

### Chapitre C1. Réactions d'oxydo-réduction



*A la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, Galvani et Volta inventent les « piles » dont le but est de récupérer l'énergie d'une réaction chimique sous forme électrique.*

*La photographie ci-contre est celle d'une pile Volta : il s'agit d'un empilement de disques de cuivre et de zinc séparés par un tissu imbibé d'eau salée. Elle correspond à une association série de nombreuses « piles élémentaires » aussi appelées « cellules galvaniques ».*

#### INTRO :

Les réactions d'oxydo-réduction interviennent fréquemment dans la vie quotidienne : oxydation des aliments à l'air libre, corrosion des métaux, photosynthèse... et elles sont parfois couplées à des réactions acido-basiques.

Dans ce chapitre, on étudie ces réactions et une de leurs principales applications : les piles électrochimiques. Les espèces considérées seront soit des solutés en solution aqueuse diluée (état physique <sub>(aq)</sub>), soit le solvant (l'eau), soit des solides purs seuls dans leur phase (état physique <sub>(s)</sub>).

Buts de ce chapitre : introduire le vocabulaire associé aux réactions d'oxydo-réduction ; étudier des piles électrochimiques ; introduire les notions de « nombre d'oxydation » et de « potentiel d'électrode » ; établir des diagramme de prédominance et d'existence.

#### Plan du chapitre :

A) Oxydants et réducteurs .....	2
1) Mise en évidence .....	2
2) Définitions.....	2
3) Exemples d'oxydants et de réducteurs usuels .....	3
4) Nombre d'oxydation.....	3
5) Réaction d'oxydo-réduction .....	4
B) Pile électrochimique .....	5
1) Constitution .....	5
2) Potentiels – Tension à vide .....	6
3) Analyse du fonctionnement d'une pile (Cours-TD) .....	8
4) Autres piles - Accumulateur : cf annexe 2 .....	10
C) Aspect thermodynamique (Cours-TD) .....	11
1) Diagramme de prédominance ou d'existence.....	11
2) Prévision du caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction redox .....	12
3) Lien entre constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et potentiels standards .....	13
Annexe n°1 : Electrodes de référence.....	14
Annexe n°2 : Autres piles – Accumulateurs .....	15

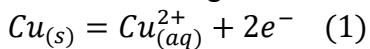
## A) Oxydants et réducteurs

### 1) Mise en évidence

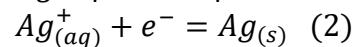
On laisse une lame de cuivre  $Cu_{(s)}$  dans une solution incolore de nitrate d'argent ( $Ag_{(aq)}^+, NO_3^-_{(aq)}$ ). On constate la formation d'un dépôt gris d'argent  $Ag_{(s)}$  sur la lame et la solution devient bleue, ce qui témoigne de la formation d'ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$ .



Cette réaction est un échange d'électrons entre les éléments  $Cu$  et  $Ag$  représenté par les ½ équations :



$Cu_{(s)}$  cède des électrons



$Ag^+_{(aq)}$  capte des électrons

### 2) Définitions

- ♦ **OXYDANT** : espèce chimique susceptible de **capter / gagner** un ou des **électron(s)** ;
- ♦ **REDUCTEUR** : espèce chimique susceptible de **céder / perdre** un ou des **électron(s)** ;
- ♦ **Couple oxydant/réducteur** (ou **couple redox**) : ensemble d'un oxydant et d'un réducteur, dits conjugués, se correspondant par l'échange de  $n$  ( $\geq 1$ ) électron(s).

- ♦ **½ équation électronique** :  $\beta \text{ ox} + n e^- = \delta \text{ red}$

Cette réaction électrochimique peut avoir lieu **au niveau d'une électrode conductrice** mais attention les électrons ( $e^-$ ) **n'existent pas à l'état libre en solution**.

- ♦ **OXYDATION** : **perte** d'un ou plusieurs électron(s). *C'est un réducteur qui peut subir une oxydation.*

- ♦ **REDUCTION** : **gain** d'un ou plusieurs électron(s). *C'est un oxydant qui peut subir une réduction.*

- ♦ Si une espèce a à la fois un caractère **oxydant et réducteur**, elle est dite **AMPHOLYTE REDOX**.

Ex :  $Cu^+_{(aq)}$  ( $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu^+_{(aq)}$  et  $Cu^+_{(aq)}/Cu_{(s)}$ ) ;  $H_2O_2(aq) \dots$

- ♦ Une telle espèce peut réagir sur elle-même pour produire ses espèces conjuguées, par exemple :



La réaction dans le sens **direct** (resp<sup>t</sup> **inverse**) est nommée **DISMUTATION** (resp<sup>t</sup> **MEDIAMUTATION**).

Rq : Analogie

	Acido-basique	Oxydo-réduction	
Espèce échangée	$H^+$	$e^-$	Comme pour les couples acido-basiques, plus l'oxydant est fort, plus son réducteur conjugué est faible et inversement : cf classification des couples ox/red § C.2.
Accepteur	Base $A^-$	Oxydant ox	
Donneur	Acide $AH$	Réducteur red	

### 3) Exemples d'oxydants et de réducteurs usuels

Nom – Formule	Nature	Contexte	Couple(s)
Eau <sup>(*)</sup> $H_2O$	Ampholyte redox		$H_2O$ oxydant : $H_2O/H_{2(g)}$ $H_2O$ réducteur : $O_{2(g)}/H_2O$
Ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$	Ampholyte redox	Antidote à certains biocides ou armes chimiques telles que $Cl_2$	$S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ oxydant : $S_2O_3^{2-}_{(aq)}/S_{(s)}$ $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ réducteur : $S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}$
Ion permanganate $MnO_4^-_{(aq)}$	Oxydant	En chimie analytique pour titrer ; En médecine pour désinfecter	$MnO_4^-_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$
Ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$	Oxydant	Ethylotests : il est orange et l'éthanol le réduit en $Cr^{3+}$ vert	$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$
Ion hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$	Oxydant	Désinfectant (eau de Javel)	$ClO^-_{(aq)}/Cl^-_{(aq)}$
Peroxyde d'hydrogène = eau oxygénée $H_2O_2(aq)$	Ampholyte redox	Agent de blanchiment et antiseptique	$H_2O_2(aq)$ oxydant : $H_2O_2(aq)/H_2O_{(aq)}$ $H_2O_2(aq)$ réducteur : $O_2(aq)/H_2O_2(aq)$

(\*) **NE PAS CONFONDRE LES COUPLES OX/RED DE L'EAU AVEC LES COUPLES ACIDE/BASE DE L'EAU !**

### 4) Nombre d'oxydation

- Le nombre d'oxydation (noté n.o.) **d'un élément** dans un édifice est un nombre algébrique, qui rend compte de l'état d'oxydation de cet élément dans l'édifice considéré.  
Il est noté en chiffres romains avec son signe.
- Dans un couple ox/red, l'oxydant (resp<sup>t</sup> le réducteur) est l'espèce contenant l'élément au n.o. le plus élevé (resp<sup>t</sup> faible).

