

Activité rappel - Oxydoréduction et piles

1 Réactions d'oxydoréduction

Définitions :

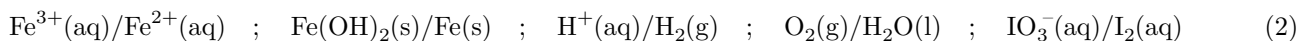
- Une réaction **d'oxydoréduction** est une réaction où a lieu un **échange d'électrons** entre les différentes espèces mises en jeu.
 - Un **oxydant** est une espèce susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons lors de la réaction.
 - Un **réducteur** est une espèce susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons lors de la réaction.
- À tout oxydant correspond un réducteur : l'association des deux est le **couple rédox**, généralement noté Ox/Red auquel on peut associer la **demi-équation** d'oxydoréduction



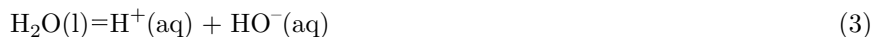
En plus de cela des molécules de H_2O et de H^+ peuvent intervenir dans la demi-équation.

- Méthode pour équilibrer une demi-équation
 - On équilibre les atomes (hors O et H)
 - On équilibre les oxygènes avec de l'eau
 - On équilibre les hydrogènes avec des H^+
 - On équilibre la charge avec des électrons

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction pour les couples rédox suivants :



2. Écrire la dernière de ces demi-équations en milieu basique en utilisant le fait que



Définitions :

- Le nombre d'oxydation d'un **élément**, généralement noté en chiffres romains, correspond à la charge qu'aurait l'élément si on séparait l'espèce (la molécule) en ses éléments simples.
 - La somme des nombres d'oxydation des différents éléments d'une espèce est égal à la charge de cette espèce.
 - Généralement le nombre d'oxydation de l'oxygène est -II et celui de l'hydrogène +I.
- Dans un couple rédox, l'oxydant a toujours le n.o. le plus élevé.
- Une réduction correspond à une réaction où le n.o. de l'espèce diminue, une oxydation à une réaction où le n.o. de l'espèce augmente.

3. Calculer le nombre d'oxydation de l'élément Fe dans les espèces $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$.

4. Calculer le nombre d'oxydation de l'iode dans $\text{IO}_3^-(\text{aq})$.

Définitions : Lorsque l'on met en contact l'oxydant d'un couple 1 avec le réducteur d'un couple 2 il peut se produire une réaction d'oxydoréduction de la forme



Important : Il n'apparaît *jamais* d'électrons dans l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction. Ainsi on multiplie si besoin une demi-équation d'un des couples pour que les électrons se simplifient.

On note n le nombre d'électrons échangés, c'est le nombre qui apparaît dans les demi-équations avant qu'on ne les somme.

5. Écrire l'équation d'oxydoréduction entre Zn(s) du couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}$ et les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ du couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$. Donner n le nombre d'électrons échangés.
6. Écrire l'équation d'oxydoréduction entre les ions $\text{IO}_3^-(\text{aq})$ du couple $\text{IO}_3^-(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})$ et les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Donner n le nombre d'électrons échangés.
7. Écrire l'équation d'oxydoréduction décrivant la décomposition de l'eau $\text{H}_2\text{O(l)}$ en dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ et dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$. Donner n .

2 Potentiel standard et piles

Définitions : Pour savoir si une réaction spontanée se produit lorsque l'on met en contact l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre on utilise le **potentiel standard** E^0 , qui s'exprime en Volts V.

Plus le potentiel standard d'un couple est grand, plus l'oxydant de ce couple est fort et plus son réducteur est faible. Inversement, un très faible potentiel standard indique un réducteur fort et un oxydant faible.

Ainsi, lorsqu'on a plusieurs espèces rédox en contact, on fait un axe vertical en E^0 , on souligne les espèces présentes, et on voit si on peut faire un « gamma » entre les espèces présentes. Si c'est le cas, une réaction spontanée se produit, sinon rien ne se passe.

