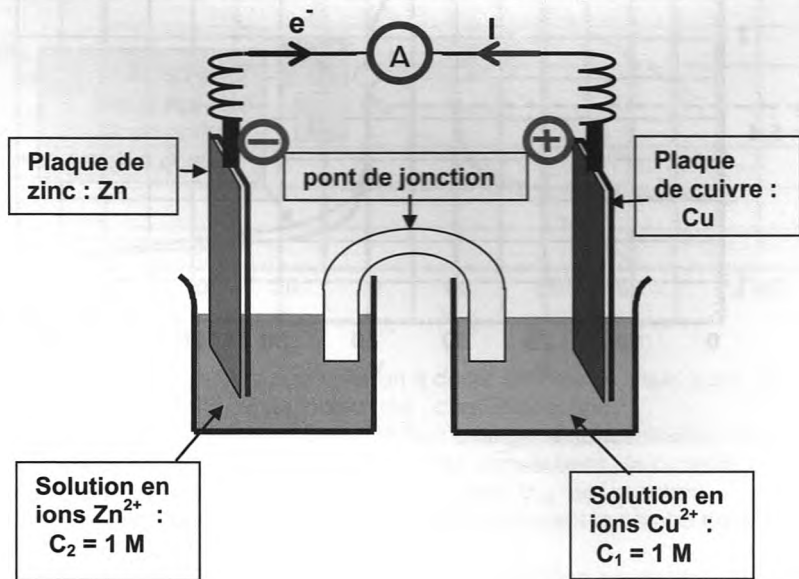


- ® - Une **réaction d'oxydoréduction**, appelée couramment réaction rédox, est une réaction au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons .
- Un **réducteur** est une entité chimique qui peut perdre des électrons .
 - Un **oxydant** est une entité chimique qui peut gagner des électrons .

® PILE DANIELL

Elle est préparée à partir des deux couples rédox du zinc Zn^{2+}/Zn et du cuivre Cu^{2+}/Cu .

On plonge une lame de zinc Zn (à gauche) et une lame de cuivre Cu (à droite) dans deux béchers contenant respectivement une solution de sulfate de zinc (II) (1 M) et une solution de sulfate de cuivre II (1 M) . On relie les deux béchers par un pont salin et les deux lames métalliques par un fil conducteur en intercalant un milliampèremètre .



Représentation schématique de la pile DANIELL

- ® **Représentation symbolique de la pile Daniell :**



Ⓡ *L'équation chimique associée à la pile envisagée est :*



Ⓡ **Le pont salin** est formé d'une solution assez concentrée d'un sel convenablement choisi . Il permet , d'une part , d'assurer l'électroneutralité de chacune des solutions grâce au déplacement des ions du pont salin d'un compartiment à un autre, et d'autre part , d'assurer la continuité du circuit de la pile .

Ⓡ On définit la force électromotrice E de la pile par : $E = V_{b,D} - V_{b,G}$.

Expression mathématique de la f.é.m. : **loi de NERNST** :

$$E = E^{\circ} - 0,03 \log \left[\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right]$$

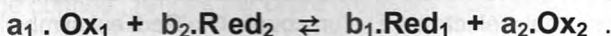
E° est nommée f.é.m. normale de la pile ; sa valeur est égale à celle de la f.é.m. de la pile quand $\Pi = \left[\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right] = 1$.

Ⓡ **Relation entre la constante d'équilibre K et la f.é.m. normale E° .**

A l'équilibre dynamique , la f.é.m. E est nulle ($E = 0$) et $\Pi = K$.

On en déduit : $0 = E^{\circ} - 0,03 \log K$, D'où : $K = 10^{\frac{E^{\circ}}{0,03}}$.

En exploitant la relation entre E° et K , il est possible de comparer la force relative des couples rédox mis en jeu dans la réaction d'équation :



Si on a :

* $E^{\circ} > 0$ (équivalent à $K > 1$) , alors Ox_1 est un oxydant plus fort que Ox_2 ; Red_2 est un réducteur plus fort que Red_1 .