**A RETENIR : Dans les « corps usuels »,  $H$  et  $O$  seront dans les états d'oxydation :**

$$\text{n.o.}(H) = + \text{I} \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(O) = - \text{II}$$

On parlera de « **corps usuels** », chaque fois que  $H$  sera lié à un élément plus électronégatif que lui et que  $O$  sera lié à un élément moins électronégatif que lui.

● Exceptions : corps « non usuels »

Pour  $H$ , dans les « **hydrures** »,  $\text{n.o.}(H) = - \text{I}$  :  $H$  présent sous forme d'ion  $H^-$ . Ex : hydrure de lithium  $LiH$ .

Pour  $O$ , dans les « **peroxydes** » où est présent le motif  $-O-O-$ ,  $\text{n.o.}(O) = - \text{I}$  puisqu'aucune polarisation n'est associée à la liaison  $O-O$ . Ex : peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , soit  $H-O-O-H$  :  $\text{n.o.}(H) = + \text{I}$  et  $\text{n.o.}(O) = - \text{I}$ .



**Détermination du n.o. d'un élément dans un édifice polyatomique**

① Equation correspondant à la conservation de la charge :

$$\sum \text{n.o. (éléments de l'édifice)} = \text{charge totale de l'édifice}$$

② Isoler le n.o. de l'élément étudié dans l'édifice.

③ Calculer ce n.o. en utilisant les n.o. usuels des éléments  $H$  et  $O$ .

### ➲ Exercice classique : calculs de n.o.

- i) Calculer le n.o. de l'élément Soufre dans : S SO<sub>2</sub> SO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>S SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>  
 ii) Vérifier que S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> est l'oxydant du couple S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub>/S<sub>(s)</sub> et le réducteur du couple S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub>.

**NB** : H a donc le même n.o. dans les espèces H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup>. Du point de vue de l'oxydoréduction, ces espèces sont donc « équivalentes » mais bien sûr elles ne le sont pas du point de vue acido-basique !

## 5) Réaction d'oxydo-réduction

### DEFINITION :

Une **REACTION D'OXYDO-REDUCTION** est un échange équilibré d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple :

$$v_1 \text{ ox}_1 + v_2 \text{ red}_2 = v_1' \text{ red}_1 + v_2' \text{ ox}_2$$

ox<sub>1</sub> est réduit : il capte les électrons cédés par red<sub>2</sub> qui lui est oxydé.

► Aucun électron n'apparaît dans l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction.

Rq : Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution mais ils peuvent être échangés :

- Soit **directement** au sein de la solution entre les espèces ;
- Soit par l'intermédiaire d'un **circuit électrique** (cf piles et électrolyse § B).

Lors une **oxydation**, il y a augmentation du **n.o.** de l'élément qui la subit ;

Lors une **réduction**, il y a diminution du **n.o.** de l'élément qui la subit.

### Méthode pour obtenir l'équation bilan d'une réaction d'oxydo-réduction

 <i>Equation bilan d'une réaction redox</i>	<p>a) <u>Identifier les réactifs</u> : l'oxydant et le réducteur de deux couples redox.</p> <p>b) <u>Ecrire chaque ½ équation en respectant les règles de conservation, dans l'ordre :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>① de l'<b>élément principal</b> (celui qui change de n.o.) ;</li> <li>② de l'élément <b>O</b> en équilibrant avec le solvant H<sub>2</sub>O ;</li> <li>③ de l'élément <b>H</b> en équilibrant avec les ions H<sup>+</sup> ;</li> <li>④ de la <b>charge</b> en équilibrant avec e<sup>-</sup>.</li> </ul> <p>c) <u>Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction en combinant les 2 ½ équations</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>① Combiner les 2 ½ équations pour qu'<b>aucun électron n'apparaisse dans l'équation bilan</b>.</li> <li>② Ecriture finale de l'équation bilan :           <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Si rien n'est imposé dans l'énoncé : L'équation bilan fait alors intervenir des ions H<sup>+</sup>.</li> <li>◆ S'il est imposé <u>d'équilibrer avec H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></u> plutôt qu'avec H<sup>+</sup> :</li> </ul>           Ajouter autant de H<sub>2</sub>O qu'il y a de H<sup>+</sup> puis écrire que (H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O) = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.         </li> <li>◆ Si la réaction se déroule en <u>milieu basique</u> :</li> </ul> Ajouter autant de HO <sup>-</sup> qu'il y a de H <sup>+</sup> puis écrire que (H <sup>+</sup> + HO <sup>-</sup> ) = H <sub>2</sub> O.
---	--

### ➲ Exercice classique : déterminer l'équation bilan d'une réaction ox/red

- i) Oxydation de l'eau ;
- ii) Réduction de l'eau ;
- iii) Réduction du diiode (couple I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>) par les ions thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> ;
- iv) Oxydation de Fe<sup>2+</sup> (couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) par l'ion permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup><sub>(aq)</sub> ;
- v) Oxydation de l'éthanol CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (couple CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) par l'ion dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> en milieu basique.

**NB** : D'après ii), d'un point de vue de l'oxydoréduction, les couples H<sub>2</sub>O/H<sub>2(g)</sub> et H<sup>+</sup>/H<sub>2(g)</sub> sont « équivalents ».

## B) Pile électrochimique

### 1) Constitution

**PILE électrochimique** : système permettant de **convertir** de l'énergie **chimique** en énergie **électrique**.

Son fonctionnement est basé sur une **réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement favorable**.

Le dipôle électrique correspondant à une pile **fonctionne en générateur** ( $P_{\text{fournie}} > 0$ ).

Une **pile électrochimique** est un dispositif formé de :

- 2 **½ piles** : chaque **½ pile** est un ensemble constitué d'un **couple oxydant/réducteur** et un **électrolyte** (i.e. une solution contenant des ions) **en contact avec une électrode conductrice**.

