi à comprendre la différence entre tension et intensité, on propose ici un schéma qui permet d'établir que la tension est bien une différence entre deux potentiels. La tension peut en effet être assimilée à la hauteur de la chute d'eau, qui est égale à la différence entre les altitudes (potentiels) de départ et d'arrivée.

Cette tension est à distinguer de l'intensité qui peut être assimilée au débit de la chute d'eau qui ne dépend pas de la hauteur de la cascade mais seulement de la quantité d'eau disponible en amont de la cascade.



Remarque : Si le " bas " de la cascade se situe à l'altitude zéro, il est clair que la hauteur de la chute sera égale à l'altitude du haut de la cascade. On voit ici s'ébaucher l'intérêt de placer le couple H^+/H_2 à un potentiel égal à 0V.