* $E^{\circ} < 0$ (équivalent à $K < 1$) , alors Ox_1 est un oxydant plus faible que Ox_2 ; Red_2 est un réducteur plus faible que Red_1 .

Ⓡ **Couple de référence pour les couples rédox**

Comme les couples rédox sont nombreux , il est plus commode de comparer chaque couple d'oxydoréduction à un même couple de référence et de construire une échelle de comparaison par rapport à celui-ci .

On choisit $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ comme couple de référence .

® Demi-pile normale à hydrogène (E.N.H.)

Au couple rédox de référence $H^+/H_2(g)$ correspond une demi-pile à hydrogène qu'on appelle couramment «électrode à hydrogène».

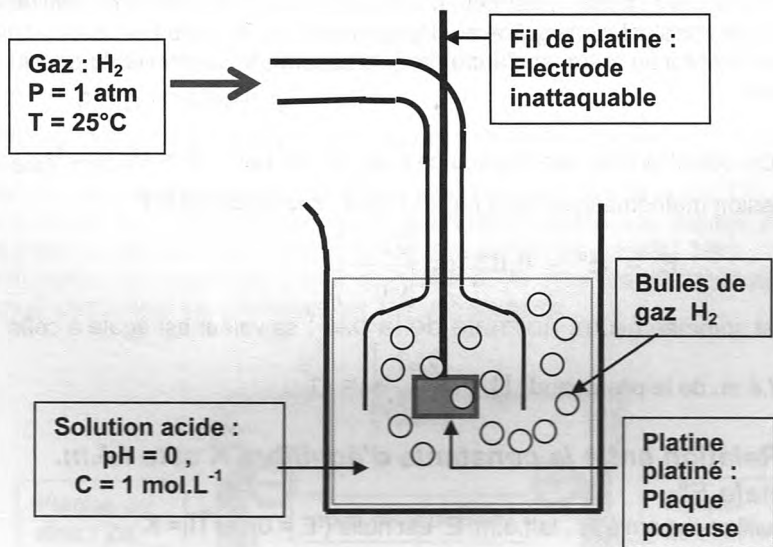


schéma de la demi-pile normale à hydrogène .

® Potentiel normal d'électrode d'un couple rédox .

Le potentiel normal d'électrode E_i d'un couple Oxi/Redi est symbolisé par $E(\text{Oxi/Redi})$ ou E_i est par définition la f.é.m. de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H) placée à gauche et le couple Oxi/Redi placé à droite quand la fonction Π est égale à 1 .

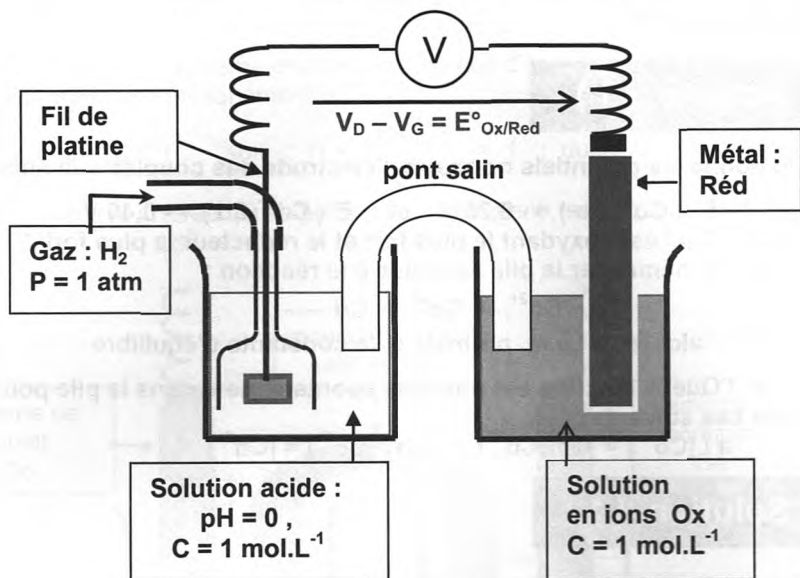
$$\text{Soit : } E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,D} - V_{b,ENH}$$

$$\text{c-à-d : } E = E^\circ - 0,03 \log \Pi \quad (\Pi = 1) ,$$

$$\text{d'où : } E = E^\circ .$$

$$\text{Remarque : } E^\circ(H^+/H_2) = V_{b,D} - V_{b,ENH} = V_{b,ENH} - V_{b,ENH} ;$$