L'électrode peut être le réducteur du couple, s'il est un métal solide, ou un conducteur inerte (platine, graphite) si le réducteur du couple est un ion ou un gaz, cf exemples ci-dessous.

- Un **pont salin** aussi appelé jonction électrolytique.

Le pont salin peut être un tissu imbibé d'une solution électrolytique ou un tube contenant une solution électrolytique gélifiée ou une paroi poreuse.

*Rq : Un électrolyseur est système permettant de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique. Son fonctionnement est basé sur une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement défavorable : il faut apporter de l'énergie électrique au système pour forcer la réaction.*

*Un accumulateur est un générateur électrochimique rechargeable. Il permet ainsi de stocker l'énergie, sous forme chimique, pour l'utiliser ultérieurement sous forme électrique.*

Exemples de **½ piles** :

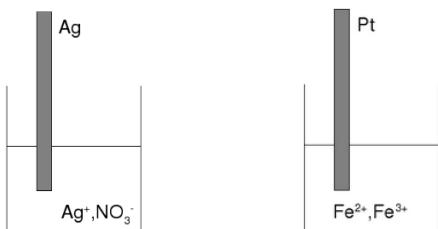
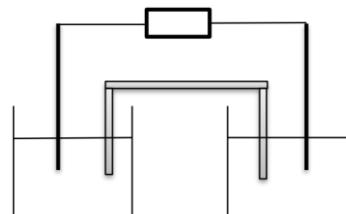
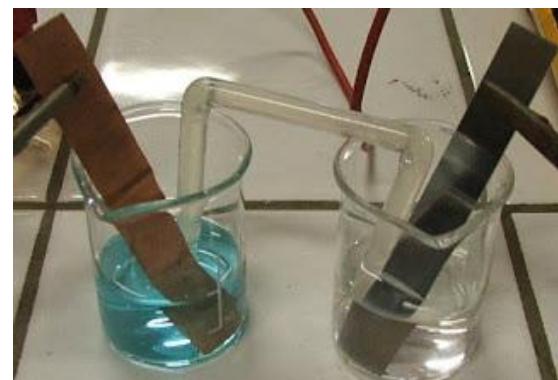


Schéma d'une pile électrochimique :



Pile Daniell (1836)

Le **cylindre intérieur poreux** contient une solution de **sulfate de cuivre** et une **électrode de cuivre** et le **cylindre extérieur étanche** contient une solution de **sulfate de zinc** et une **électrode de zinc**.



Pile Daniell équivalente

Un bécher contient une **solution de sulfate de cuivre** dans laquelle trempe une lame de **cuivre** et un 2<sup>nd</sup> bécher contient une **solution de sulfate de zinc** dans laquelle trempe une lame de **zinc**. Les deux solutions sont reliées par un **tube contenant une solution électrolytique gélifiée**.

On nomme **Anode** l'électrode où se produit **l'Oxydation**.

On nomme **Cathode** l'électrode où se produit la **Réduction**.

Les **Anions** du pont salin et de la solution se dirigent vers l'**Anode** et les **Cations** vers la **Cathode**.

Dans une pile électrochimique, les **réactifs sont séparés** dans deux demi-piles pour qu'on assiste à un **échange indirect d'électrons** (par le circuit électrique) entre le réducteur de l'anode et l'oxydant de la cathode. Le **courant électrique** peut circuler grâce à la circulation d'électrons, dans les électrodes et le **circuit électrique extérieur**, et à la circulation d'ions, dans les solutions et le pont salin.

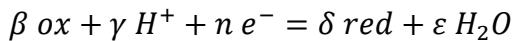
## 2) Potentiels – Tension à vide

### a) Potentiel d'électrode

Le **potentiel d'électrode** est une grandeur associée au couple ox/red qui correspond à la différence de potentiel entre l'électrode conductrice et la solution avec laquelle elle est en contact. On note ce potentiel  $E(\text{ox/red})$  et il s'exprime en **Volt**.

En l'absence de courant circulant dans l'électrode, le potentiel d'électrode est nommé **potentiel de Nernst**  $E_{\text{Nernst}}$ .

Soit un couple oxydant / réducteur de demi-équation électronique :



**NB** : la ½ équation électronique doit être **équilibrée avec H<sup>+</sup>** (\*).

- Pour une température  $T$  quelconque :

La **FORMULE DE NERNST** s'écrit :

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a(\text{ox})^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{red})^\delta \cdot C^0} \right)$$

Avec :  $E_{\text{Nernst}}$  : **potentiel de Nernst**, USI : V

$E^\circ$  : **potentiel standard** du couple ox/red, USI : V

$R$  : constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;

$T$  : température, USI : K ;

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la ½ équation électronique ;

$F$  : **constante de Faraday** = |charge| d'une mole d'électrons :  $F = eN_a \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .

- **A T = 25°C = 298 K**, la **formule de Nernst** peut s'écrire :

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{\alpha}{n} \log \left( \frac{a(\text{ox})^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{red})^\delta \cdot C^0} \right)$$

Avec :  $\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$  pour  $T = 298 \text{ K}$  (coefficient de Nernst).

Rq : Pour un couple ox/red donné,  $E^\circ$  ne dépend que de la température  $T$ ; (\*) les potentiels standard des couples ox/red sont tabulés à pH = 0.

➲ **Exercice classique** : Exprimer les potentiels de Nernst suivants :  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})$  et  $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ .

## b) Electrodes de référence

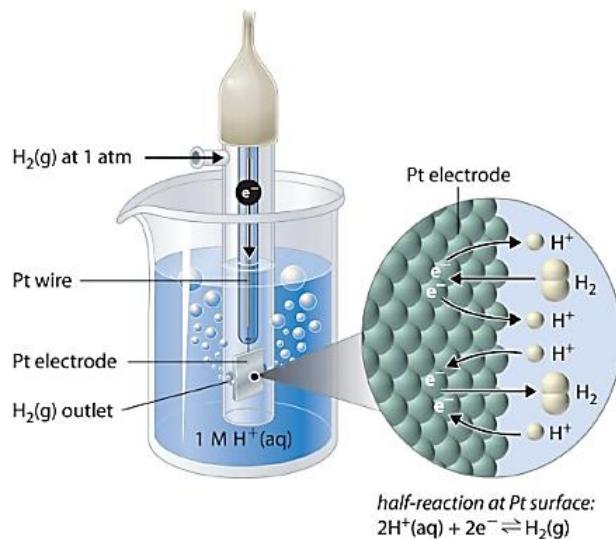
Ni le potentiel de Nernst, ni le potentiel standard ne sont mesurables de façon absolue : on ne peut mesurer expérimentalement que des ddp entre deux électrodes.

