

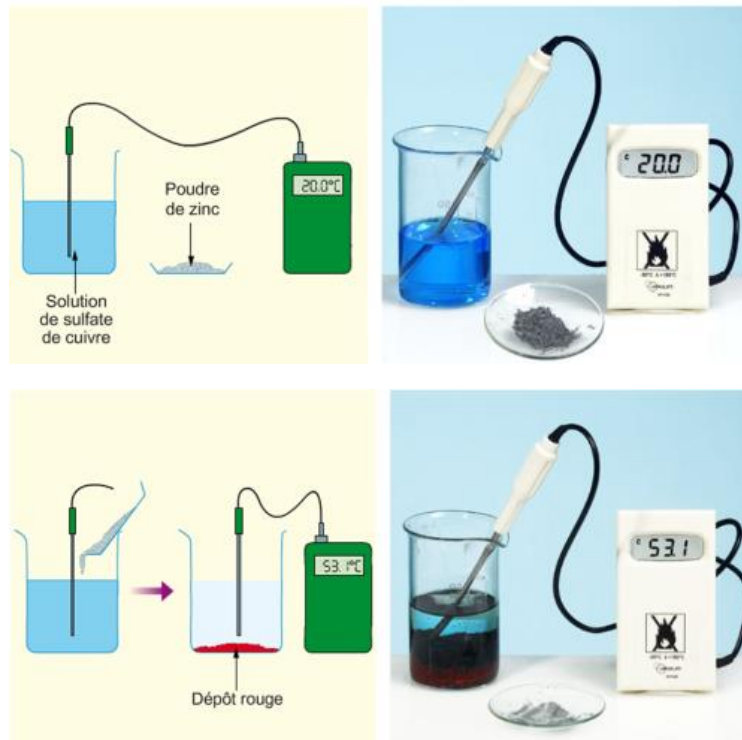
# Notion de potentiel d'oxydoréduction, Classement des couples

## 1. Energie dégagée par l'oxydation d'un métal par un ion métallique

### 1. Mise en évidence expérimentale

Dans un bécher introduire 50 mL de sulfate de cuivre (II) à 1,0 mol/L.  
Introduire 1,5g de zinc en poudre. Placer un thermomètre dans le mélange et regarder l'évolution de la température.

#### Schéma



#### Observations

Que se passe-t-il à la surface du métal zinc ?

Comment évolue la température du milieu ?

## 2. Conclusion

## 2. Réalisation d'une pile

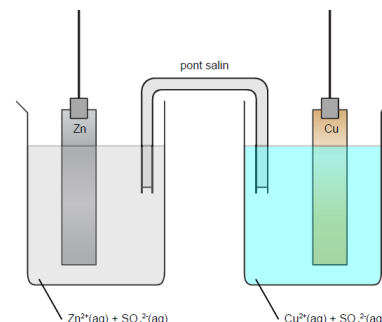
### 1. Les constituants d'une pile

Une pile est formée de :

Deux demi-piles constituées par deux couples oxydant/réducteur  $M_1^{n+}/M_1$  et  $M_2^{n+}/M_2$ , d'un pont électrolytique (pont salin) qui relie les deux compartiments.

#### Schéma

On étudie par exemple la pile Daniell constituée des couples  $Zn^{2+}/Zn$  et  $Cu^{2+}/Cu$ . Réaliser cette pile avec le matériel disponible sur la paillasse.



### 2. Détermination expérimentale de la f.e.m. d'une pile

On souhaite mesurer la force électromotrice (f.e.m.)  $E$  de la pile, c'est-à-dire la tension à vide positive entre ses bornes, lorsqu'elle ne fonctionne pas (aucun courant n'est débité). Pour réaliser cette mesure, il faut relier les bornes de la pile à celles du multimètre réglé en voltmètre.

1. Effectuer la mesure. Sur le schéma 1, indiquer les branchements réalisés.

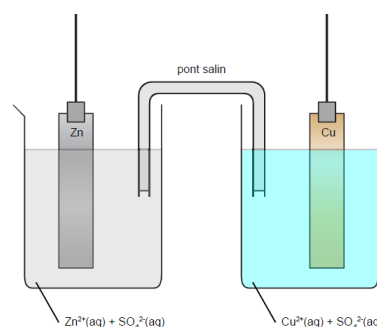


Schéma 1

2. À partir de cette mesure, déduire la polarité des électrodes.

#### Remarques

- La f.e.m.  $E$  de la pile est  $U_{PN}$ , c'est à-dire la différence de potentiel  $V_P - V_N$  (P pour le pôle positif, N pour le pôle négatif).
- Le voltmètre mesure la tension  $U_{AB}$  entre les bornes d'un dipôle si la borne V du voltmètre est reliée à la borne A du dipôle et si la borne COM du voltmètre est reliée à la borne B du dipôle.