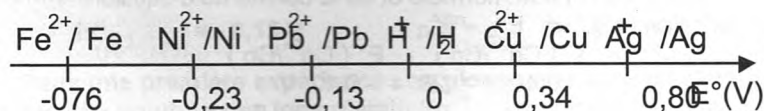
$$\text{soit : } E^\circ(H^+/H_2) = 0 .$$



Pile correspondant à la définition du potentiel normal d'électrode du couple rédox Oxi/Rédi

® Classification électrochimique des couples d'oxydoréduction .

On place dans un tableau les valeurs de tous les potentiels normaux d'électrode connus , rangés par ordre croissant (ou décroissant) .



De gauche à droite sur cet axe :

- * les oxydants sont de plus en plus forts ;
- * les réducteurs sont de plus en plus faibles .

® Règle générale à retenir

Il existe deux méthodes équivalentes pour prévoir quelle réaction peut se produire spontanément quand deux couples rédox sont mis en présence , dans des conditions données .

Première méthode : On compare la valeur de Π à celle de K .

Deuxième méthode : On utilise le signe de la f.é.m. initiale de la pile correspondante .

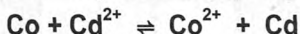
Activité (1)

On donne les potentiels normaux d'électrode des couples suivants :

$$E^{\circ} (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = - 0,28 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^{\circ} (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = - 0,40 \text{ V} .$$

1° / Quel est l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort ?

2° / Schématiser la pile associée à la réaction :



3° / Calculer la f.é.m. normale et la constante d'équilibre .

4° / Quelle réaction est possible spontanément dans la pile pour les deux cas suivants :

$$\text{a} / [\text{Co}^{2+}] = 10^{-4} \cdot [\text{Cd}^{2+}] ; \quad \text{b} / [\text{Co}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] .$$

Solution (1)

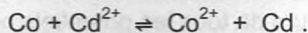
D'après les potentiels normaux d'électrode des couples suivants :

$$E^{\circ} (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = - 0,28 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^{\circ} (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = - 0,40 \text{ V} .$$

On constate que : $E^{\circ} (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) > E^{\circ} (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$

1° / L'oxydant le plus fort est celui du couple qui a le potentiel normal d'électrode le plus élevé ; donc Co^{2+} est un oxydant plus fort que Cd^{2+} .
Le réducteur le plus fort est celui du couple qui a le potentiel normal d'électrode le moins élevé ; donc Cd est un réducteur plus fort que Co .

2° / Schéma de la pile associée à la réaction :



(voir figure ci-dessous)

3° / Calcul de la f.é.m. normale et de la constante d'équilibre .

Par définition : $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{D}} - E^{\circ}_{\text{G}}$,

$$\text{soit : } E^{\circ} = E^{\circ} (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^{\circ} (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) ,$$

$$\text{d'où : } E^{\circ} = - 0,40 + 0,28 = - 0,12 \text{ V} .$$

$$\text{Puis , la constante d'équilibre est : } K = 10^{\frac{E^{\circ}}{0,03}} = 10^{-4} .$$

4° / Réaction possible spontanément .