**On choisit donc une électrode de référence i.e. telle que son potentiel est fixe.**

On choisit le couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  comme **couple de référence** et on pose  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}$  quelle que soit la température.

Tous les autres potentiels standards sont définis en prenant  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}$  : il s'agit donc de la référence des potentiels standards.

Constitution d'une électrode standard à hydrogène (ESH) :



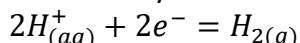
Notée  $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ , cette électrode est associée au couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  de  $\frac{1}{2}$  équation :  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

On a  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$  et  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $E_{\text{ESH}} = 0,00 \text{ V}$ .

L'ESH est un **idéal** de référence, elle est peu utilisée en pratique. On lui préfère notamment l'électrode au calomel saturé (ECS), cf annexe 1.

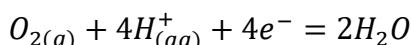
Potentiels standard des couples de l'eau :

♦ Couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$  équivalent, du point de vue de l'oxydoréduction, au couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  :



**Potentiel standard :  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}$  quelle que soit T**

♦ Couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$  :



**Potentiel standard :  $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  à T = 298 K**

Autres exemples à 298 K :  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$ .

## c) Tension à vide d'une pile

♦ La **tension à vide** ou **force électromotrice** (fém) *prévue par la thermodynamique*\* d'une pile est la différence de potentiel entre la borne positive et la borne négative de la pile lorsque le circuit est ouvert i.e. pour  $I = 0$ .

La **tension à vide d'une pile** est égale à la **différence de potentiels de Nernst de chaque  $\frac{1}{2}$  pile** :

$$U_0 = E_{\text{Nernst+}} - E_{\text{Nernst-}}$$

\* On ne prend pas en compte ici les aspects cinétiques.

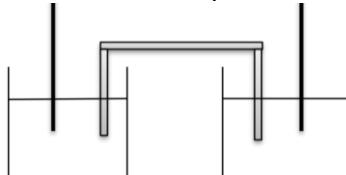
Rq : Expérimentalement, on mesure  $U_0$  en branchant un voltmètre aux bornes de la pile. En effet, l'impédance d'entrée du voltmètre étant très grande ( $\approx 10 \text{ M}\Omega$ ), l'intensité dans le circuit est nulle.

### 3) Analyse du fonctionnement d'une pile (Cours-TD)

#### a) Polarité de la pile – Sens de déplacement des porteurs de charge – Nature des électrodes

On peut déterminer le fonctionnement d'une pile en calculant les potentiels d'électrode de chaque demi-pile ou en mesurant sa tension à vide ou l'intensité du courant.

⇒ Exercice classique : Analyse du fonctionnement de la pile Daniell (3 cas de figure)



Un bêcher contient une **solution de sulfate de cuivre** ( $Cu^{2+}_{(aq)}, SO_4^{2-}_{(aq)}$ ) dans laquelle trempe une lame de **cuivre** et un 2<sup>nd</sup> bêcher contient une **solution de sulfate de zinc** ( $Zn^{2+}_{(aq)}, SO_4^{2-}_{(aq)}$ ) dans laquelle trempe une lame de **zinc**. Les deux solutions sont reliées par un **tube contenant une solution** de nitrate d'ammonium **gélifiée** ( $NH_4^+_{(aq)}, NO_3^-_{(aq)}$ ).

- ♦ Cas ① : Les concentrations des solutions de sulfate de cuivre et de zinc étant égales à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, on peut déterminer les potentiels d'électrode de chaque demi-pile.
  - Déterminer les potentiels de Nernst de chaque demi-pile en fonction des potentiels standards et des concentrations  $[Cu^{2+}]$  et  $[Zn^{2+}]$ .
  - Faire les AN en utilisant les valeurs des concentrations initiales et en déduire la polarité de la pile.
  - Puisque la pile fonctionne en générateur, identifier le sens de déplacement effectif des électrons lorsque la pile débite un courant. En déduire les réactions électrochimiques qui se produisent dans chaque demi-pile.
  - En déduire la nature anode / cathode de chaque électrode.
  - Donner l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction relative au fonctionnement de la pile Daniell.

♦ Cas ② : Avec un voltmètre, on mesure la tension à vide de la pile.

On branche un **voltmètre** aux bornes de la pile : borne « COM » sur l'électrode de Zn. On mesure alors la tension :  $U_0 = V(Cu) - V(Zn) = 1,1 V$

i) Identifier la polarité de la pile.

*La suite du raisonnement est la même que dans le cas ①.*

**NB :** Retrouver la valeur de la tension à vide de la pile mesurée en utilisant les valeurs des concentrations initiales des solutions, cf ①.

♦ Cas ③ : Avec un ampèremètre, on mesure l'intensité du courant que la pile débite.

On câble en série entre les électrodes de la pile un **ampèremètre** et une résistance ( $R = 10 \Omega$ , par exemple). Lorsque la borne « COM » est branchée sur l'électrode de Zn, on mesure  $i > 0$ .

i) Identifier le sens de déplacement effectif des électrons lorsque la pile débite un courant.

