

CHAPITRE 10 : PILES ET RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Janvier 2021

THÈME 1 - CHAPITRE 10 :

PILES ET RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

I. Oxydants et réducteurs

1. Les oxydants
2. Les réducteurs

II. Couples oxydant/réducteur ou couples redox

1. Définition
2. Exemples

III. Réactions d'oxydoréduction

1. Définition
2. Exemples
3. Méthode générale pour écrire les demi-équations redox

THÈME 1 - CHAPITRE 10 :

PILES ET RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

IV. Principe de fonctionnement d'une pile

1. Transfert direct d'électrons
2. Transfert indirect d'électrons
3. Interprétation microscopique
4. Définitions

V. Électricité stockée dans une pile

1. Quantité d'électricité mise en jeu
2. Intensité du courant débité
3. Capacité d'une pile

CHAPITRE 10 : PILES ET RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Janvier 2021

I. Oxydants et réducteurs

1. Les oxydants

- **Définition** : un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons. On le note *ox*.
- **Exemples** : $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\dots$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$, $\dots$

2. Les réducteurs

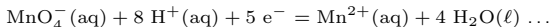
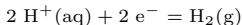
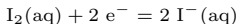
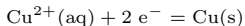
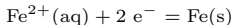
- **Définition** : un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons. On le note *red*.
- **Exemples** : $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{s})$, $\text{Al}(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{s})$, $\dots$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{I}^-(\text{aq})$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$, $\dots$

II. Couples oxydant/réducteur ou couples redox

1. Définition

Selon les conditions physico-chimiques de la solution :

- un oxydant est capable de capter des électrons :



On dit que l'oxydant est réduit ou qu'il subit une réduction.

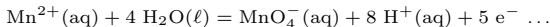
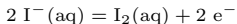
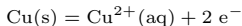
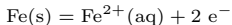
RÉDUCTION = GAIN D'ÉLECTRONS

II. Couples oxydant/réducteur ou couples redox

1. Définition

Selon les conditions physico-chimiques de la solution :

- un réducteur est capable de céder des électrons :



On dit que le réducteur est oxydé ou qu'il subit une oxydation.

OXYDATION = PERTE D'ÉLECTRONS

II. Couples oxydant/réducteur ou couples redox

1. Définition

- Ainsi, selon les conditions, la transformation peut avoir lieu dans un sens ou dans l'autre $ox + n e^- = red$ ou $red = ox + n e^-$
- ox et red forment un couple redox ou couple oxydant/réducteur. On le note ox/red .
- On dit que ox et red sont deux espèces conjuguées : ox est l'oxydant conjugué de red et red est le réducteur conjugué de ox .
- On définit aussi une demi-équation redox telle que $ox + n e^- = red$

II. Couples oxydant/réducteur ou couples redox

2. Exemples

- $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ ou $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ou $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$ ou $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$
- $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ou
 $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ ou $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-(\text{aq}) \dots$

III. Réactions d'oxydoréduction

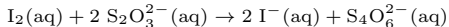
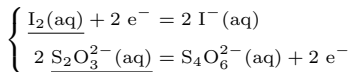
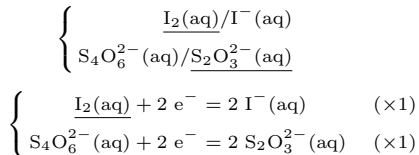
1. Définition

- Les électrons n'existent pas en solution aqueuse : si un réducteur cède des électrons, il le fait directement à un oxydant qui va les capter lors de la rencontre des deux molécules ou ions.
- On assiste donc à un transfert direct d'électrons qui n'apparaissent pas en solution et ne figurent donc jamais dans l'équation-bilan de la réaction.
- **Définition** : une réaction d'oxydoréduction consiste en un transfert d'électrons du réducteur d'un couple redox vers l'oxydant d'un autre couple redox.
- Remarque : l'oxydant se transforme en son réducteur conjugué, le réducteur se transforme en son oxydant conjugué et les électrons ne figurent pas dans l'équation-bilan.