La fonction Π des concentrations relative à l'équation de la réaction

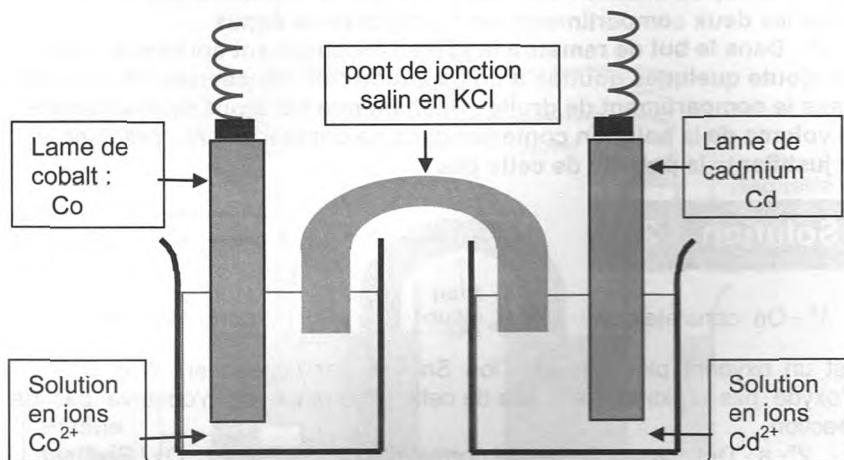
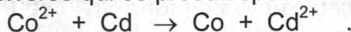
$$\text{associée s'écrit : } \Pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$a / [\text{Co}^{2+}] = 10^{-4} \cdot [\text{Cd}^{2+}] ; \text{ soit : } \Pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = 10^{-4} ;$$

donc $\Pi = K$: le système chimique est en état d'équilibre ; aucune réaction n'évolue spontanément .

$$b / [\text{Co}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] , \text{ soit : } \Pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = 1 ; \text{ donc } \Pi > K :$$

c'est la réaction inverse qui se produit spontanément , son équation est :



Activité (2)

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants :

$$E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,13 \text{ V} ; \quad E^{\circ}_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = -0,14 \text{ V}$$

1° - Dans une première expérience , on plonge une lame de plomb (Pb) dans une solution des ions d'étain Sn^{2+} . Observe-t-on une réaction d'oxydo-réduction spontanée ? Justifier la réponse .

2°- a - Définir le potentiel normal d'un couple rédox Ox / Red .

b - Faire le schéma du montage expérimental permettant sa mesure dans le cas du couple Sn^{2+}/Sn en précisant les indications nécessaires .

3° - On réalise à présent la pile électrochimique normale constituée par les deux couples rédox Sn^{2+}/Sn et Pb^{2+}/Pb .

La mesure de la f.é.m. normale de cette pile donne $E^{\circ} = -0,01 \text{ V}$.

a - Montrer que le couple rédox d'étain Sn^{2+}/Sn constitue la demi-pile placée à droite .

Donner alors la représentation symbolique de cette pile .

b - Ecrire l'équation chimique associée à cette pile et calculer la constante d'équilibre K relative à cette équation .

c - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant .

4° - Déterminer les concentrations en ions Sn^{2+} et Pb^{2+} lorsque la pile cesse de débiter . On supposera que les volumes des solutions dans les deux compartiments sont constants et égaux .

5° - Dans le but de remettre la pile en fonctionnent après être usée , on ajoute quelques gouttes d'une solution très concentrée en ions Sn^{2+} dans le compartiment de droite . Sachant que cet ajout ne modifie pas le volume de la solution contenue dans ce compartiment , préciser en le justifiant , la polarité de cette pile .

Solution (2)

1° - On constate que : $E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} > E^{\circ}_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}$, donc l'ion Pb^{2+} est un oxydant plus fort que l'ion Sn^{2+} et par conséquent l'ion Sn^{2+} n'oxyde pas le plomb Pb : lors de cette expérience on n'observe pas de réaction .

2° - a - Définition du potentiel normal d'un couple rédox Ox/Red .
Le potentiel normal d'un couple rédox Ox/Red symbolisé par $E^{\circ}_{(\text{Ox}/\text{Red})}$ est égal à la valeur de la f.é.m. normale de la pile constitué par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) placé à gauche et le couple Ox/Red placé à droite de cette pile .

b - Schéma du montage expérimental permettant la mesure du potentiel normal du couple Sn^{2+}/Sn (voir schéma ci-dessous) .