*La suite du raisonnement est la même que dans les cas précédent.*

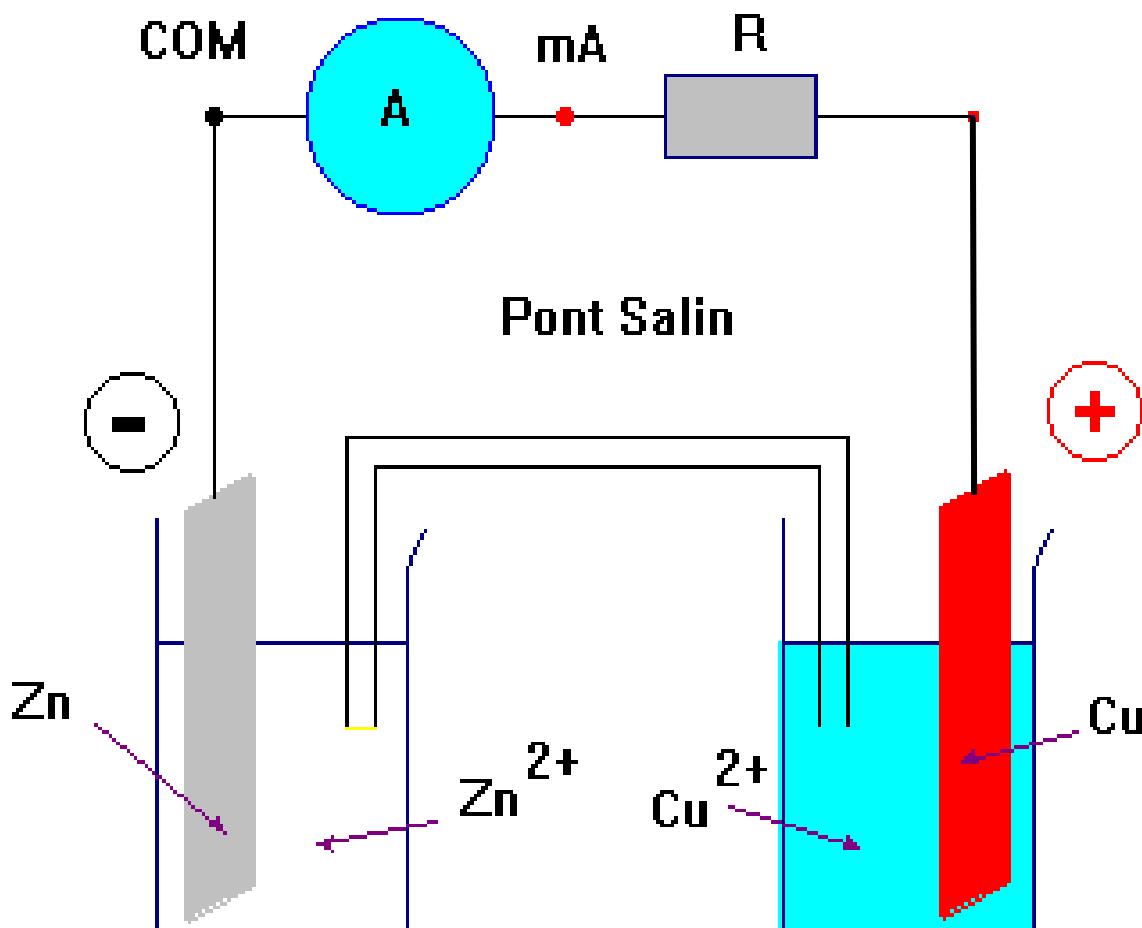
On symbolise la pile par :



Avec à gauche, le pôle négatif ; à droite, le pôle positif et au centre le pont salin (||).

Le schéma électrique équivalent de la pile Daniell en convention générateur est donc :

Schéma bilan du déplacement des porteurs de charges dans la pile Daniell



➲ **Exercice classique** : Représenter le déplacement des électrons, du courant, des cations ( $\text{NH}_4^+$ ) et des anions ( $\text{NO}_3^-$ ) qui constituent le pont salin.

✿ Nécessité du pont salin – Son rôle est double :

- Il assure la **fermeture du circuit** électrique : les porteurs de charges dans le pont salin sont des **ions** (cations et anions) **inertes** i.e. qu'ils n'interviennent pas dans les réactions d'oxydoréduction.
- Il assure **l'électroneutralité** des solutions de sulfate de cuivre et de zinc en apportant ses ions inertes.

Généralisation :



**Analyse du fonctionnement d'une pile électrochimique**

Cas ① On connaît la composition initiale de la pile donc on peut calculer puis comparer les potentiels de Nernst initiaux de chaque demi-pile.  
 Cas ② On mesure la tension à vide de la pile avec un voltmètre.  
 Cas ③ On mesure l'intensité du courant débité par la pile avec un ampèremètre.  
 Dans tous les cas, on peut en déduire :
 

- la polarité de la pile
- le sens de déplacement effectif des porteurs de charge
- les réactions (oxydation ou réduction) qui s'effectuent au niveau de chaque  $\frac{1}{2}$  pile et donc identifier l'anode et la cathode de la pile.

### b) Usure d'une pile – Capacité électrique d'une pile (Cours-TD)

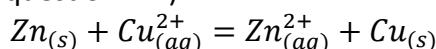
#### ♦ Evolutions de la composition chimique et de la tension à vide d'une pile en fonctionnement

On câble en série entre les électrodes de la pile un **ampèremètre** et une résistance ( $R = 10 \Omega$ , par exemple) et on laisse fonctionner la pile entre les instants  $t_i$  et  $t_f$ .

On constate que la **masse de l'électrode de zinc (resp<sup>t</sup> de cuivre) a diminué (resp<sup>t</sup> augmenté)** au cours du temps.

On constate que sa tension à vide diminue au cours du temps.

Ces observations sont cohérentes avec l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction relative au fonctionnement de la pile Daniell (cf question ①v) :



Lors du fonctionnement,

- $Cu^{2+}_{(aq)}$  est réduit en  $Cu_{(s)}$  donc  $m_{Cu_{(s)}} \nearrow$  et  $[Cu^{2+}] \searrow$
- $Zn_{(s)}$  est oxydé en  $Zn^{2+}_{(aq)}$  donc  $m_{Zn_{(s)}} \searrow$  et  $[Zn^{2+}] \nearrow$ .

Finalement, la tension à vide  $E = E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn_{(s)}) + 0,03 \cdot \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}\right)$  diminue.

#### Bilan :

La tension à vide d'une pile **diminue** au cours de son fonctionnement et la pile s'arrête de fournir du courant (pile « usée ») lorsque  $E$  s'annule i.e. que les potentiels de l'anode et de la cathode sont égaux.

**Le fonctionnement d'une pile correspond à l'évolution SPONTANEE du système vers l'état d'EQUILIBRE électrochimique qui est atteint lorsque la pile est « usée ».**

Attention : lorsque la pile s'arrête, les réactifs ne sont pas nécessairement épuisés !

De façon générale : **à l'équilibre, les potentiels de tous les couples ox/red sont égaux.**

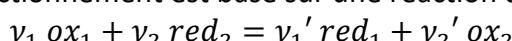
*Nous utiliserons cette dernière conclusion dans le § D.*

#### ♦ Exercice classique : Bilan de matière

On suppose qu'une pile Daniell fonctionne pendant  $\Delta t = 1 \text{ h}$  en débitant un courant constant  $I = 0,5 \text{ mA}$ . Déterminer les variations de la masse de l'électrode de cuivre et de celle de zinc.