III. Réactions d'oxydoréduction

2. Exemples

a. Réaction du diiode avec les ions thiosulfate



III. Réactions d'oxydoréduction

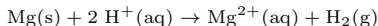
2. Exemples

b. Réaction entre le magnésium Mg et l'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})} \\ \underline{\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Mg}(\text{s})} \quad (\times 1) \\ \underline{2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})} \quad (\times 1) \end{array} \right.$$

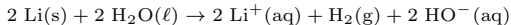
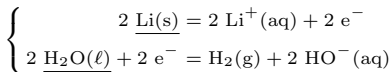
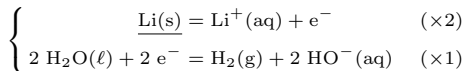
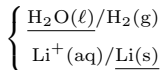
$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{Mg}(\text{s}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-} \\ \underline{2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})} \end{array} \right.$$



III. Réactions d'oxydoréduction

2. Exemples

c. Réaction entre le lithium Li et l'eau



III. Réactions d'oxydoréduction

3. Méthode générale pour écrire les demi-équations redox

MÉTHODE

- Écrire le couple sous la forme $\text{ox} + n \text{e}^- = \text{red}$
- Établir la conservation des atomes autres que H et O
- Équilibrer pour l'oxygène avec $\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- Équilibrer pour l'hydrogène avec $\text{H}^+(\text{aq})$
- Équilibrer les charges avec e^-

III. Réactions d'oxydoréduction

3. Méthode générale pour écrire les demi-équations redox

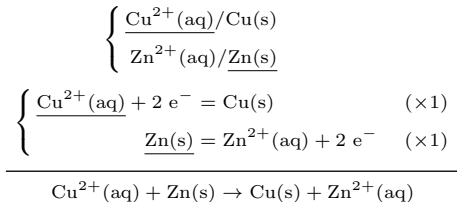
EXEMPLE DU COUPLE $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- = \textcolor{red}{2} \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \textcolor{red}{7} \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \textcolor{red}{14} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + \textcolor{red}{6} \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

IV. Principe de fonctionnement d'une pile

1. Transfert direct d'électrons

- Observons ce qui se passe si l'on trempe une lame de zinc Zn dans une solution contenant des ions cuivre II Cu^{2+} .
- <https://youtu.be/6NrE6TZ8Fzw>
- Un dépôt de cuivre peut être observé sur la lame de zinc et la solution se décolore, preuve que les ions Cu^{2+} sont consommés.

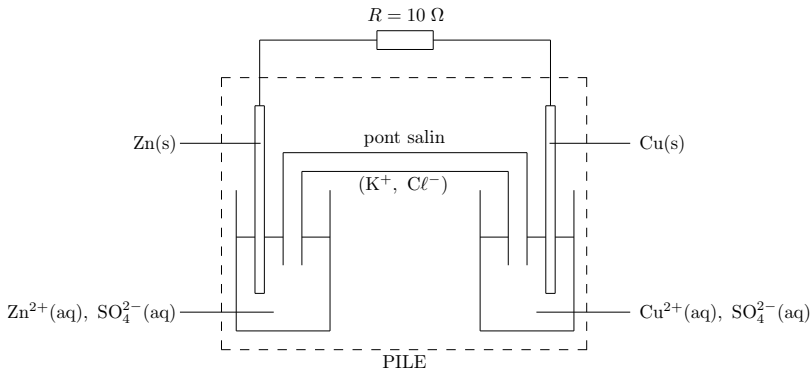


- Dans cette situation, tout se passe au contact de la lame de zinc car les électrons n'existent pas en solution aqueuse. L'échange d'électrons se fait **directement** entre un atome de zinc Zn et un ion cuivre Cu^{2+} .
- Le principe d'une pile repose sur l'idée de séparer les deux couples d'oxydoréduction dans des compartiments disjoints afin d'obliger les électrons à passer dans un circuit électrique extérieur pour passer du réducteur qui cède les électrons (ici Zn) à l'oxydant qui les capte (ici Cu^{2+}).

IV. Principe de fonctionnement d'une pile

Les piles mettent en jeu des réactions d'oxydoréduction dans lesquelles le transfert d'électrons est indirect.