3° - On réalise à présent la pile électrochimique normale constituée par les deux couples rédox Sn^{2+}/Sn et Pb^{2+}/Pb .

La mesure de la f.é.m. normale de cette pile donne $E^{\circ} = -0,01 \text{ V}$.

a - Par définition la f.é.m. normale d'une pile est $E^{\circ} = V_D - V_G$;

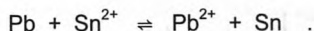
comme $E^{\circ} = -0,01 \text{ V} = E^{\circ}_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} - E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})}$, alors le couple

rédox d'étain Sn^{2+}/Sn constitue la demi-pile placée à droite .

La représentation symbolique de cette pile est :



b - L'équation chimique associée à cette pile s'écrit :

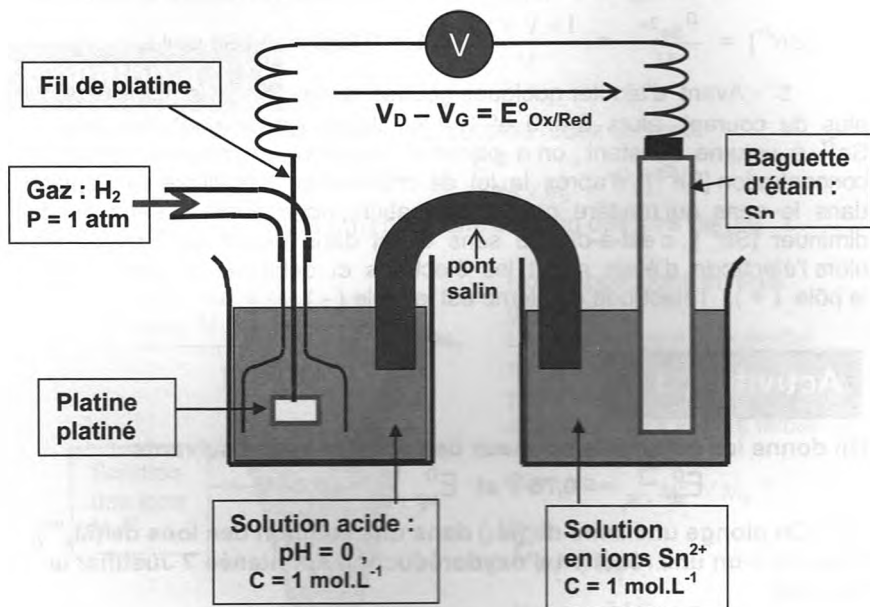
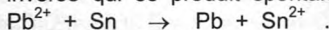


La constante d'équilibre K relative à cette réaction est :

$$K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} = 10^{\frac{-0,01}{0,03}} = 0,464 .$$

c – E quation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant .

Comme la f.é.m. initiale de cette pile est égale à sa f.é.m. normale $E^\circ = -0,01 \text{ V}$, de valeur négative (ce qui signifie que $\Pi > K$) , alors c'est la réaction inverse qui se produit spontanément :



4° - Déterminons les concentrations en ions Sn^{2+} et Pb^{2+} lorsque la pile cesse de débiter .

	$\text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$
$t = 0$	$1 \text{ mol.L}^{-1} \times V$ $1 \text{ mol.L}^{-1} \times V$
$t = \text{t} \text{éq}$	$1 \times V + x$ $1 \times V - x$

A l'équilibre : $K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}} ; \text{ soit } : K = \frac{1 \times V - x}{1 \times V + x} ;$

Il vient donc : $x = 1 \times V \frac{1-K}{1+K} = 1 \times V \frac{1-0,464}{1+0,464} ;$

soit : $x = 0,366 V \text{ mol} .$

A l'équilibre chimique, on a donc :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n_{\text{Pb}^{2+}}}{V} = \frac{1 \times V - x}{V} = 1 - 0,366 = 0,634 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{n_{\text{Sn}^{2+}}}{V} = \frac{1 \times V + x}{V} = 1 + 0,366 = 1,366 \text{ mol.L}^{-1} .$$