#### ♦ Charge électrique fournie par une pile

On considère une pile dont le fonctionnement est basé sur une réaction d'équation bilan :



La **CAPACITE électrique d'une pile**, notée  $Q$ , est la charge électrique maximale qu'elle peut fournir lors de son fonctionnement. Elle s'exprime en **Coulomb (1 C = 1 A.s)** ou en **Ampère.heure (1 A.h = 3600 C)**.

En introduisant  $\xi_{eq}$  l'avancement de la réaction à l'équilibre (en mol), on a :

$$Q = n_e \cdot \mathcal{F} = n_{bilan} \cdot \mathcal{F} \cdot \xi_{eq}$$

avec  $n_{bilan}$  le nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.  $n_e = n_{bilan} \cdot \xi_{eq}$  est la quantité de matière d'électrons (en mol) ayant circulé dans le circuit de l'anode à la cathode de l'état initial à l'état d'équilibre.

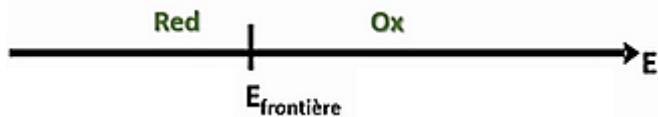
⚠ Ne pas confondre la capacité électrique d'une pile (homogène à une charge) avec la capacité d'un condensateur (en  $F$ ) : ces deux grandeurs n'ont pas la même dimension !

### 4) Autres piles - Accumulateur : cf annexe 2

## C) Aspect thermodynamique (Cours-TD)

### 1) Diagramme de prédominance ou d'existence

A l'aide de conventions de tracé précisées dans les problèmes (en fonction de l'état physique des différentes espèces), on peut tracer un diagramme de prédominance des solutés d'allure générale :



- ♦ Pour des **solutés** A et B en solution, l'espèce A **PREDOMINE** sur l'espèce B si  $[A] > [B]$ .
- ♦ Pour une **espèce solide**, on construit des **diagrammes d'existence**. La frontière entre une espèce soluble et un solide est par convention définie comme la limite d'apparition du solide.

<u>Méthode</u>	
 <b>Construction d'un diagramme de prédominance (a) / d'existence (b)</b>	<p>① Ecrire la <math>\frac{1}{2}</math> équation électronique.</p> <p>② Ecrire la <b>relation de Nernst</b>.</p> <p>(a) Couple constitué de <b>2 espèces ox/red solubles A et B</b> :</p> <p>③ Calculer le potentiel frontière <math>E_{fr}</math> qui correspond à <math>[A] = [B]</math>.</p> <p>(a') Couple constitué d'une espèce soluble et d'une espèce gazeuse : L'énoncé impose des « <b>conventions de concentration et de pression</b> » qui donnent la valeur de la concentration en espèce soluble et la pression partielle en espèce gazeuse à la frontière, appelées concentration et pression de travail.</p> <p>③ En déduire la valeur du potentiel frontière <math>E_{fr}</math>.</p> <p>(b) Couple dont une des <b>espèces est un solide</b> : L'énoncé impose une « <b>convention de concentration</b> » qui donne la valeur de la concentration en espèce soluble à la frontière, appelée concentration de travail.</p> <p>③ En déduire la valeur du potentiel frontière <math>E_{fr}</math>.</p> <p>④ Sur un axe de potentiel de Nernst, attribuer le domaine de prédominance / d'existence de chacune des deux espèces ox/red : espèce red pour <math>E &lt; E_{fr}</math> et espèce ox pour <math>E &gt; E_{fr}</math>.</p>

➲ **Exercice classique** : Construire le diagramme de prédominance / d'existence d'un couple ox/red

a)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  tel que  $E^\circ = 0,77 \text{ V}$

a')  $\text{NO}_{2(g)}/\text{NO}_{2(aq)}^-$  tel que  $E^\circ = 0,85 \text{ V}$  ; avec les conventions de trace :  $p_{\text{NO}_2} = 1 \text{ bar}$  et  $[\text{NO}_2^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

b)  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}_{(s)}$  tel que  $E^\circ = 0,52 \text{ V}$  ; avec la convention de tracé :  $[\text{Cu}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à la frontière

## 2) Prévision du caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction redox

Position du problème : Soit deux couples  $ox_1/red_1$  (de potentiel standard  $E^\circ_1$ ) et  $ox_2/red_2$  (de potentiel standard  $E^\circ_2$ ), la réaction entre  $ox_1$  et  $red_2$  est-elle thermodynamiquement favorisée ?

<b>Méthode au choix</b>  <b>Réaction favorisée ?</b>	<p><b>a) Méthode qualitative : Diagramme de prédominance / d'existence</b></p> <p>① Construire, en les superposant, les diagrammes de prédominance ou d'existence, réalisés avec les mêmes conventions, des couples ox/red étudiés.</p> <p>② - si les deux espèces présentent des domaines de prédominance / d'existence <b>disjoints</b> alors elles sont <b>incompatibles</b> → <b>réaction thermodynamiquement favorable</b> (<math>K^\circ &gt; 1</math>).  - dans le cas contraire alors les <b>espèces peuvent coexister</b> → <b>réaction défavorable</b>.</p> <p><b>b) Méthode qualitative : Echelle de potentiels standard et règle du γ</b></p> <p>Si <math>E_1^\circ &gt; E_2^\circ</math> : <math>ox_1</math> est l'<b>oxydant le plus fort</b> et <math>red_2</math> est le <b>réducteur le plus fort</b> → « <b>règle du γ</b> » : la réaction entre <math>ox_1</math> et <math>red_2</math> est <b>thermodynamiquement favorisée</b>.</p> <p>Si <math>E_1^\circ &lt; E_2^\circ</math> : la réaction entre <math>ox_1</math> et <math>red_2</math> est <b>thermodynamiquement défavorisée</b>.</p> <p><b>c) Méthode quantitative : ODG de <math>K^\circ</math></b></p> <p>La réaction est <b>thermodynamiquement favorable</b> ssi <math>K^\circ &gt; 1</math>.</p> <p>Si <math>K^\circ &gt; 10^3</math> : la réaction est considérée <b>totale</b> (quantitative) dans le sens direct.</p> <p><b>NB</b> : La constante d'équilibre se déduit des potentiels standard, cf § C3.</p>
---	---

Justification de la méthode b) :