### 3. Fonctionnement de la pile en circuit fermé

1. Brancher en série la pile et un ampèremètre.  
Ajouter cet élément sur le schéma 2

2. En se basant sur l'indication de l'ampèremètre, ajouter, le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur à la pile.

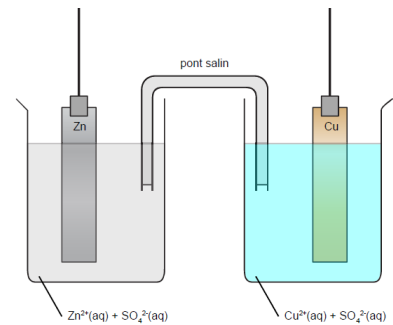


Schéma 2

#### Remarque

L'ampèremètre mesure l'intensité du courant qui rentre par la borne mA et sort par la borne COM. Si la valeur affichée est négative, cela signifie que le courant rentre par COM et sort par mA.

3. Indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
4. Dédire des réponses précédentes :
  - a. La polarité des électrodes (l'indiquer sur le schéma 1).
  - b. Les réactions qui se produisent aux électrodes.
  - c. L'équation de la réaction décrivant le fonctionnement global de cette pile.

Afin qu'un courant électrique circule dans un circuit, celui-ci doit être fermé. Le rôle du pont salin est multiple :

- il ferme le circuit
- il assure la conduction électrique entre les deux compartiments, via un déplacement d'ions ;
- il maintient l'électroneutralité des solutions électrolytiques.

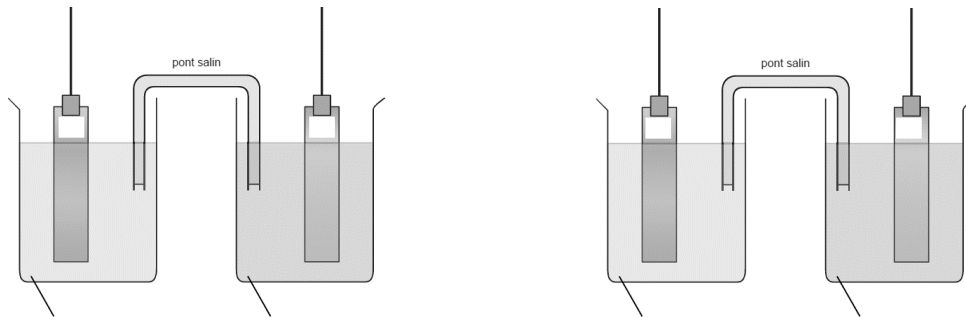
Ici, on utilise un tube contenant un gel imbibé d'une solution ionique saturée de nitrate de potassium  $K^+_{(aq)}$  et  $NO_3^-_{(aq)}$ .

## 4. Classification électrochimique des métaux

### 1. Notion de force d'un couple rédox

1. En vous aidant de la partie précédente, réaliser successivement une pile Fer-Cuivre puis une seconde Zinc-Fer.

2. Compléter le schéma des montages réalisés en précisant la nature de chaque électrode et la contenance de chaque solution.



3. Pour chaque pile, déterminer la polarité, la f.e.m. et préciser l'équation bilan de fonctionnement de la pile par analogie avec la pile Cuivre-Zinc.

4. En déduire un classement des couples mis en jeu,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  sur un axe vertical avec des potentiels décroissants de haut en bas.



5. En déduire un classement des oxydants et des réducteurs du « moins fort » au « plus fort » après avoir précisé le sens de « force ».

## 5. Potentiel d'oxydoréduction

### 1. définition

La f.e.m. mesurée aux bornes d'une pile représente la différence de deux grandeurs appelées potentiels d'oxydoréduction (ou potentiel rédox) de chacun de ces couples.

$$E = E^+ - E^-$$

E est la f.e.m. en Volt.

$E^+$  est le potentiel rédox du couple étant à la borne + en Volt.

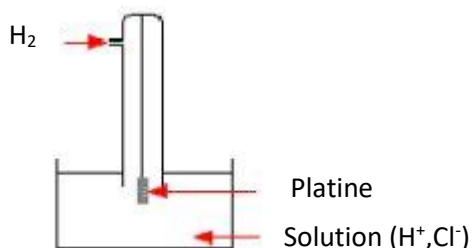
$E^-$  est le potentiel rédox du couple étant à la borne - en Volt.

Dans la partie précédente, on a ainsi déterminé des différences entre potentiels rédox. Mais il serait aussi judicieux de choisir une référence et de déterminer les potentiels rédox à partir de celle-ci.

### 2. électrode de référence : électrode standard à hydrogène

L'électrode standard à hydrogène est l'électrode qui sert de référence pour établir le potentiel électrochimique de tous les autres couples.