5° - Avant d'ajouter quelques gouttes d'ions Sn^{2+} , la pile ne débite plus du courant, alors $E = 0$ et $\Pi = K$. Juste après l'ajout des ions Sn^{2+} à volume constant, on a perturbé l'équilibre en augmentant la concentration $[\text{Sn}^{2+}]$, d'après la loi de modération, l'équilibre se déplace dans le sens qui modère cette perturbation ; donc dans le sens qui fait diminuer $[\text{Sn}^{2+}]$, c'est-à-dire le sens direct dans lequel Sn^{2+} oxyde Pb : alors l'électrode d'étain reçoit les électrons et débite le courant, c'est le pôle (+) ; l'électrode de plomb est le pôle (-) .

Activité (3)

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants :

$$E_{M_1^{n+}/M_1}^0 = -0,76 \text{ V et } E_{M_2^{n+}/M_2}^0 = -0,44 \text{ V} .$$

1° / On plonge une lame de (M_1) dans une solution des ions de (M_2^{n+}). Observe-t-on une réaction d'oxydoréduction spontanée ? Justifier la réponse.

2° / a- Définir le potentiel normal d'un couple rédox (ox/réd).

b- Faire le schéma du montage expérimental permettant sa mesure dans le cas du couple M_1^{n+}/M_1 en précisant les indications nécessaires.

3° / On considère la pile symbolisée par : $M_1 | M_1^{n+} (C_1) || M_2^{n+} (C_2) | M_2$. La mesure de la f.é.m. initiale de cette pile donne $E = 0,35 \text{ V}$.

a- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

b- Faire le schéma de la pile et préciser le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur quand la pile débite du courant.

c- En déduire l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite du courant.

d- Sachant que $\frac{C_2}{C_1} = 10$, déduire la valeur de n .

4°/ On laisse débiter la pile pendant une durée Δt .

On constate que la f.é.m de la pile a diminué de 0,06 V et que la masse m_2 de l'électrode de (M_2) a varié de $m = 0,252$ g.

a- Dire, en le justifiant, si la masse de (M_2) a subi une diminution ou une augmentation.

b- Sachant que les volumes des solutions des deux compartiments sont égaux : $V_1 = V_2 = 50$ mL. Calculer C_1 et C_2 .

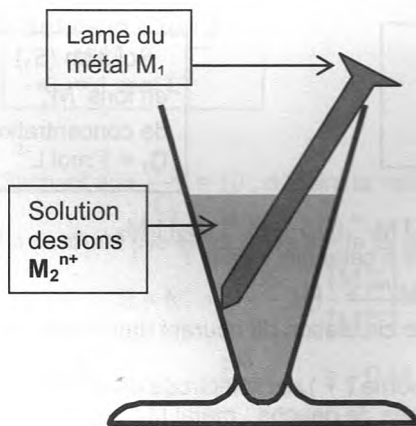
On donne la masse molaire du métal M_2 égale à 56 g.mol^{-1} .

Solution (3)

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants :

$$E_{M_1^{n+} / M_1}^0 = -0,76 \text{ V et } E_{M_2^{n+} / M_2}^0 = -0,44 \text{ V.}$$

1° / On plonge une lame de (M_1) dans une solution des ions de (M_2^{n+})..



Nous appliquons la règle générale :

Le couple ayant le potentiel normal rédox le plus élevé possède l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus faible.