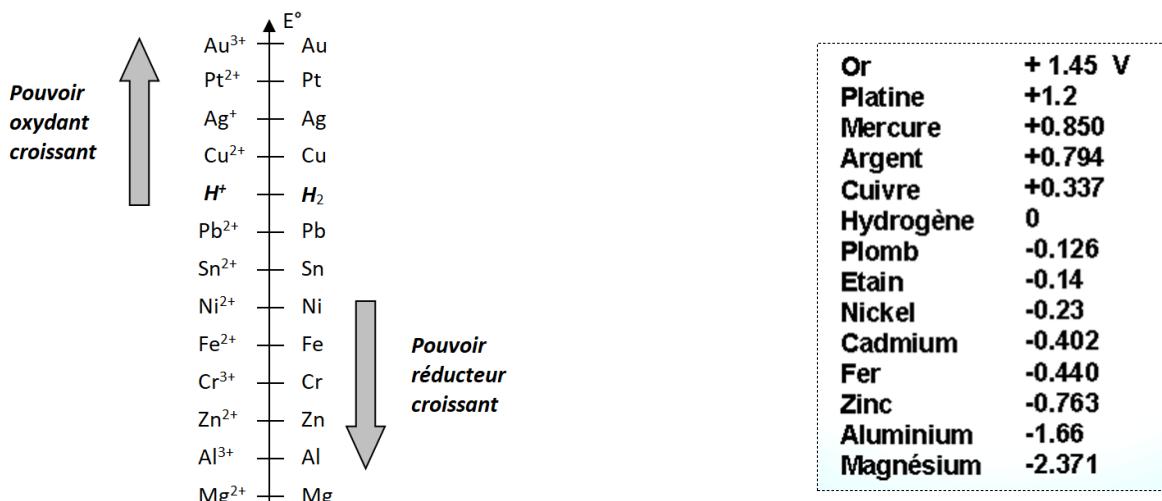
On se ramène à l'étude d'une pile dont les demi-piles correspondent à chacun des couples ox/red.  $ox_1$  va subir spontanément une réduction si la demi-pile  $ox_1/red_1$  est la cathode et  $red_2$  va subir une oxydation si la demi-pile  $ox_2/red_2$  est l'anode. Or on a  $E(cathode) > E(anode)$ . Finalement, la réaction entre  $ox_1$  et  $red_2$  est thermodynamiquement favorisée si et seulement si  $E_1 > E_2$ . La réaction thermodynamiquement favorisée a donc lieu entre l'**oxydant** du couple de **potentiel le plus élevé** (= oxydant le plus fort) et le **réducteur** du couple de **potentiel le plus faible** (= réducteur le plus fort). En pratique, on manque parfois d'informations pour calculer les potentiels de Nernst mais souvent le terme logarithmique de la relation de Nernst est négligeable vis-à-vis du potentiel standard. Ainsi la condition  $E_1 > E_2$  est souvent équivalente à  $E_1^\circ > E_2^\circ$ . On peut donc prévoir la réaction thermodynamiquement favorisée en comparant les potentiels standard des deux couples.

### Force comparée des oxydants et des réducteurs – Echelle de potentiels standard

On classe les couples ox/red selon leur potentiel standard :

Plus un **réducteur a un faible potentiel standard**, plus son **pouvoir réducteur est fort**.

Plus un **oxydant a un fort potentiel standard**, plus son **pouvoir oxydant est fort**.



Potentiels standards des couples apparaissant dans l'échelle.

Rq :

- Méthode a) : On considère le diagramme de prédominance de couples faisant intervenir une espèce **ampholyte redox**. Si cette espèce possède deux domaines de prédominance disjoints, cela signifie que cette espèce est instable et on observe donc la **dismutation** de cette espèce.

- Par ces méthodes, on prévoit la réaction thermodynamiquement favorable entre deux espèces. Cependant, il ne faut pas oublier l'influence de la **cinétique** i.e. que certaines réactions sont thermodynamiquement possibles mais infiniment lentes et on les observe donc peu en pratique.

➲ **Exercices classiques** : discussion du caractère thermodynamiquement favorisé d'une réaction redox

a) On considère une 1<sup>e</sup> solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et une 2<sup>e</sup> solution contenant des ions hypochlorite à pH = 9. On mélange ces deux solutions. Avec la méthode a, indiquer ce qui se passe.

Données :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,72 \text{ V}$

b) Couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$  et  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} \quad E_2^\circ = 0,14 \text{ V}$

Avec la méthode b, prévoir la réaction d'oxydo-réduction thermodynamiquement favorable.

### 3) Lien entre constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et potentiels standards

On considère la réaction  $\alpha_1 \text{ox}_1 + \alpha_2 \text{red}_2 = \beta_1 \text{red}_1 + \beta_2 \text{ox}_2$  qui se déroule spontanément dans le sens direct. La **condition d'équilibre** peut s'écrire de deux façons équivalentes :

-  $E_{1\text{éq}} = E_{2\text{éq}}$  : égalité des potentiels de Nernst à l'équilibre ;

-  $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ$  : loi d'action de masse.

Ces deux conditions étant équivalentes, on peut exprimer la constante d'équilibre de la réaction à partir des potentiels standards des deux couples.

➲ **Exercice classique : détermination d'une constante d'équilibre à partir de E°**

Couples envisagés :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$  et  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} \quad E_2^\circ = 0,14 \text{ V}$

Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction d'oxydoréduction spontanée.

Rq : Pour un nombre fixé d'électrons échangés, plus l'écart entre les potentiels standards des couples est grand, plus la réaction est quantitative.

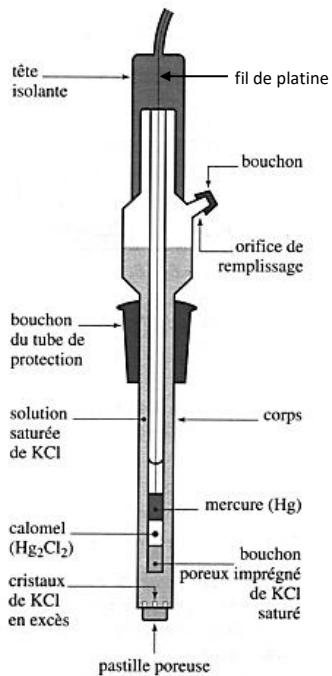
## Annexe n°1 : Electrodes de référence

- ♦ Electrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS) :

Notée  $\text{Hg}_{(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \mid (\text{K}^+, \text{Cl}^-)$

a un potentiel de Nernst

$E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$  par rapport à l'ESH.