Exemples :

$$E^0(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}) = 1,23 \text{ V} \quad (5)$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}) = -0,76 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}) = 0,16 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V} \quad (6)$$

8. Une réaction se produit-elle si on met en contact $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et Zn(s) ? Si oui, laquelle ?
9. Une réaction se produit-elle si on met en contact $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et Cu(s) ? Si oui, laquelle ?

Cette règle pratique du « gamma » est liée au fait que la constante de réaction d'une réaction d'oxydoréduction peut se calculer comme

$$\log K^0 = \frac{n}{0,06} (E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) \quad (7)$$

avec n le nombre d'électrons échangés. Ainsi si $E_{\text{ox}}^0 > E_{\text{red}}^0$, $K^0 > 1$ la réaction est à priori favorisée dans le sens direct. Inversement, on trouve $K^0 < 1$ donc une réaction à priori favorisée dans le sens indirect.

10. Calculer K^0 pour les deux réactions précédentes. Commenter les résultats.

On l'a vu, certaines réactions d'oxydoréduction se font spontanément et des électrons sont ainsi échangés directement en solution, entre les deux couples rédox mis en jeu. On ne peut donc pas valoriser ce transport d'électrons. L'idée d'une pile est de **séparer** les deux couples rédox mis en jeu, de les relier par un fil électrique (et un pont salin) et d'ainsi **forcer** les électrons à passer par ce fil.

Définitions :

- Une pile est constituée de deux demi-piles, il se passe une demi-équation d'oxydoréduction à chaque demi-pile.
- Des plaques métalliques plongent dans chacune des demi-piles, ce sont les **électrodes**. La **cathode** est celle où il y a réduction (consonne consonne), l'**anode** est celle où il y a oxydation (voyelle voyelle).
- L'électrode de plus haut potentiel est l'électrode +, celle de plus bas potentiel l'électrode -.
- Le potentiel d'une électrode est donné par la relation de Nernst

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{\Pi a(\text{Coté oxydant})}{\Pi a(\text{Coté réducteur})} \right) \quad (8)$$

si on écrit la demi-équation sous la forme



le relation de Nernst est

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^a a(\text{H}^+)^b}{a(\text{Red})^c} \right) \quad (10)$$

On réalise la pile Daniell avec les concentrations suivantes

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} ; \quad [\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (11)$$

- Donner la demi-équation se passant dans chaque demi-pile. Donner n le nombre d'électrons échangés.
- À l'aide de la relation de Nernst, calculer le potentiel de chaque électrode.
- Reproduire la figure 1 sur votre feuille. Identifier cathode, anode, électrode +, électrode -. Donner le sens de parcours des électrons dans le circuit et le sens de l'intensité i .
- Calculer la force électromotrice e de cette pile.
- En supposant que le circuit total a une résistance r donner la tension U aux bornes de la pile en fonction de e , r et i .

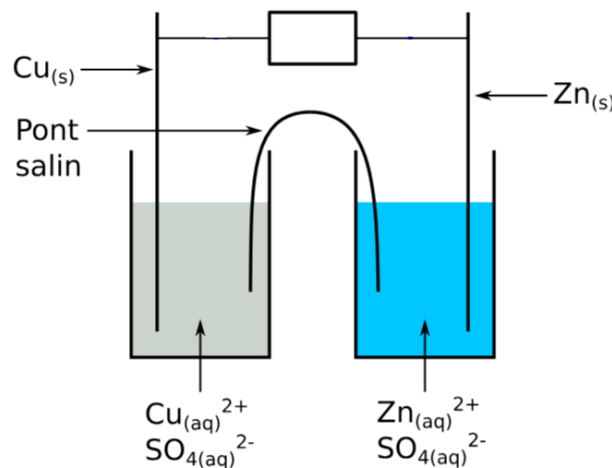


FIGURE 1 – Schéma de la pile Daniell, mettant en jeu les couples du cuivre et du zinc.

- On note F la constante de Faraday, $F = N_A \times e = 96\,500 \text{ C/mol}$ représente la charge contenue dans une mole d'électrons. On considère que la réaction dans la pile a atteint un avancement ξ . Exprimer Q la charge débitée par la pile en fonction de n , ξ et F .

17. On considère que cette pile débite le courant u depuis le temps Δt . Exprimer Q en fonction de ces grandeurs.