Comme : $E_{M_2^{n+} / M_2}^0 >$

$$E_{M_1^{n+} / M_1}^0,$$

Alors : M_2^{n+} est un oxydant plus fort que M_1^{n+} et par conséquent M_2^{n+} oxyde M_1 et

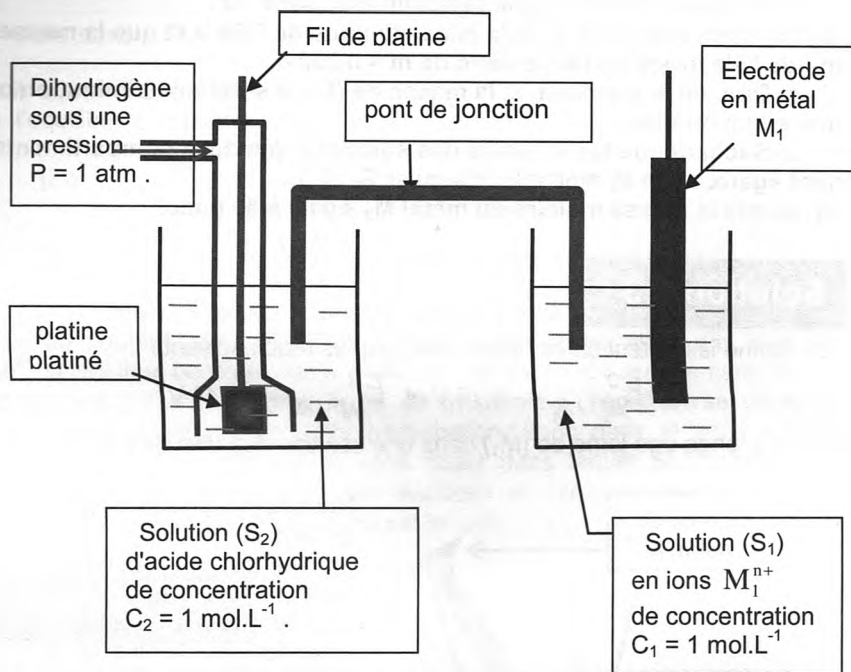
on observe une réaction d'oxydoréduction spontanée d'équation :



2° / a- Définition du potentiel normal rédox d'un couple (ox/réd).

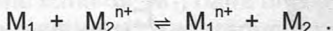
Le potentiel normal d'un couple est la f.é.m. normale de la pile constituée de ce couple placé dans la demi-pile de droite et du couple de référence H^+/H_2 placé dans la demi-pile de gauche.

b- Schéma du montage expérimental permettant la mesure du potentiel normal du couple : M_1^{n+} / M_1 .



3°/ La pile est symbolisée par : $M_1 | M_1^{n+} (C_1) || M_2^{n+} (C_2) | M_2$.

a - L'équation chimique associée à cette pile s'écrit :



b - Schéma de la pile et sens de circulation du courant dans le circuit extérieur. (voir figure ci-dessous).

Comme $E = V_D - V_G > 0$, alors la borne (+) est l'électrode de droite : métal M_2 et la borne (-) est l'électrode de gauche : métal M_1 .

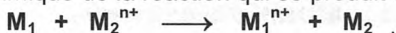
Dans le circuit extérieur, le courant circule de M_2 vers M_1 .

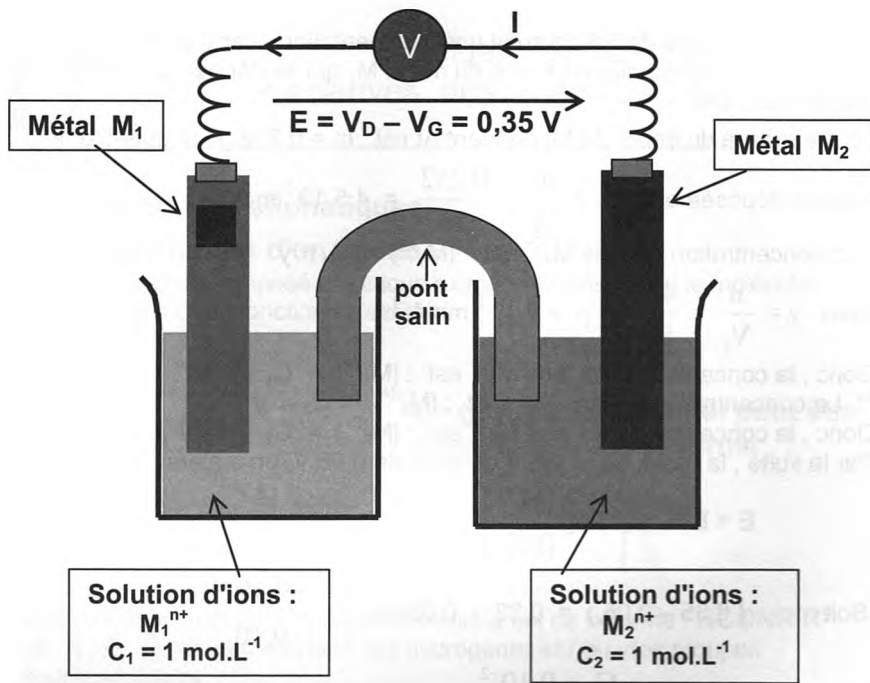
c- Equation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite.