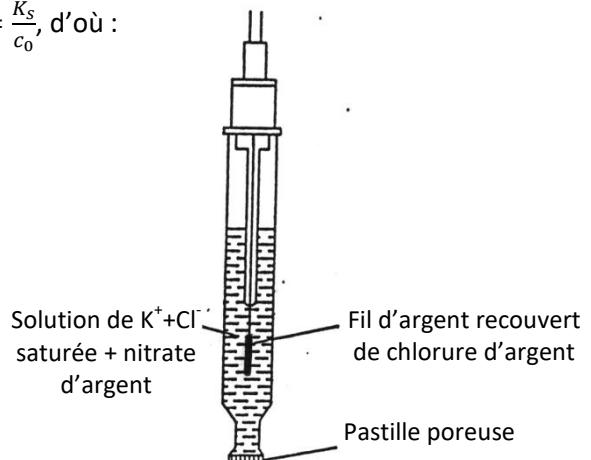
- ♦ Avec l'interdiction progressive du mercure, on peut utiliser comme électrode de référence l'électrode au chlorure d'argent, de représentation schématique  $\text{Ag}_{(s)} \mid \text{AgCl}_{(s)} \mid (\text{K}^+, \text{Cl}^-)$ .

Potentiel d'électrode en volts à 298 K pour  $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$  :  $E = 0,80 + 0,06 \cdot \log[\text{Ag}^+]$

Si on impose une concentration notable  $c_0$  en ions chlorure, cette concentration sera très peu modifiée par la précipitation du sel peu soluble (de faible  $K_s$ ) et on aura  $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{c_0}$ , d'où :

$$E = 0,80 + 0,06 \cdot \log(K_s) - 0,06 \cdot \log(c_0)$$

$$\text{Ainsi } E = 0,80 - 0,06 \cdot \text{p}K_s - 0,06 \cdot \log(c_0) \approx 0,21 - 0,06 \cdot \log(c_0)$$

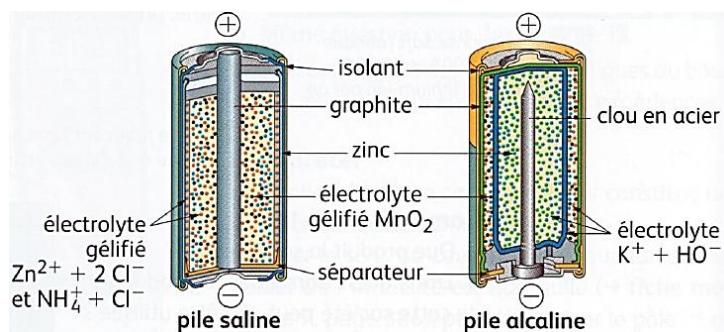
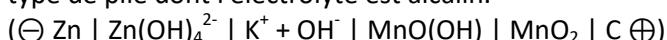


## Annexe n°2 : Autres piles – Accumulateurs

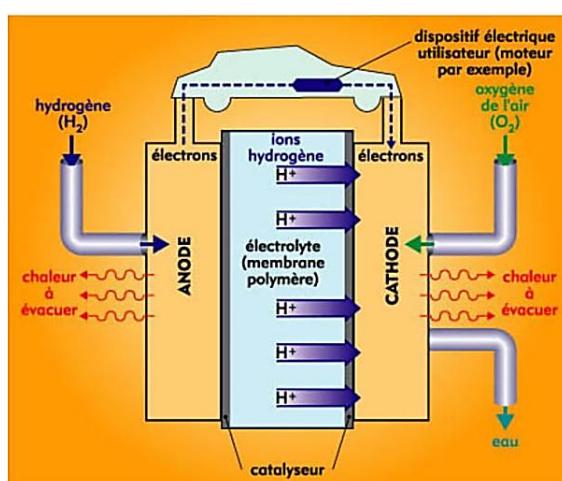
♦ Une **pile Leclanché** (cf ci-contre à gauche), aussi appelée pile saline, est un type de pile fonctionnant par oxydoréduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ), avec un électrolyte gélifié, qualifié de salin, constitué de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium :



♦ On appelle **pile alcaline** (cf ci-contre à droite) un type de pile dont l'électrolyte est alcalin.



♦ Une **pile à combustible** (cf ci-dessous) est alimentée en continu par les réactifs ; et les produits formés sont éliminés de la pile en continu.



Le dihydrogène peut être utilisé en tant que combustible dans une pile à hydrogène.

L'autre réactif est le **dioxygène** présent dans l'air.

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont ceux de l'eau :  $O_2(g) / H_2O(l)$  et  $H_2O(aq) / H_2(g)$ .

La tension à vide d'une cellule élémentaire de pile à hydrogène est d'environ 0,7 V. Il faut donc utiliser un grand nombre de cellules en série pour obtenir la tension requise.

➲ **Exercice classique** : Déterminer la réaction qui correspond au fonctionnement de la pile à hydrogène.

♦ Une pile est usée lorsque le système chimique est à l'équilibre, cf § B.3.

On peut recharger certaines piles en branchant un générateur qui va forcer la réaction chimique à se produire dans le sens inverse du sens spontané : on réalise alors une électrolyse (transformation chimique forcée). Une batterie est une association en série d'accumulateurs.

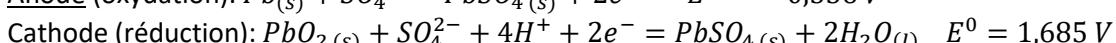
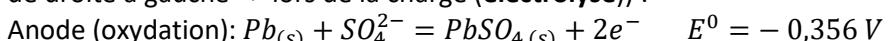
### Ex de l'accumulateur au plomb (Planté, 1859)

C'est le premier accumulateur rechargeable. Il se caractérise notamment par :

- la tension nominale U, égale au nombre d'éléments multiplié par 2,1 V.
- le courant maximal qu'il peut fournir quelques instants : CCA (courant de crête en A).

(Valeurs données pour une batterie neuve et complètement chargée. Facteurs d'influence : état de charge, température, usage qui est fait de la batterie)

Réactions électrochimiques aux électrodes (**spontanées**) : de gauche à droite => lors de la décharge (**pile**) et **forcées** : de droite à gauche => lors de la charge (**électrolyse**) :



Utilisations : alimentation du démarreur électrique des véhicules à moteur à explosion (véhicules légers : batterie à 6 éléments => 12 V) ; alimentation de nombreux engins électriques ; stockage d'énergie.

Les appareils « nomades » modernes utilisent des batteries plus performantes en termes de puissance massique et volumique, en particulier les batteries de type « lithium – ion ».