Elle est constituée d'une lame de platine plongée dans une solution d'acide chlorhydrique sur laquelle on envoie un courant de dihydrogène  $H_2$ . Celui-ci est fixé par le platine poreux et est ainsi en contact de la solution d'ions  $H^+$  et  $Cl^-$ .



Le potentiel rédox de cette électrode vaut par définition :

$$E = 0,0 \text{ V si } [H^+] = 1,0 \text{ mol/L et } P(H_2) = 1,0 \text{ bar.}$$

Tous les autres potentiels rédox sont ensuite déterminés par rapport à celui du couple  $H^+/H_2$  en formant une pile avec d'un côté le couple de référence et de l'autre le couple à étudier. On peut alors attribuer un potentiel à chaque couple rédox.

### 3. Potentiels rédox standards de quelques couples

On appelle potentiel rédox standard d'un couple, le potentiel rédox de ce couple dans les conditions standards :

Concentration molaire des espèces en solution :  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Pression des espèces gazeuses :  $1,0 \text{ bar}$ .

**Quelques potentiels redox standard à 25°C :**

| Oxydant        | Réducteur     | $E^{\circ}$ (V) |
|----------------|---------------|-----------------|
| $F_2$          | $F^-$         | 2,87            |
| $S_2O_8^{2-}$  | $SO_4^{2-}$   | 2,01            |
| $H_2O_2$       | $H_2O$        | 1,77            |
| $MnO_4^-$      | $MnO_2$       | 1,69            |
| $MnO_4^-$      | $Mn^{2+}$     | 1,51            |
| $Au^{3+}$      | $Au$          | 1,50            |
| $PbO_2$        | $Pb^{2+}$     | 1,45            |
| $Cl_2(g)$      | $Cl^-$        | 1,36            |
| $Cr_2O_7^{2-}$ | $Cr^{3+}$     | 1,33            |
| $MnO_2$        | $Mn^{2+}$     | 1,23            |
| $O_2(g)$       | $H_2O$        | 1,23            |
| $Br_2(aq)$     | $Br^-$        | 1,08            |
| $NO_3^-$       | $NO(g)$       | 0,96            |
| $Hg^{2+}$      | $Hg$          | 0,85            |
| $NO_3^-$       | $NO_2^-$      | 0,84            |
| $Ag^+$         | $Ag$          | 0,80            |
| $Fe^{3+}$      | $Fe^{2+}$     | 0,77            |
| $O_2(g)$       | $H_2O_2$      | 0,68            |
| $I_2(aq)$      | $I^-$         | 0,62            |
| $Cu^{2+}$      | $Cu$          | 0,34            |
| $CH_3CHO$      | $C_2H_5OH$    | 0,19            |
| $SO_4^{2-}$    | $SO_2(aq)$    | 0,17            |
| $S_4O_6^{2-}$  | $S_2O_3^{2-}$ | 0,09            |
| $H^+$          | $H_2(g)$      | 0,00            |
| $CH_3COOH$     | $CH_3CHO$     | -0,12           |
| $Pb^{2+}$      | $Pb$          | -0,13           |
| $Sn^{2+}$      | $Sn$          | -0,14           |
| $Ni^{2+}$      | $Ni$          | -0,23           |
| $Co^{2+}$      | $Co$          | -0,29           |
| $Cd^{2+}$      | $Cd$          | -0,40           |
| $Fe^{2+}$      | $Fe$          | -0,44           |
| $Zn^{2+}$      | $Zn$          | -0,76           |
| $Al^{3+}$      | $Al$          | -1,66           |
| $Mg^{2+}$      | $Mg$          | -2,37           |
| $Na^+$         | $Na$          | -2,71           |
| $K^+$          | $K$           | -2,92           |

↑

pouvoir oxydant  
croissant

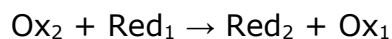
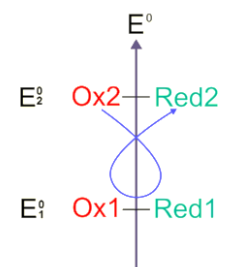
↓

pouvoir réducteur  
croissant

#### 4. Prédiction des réactions d'oxydoréduction

Considérons deux couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$ , de potentiel respectif  $E_1^{\circ}$  et  $E_2^{\circ}$ , tels que  $E_1^{\circ} < E_2^{\circ}$ .

En utilisant la règle du gamma, il est possible de prévoir le sens d'une réaction. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici  $Ox_2$ ) réagira avec le réducteur le plus fort (placé en dessous sur la figure, ici  $Red_1$ ) pour donner  $Red_2$  et  $Ox_1$  :



#### Question

Déduire de ce qui précède si une attaque du dioxygène  $O_2$  sur le fer  $Fe$  est possible ?