2. Transfert indirect d'électrons



IV. Principe de fonctionnement d'une pile

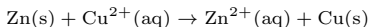
3. Interprétation microscopique

- Un ampèremètre placé en série dans le circuit montre que le courant circule, dans le circuit, de la borne de cuivre vers la borne de zinc.
- On en déduit que la borne $\oplus$ est la borne de cuivre alors que la borne $\ominus$ est la borne de zinc.
- Les électrons circulent donc dans le circuit de la borne de zinc vers la borne de cuivre.
- Dans les parties métalliques, ce sont les électrons qui assurent le passage du courant électrique.
- Dans les solutions et le pont salin, ce sont les ions qui assurent le passage du courant électrique.
- Le pont salin permet d'assurer un contact électrique entre les deux solutions sans que celles-ci ne soient en contact direct : le transfert d'électrons est donc nécessairement indirect, les électrons étant forcés de passer dans le circuit extérieur pour que la réaction redox ait lieu.

IV. Principe de fonctionnement d'une pile

3. Interprétation microscopique

- Réaction à la borne de zinc : $\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ OXYDATION
- Réaction à la borne de cuivre : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu(s)}$ RÉDUCTION
- Réaction de fonctionnement de la pile :



IV. Principe de fonctionnement d'une pile

4. Définitions

- Chaque côté de la pile est appelé demi-pile.
- Les deux métaux sont appelés électrodes et constituent les bornes de la pile.
- Le pont salin consiste en une solution ionique gélifiée ou imbibant un papier filtre.
- On appelle ANODE l'électrode où a lieu l'OXYDATION.
- On appelle CATHODE l'électrode où a lieu la RÉDUCTION.
- La borne $\ominus$ est celle qui fournit les électrons au circuit.
- La force électromotrice E (ou f.e.m.) est la valeur de la tension à vide aux bornes de la pile, c'est-à-dire la tension à ses bornes lorsque la pile ne délivre aucun courant).
- Une pile présente toujours une résistance interne r responsable des pertes par effet Joule dans les parties conductrices (notamment le pont salin). Les piles du commerce présentent une faible résistance interne.
- La tension aux bornes d'une pile de f.e.m. E et de résistance interne r qui délivre un courant d'intensité I est donc donnée par
$$U_{PN} = E - r \times I$$
.

V. Électricité stockée dans une pile

1. Quantité d'électricité mise en jeu

- La **quantité d'électricité mise en jeu**, notée Q , au cours d'une réaction d'oxydoréduction est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés au cours de la réaction ($Q > 0$).
- Un **faraday**, noté $\mathcal{F}$ est la valeur absolue de la quantité d'électricité portée par une mole d'électrons. Ainsi, $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- On peut donc calculer la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une réaction d'oxydoréduction par $Q = n_{e-} \times \mathcal{F}$ où n_{e-} est la quantité de matière d'électrons (en mole) échangée au cours de la réaction.
- **Attention** : pour déterminer n_{e-} , il faut se reporter aux demi-équations d'oxydoréduction pour vous la proportion dans laquelle les électrons sont échangés entre le réducteur et l'oxydant.

V. Électricité stockée dans une pile

2. Intensité du courant débité

- Si la quantité d'électricité Q est mise en jeu durant la durée Δt et que l'intensité I du courant demeure constante, alors on peut exprimer l'intensité du courant

délivré par la pile grâce à la relation

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

- L'intensité I s'exprime en ampères A , la quantité d'électricité en coulombs C et la durée en secondes s .

V. Électricité stockée dans une pile

3. Capacité d'une pile

- On appelle **capacité** d'une pile la quantité maximale d'électricité que peut fournir la pile avant d'être usée.
- Ainsi, la capacité d'une pile, exprimée en coulombs C ou en ampèreheures Ah est donnée par la relation suivante :
$$Q_{max} = I \times \Delta t_{max} = n_{e-,max} \times \mathcal{F}$$
- Une pile est donc un système hors équilibre qui tend spontanément à rejoindre l'état d'équilibre dès qu'elle le peut, c'est-à-dire dès que du courant peut circuler dans le circuit extérieur.
- Si la pile n'est relié à aucun circuit, elle n'est pas à l'équilibre mais ne débite aucun courant. Le quotient de réaction Q_r reste constant et inférieur à K .
- Si la pile débite du courant, la réaction d'oxydoréduction a lieu dans le sens direct et Q_r augmente pour se rapprocher de K .
- Lorsque la pile a fonctionné assez longtemps pour que le quotient de réaction à l'équilibre soit atteint, la réaction ne se fait plus, la pile ne peut plus débiter de courant et on dit qu'elle est vide.
- **Une pile usée ou vide est une pile à l'équilibre.**

EXERCICES

PP145-157 n°30, 31, 35 et 49