

# THÈME 1 : CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Décembre 2021

## CHAPITRE 1.4 :

# 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

## CHAPITRE 1.4 :

### 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

# 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

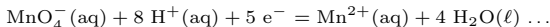
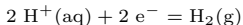
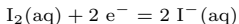
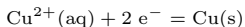
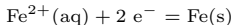
- **Définition** : un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons. On le note *red*.
- **Exemples** :  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{Fe}(\text{s})$ ,  $\text{Cu}(\text{s})$ ,  $\text{Zn}(\text{s})$ ,  $\text{Al}(\text{s})$ ,  $\text{Ni}(\text{s})$ ,  $\dots$ ,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

## 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.

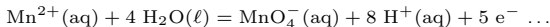
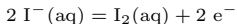
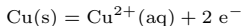
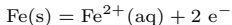
**RÉDUCTION = GAIN D'ÉLECTRONS**

## 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.

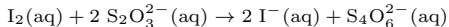
### III. Réactions d'oxydoréduction

#### 2. Exemples

##### a. Réaction du diiode avec les ions thiosulfate

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})} \\ \underline{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})} \end{array} \right.$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{I}_2(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-(\text{aq}) \quad (\times 1) \\ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \underline{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})} \quad (\times 1) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{I}_2(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-(\text{aq}) \\ 2 \underline{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \end{array} \right.$$



### III. Réactions d'oxydoréduction

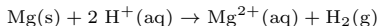
#### 2. Exemples

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

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

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

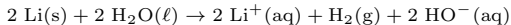
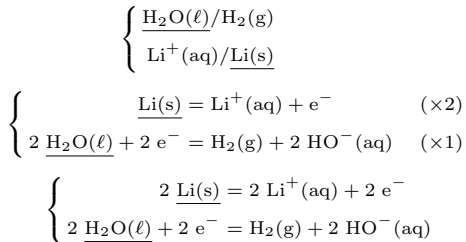
$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{Mg}(\text{s}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-} \\ \underline{2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})} \end{array} \right.$$



### 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  $\text{e}^-$

### III. Réactions d'oxydoréduction

#### 3. Méthode générale pour écrire les demi-équations redox

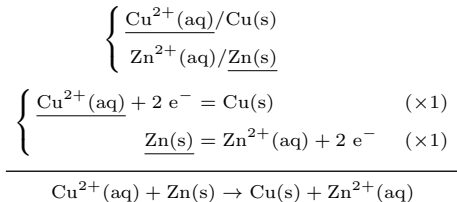
##### EXEMPLE DU COUPLE $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$

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

## 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  $\text{Cu}^{2+}$ .
- <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  $\text{Cu}^{2+}$  sont consommés.

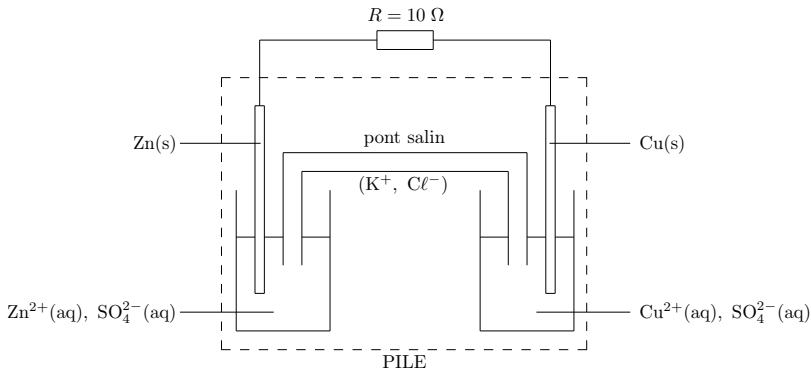


- Dans cette situation, tout se passe au contact de la lame de zinc car les électrons n'existent pas en solution aqueuse. L'échange d'électrons se fait **directement** entre un atome de zinc Zn et un ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Le principe d'une pile repose sur l'idée de séparer les deux couples 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  $\text{Cu}^{2+}$ ).

## 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

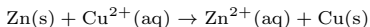
### 3. Interprétation microscopique

- 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  $\Delta t$  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