- Au niveau de la borne (+) : il se produit une réduction (car il y a gain d'électrons) : $M_2^{n+} + ne^- \longrightarrow M_2$.

- Au niveau de la borne (-) : il se produit une oxydation (car il y a perte d'électrons) : $M_1 \longrightarrow M_1^{n+} + ne^-$.

L'équation chimique de la réaction qui se produit spontanément s'écrit :





d- Sachant que $\frac{C_2}{C_1} = 10$, déduire la valeur de n .

La f.é.m. d'une pile est donnée par la loi de NERNST :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

$$\text{Or, } E^\circ = E_{M_2^{n+}/M_2}^\circ - E_{M_1^{n+}/M_1}^\circ = -0,44 + 0,76 \text{ V} = +0,32 \text{ V}$$

$$\text{Il s'ensuit que : } 0,35 = 0,32 - \frac{0,06}{n} \log \frac{C_1}{C_2}, \text{ soit : } 0,03 = -\frac{0,06}{n} \log 10^{-1},$$

$$\text{Alors : } \frac{0,06}{n} = 0,03; \text{ d'où : } n = 2$$

4°/ a- La masse de (M_2) a subi une augmentation , car d'après l'équation de la réaction spontanée on forme du métal M_2 qui se dépose sur la lame métallique de M_2 .

b- La masse du dépôt de M_2 pendant Δt est : $m = 0,252 \text{ g}$, la quantité de

$$\text{matière déposée est : } n = \frac{m}{M} = \frac{0,252}{56} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol .}$$

* La concentration en ions M_1^{2+} est : $[M_1^{2+}] = C_1 + y$

$$\text{avec } y = \frac{n}{V_1} = \frac{4,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} .$$

Donc , la concentration en ions M_1^{2+} est : $[M_1^{2+}] = C_1 + 9 \cdot 10^{-2}$.

** La concentration en ions M_2^{2+} est : $[M_2^{2+}] = C_2 - y$

Donc , la concentration en ions M_2^{2+} est : $[M_2^{2+}] = C_2 - 9 \cdot 10^{-2}$.

Par la suite , la f.é.m. de la pile a diminué de $0,06 \text{ V}$, on a alors :

$$E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} ,$$

$$\text{Soit : } (0,35 - 0,06) = 0,32 - 0,03 \log \frac{C_1 + 9 \cdot 10^{-2}}{C_2 - 9 \cdot 10^{-2}} ,$$

$$\text{Ce qui donne : } \log \frac{C_1 + 9 \cdot 10^{-2}}{C_2 - 9 \cdot 10^{-2}} = 1 \text{ et sachant que } \frac{C_2}{C_1} = 10 ,$$

$$\text{alors : } \frac{C_1 + 9 \cdot 10^{-2}}{C_2 - 9 \cdot 10^{-2}} = 10 \text{ et } C_2 = 10 C_1 .$$

$$\begin{aligned} \text{On déduit : } C_1 + 9 \cdot 10^{-2} &= 10 (10 C_1 - 9 \cdot 10^{-2}) \\ \Rightarrow C_1 &= 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} . \end{aligned}$$