

CHAPITRE 14 : PILES, ACCUMULATEURS ET RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Avril 2014

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

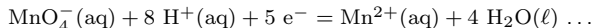
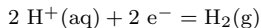
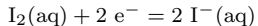
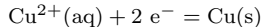
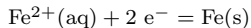
- **Définition** : un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons. On le note *red*.
- **Exemples** : $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{s})$, $\text{Al}(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{s})$, $\dots$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$,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

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.

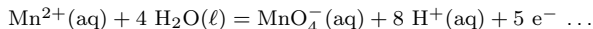
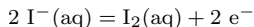
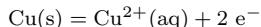
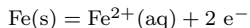
RÉDUCTION = GAIN D'ÉLECTRONS

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

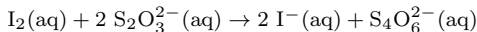
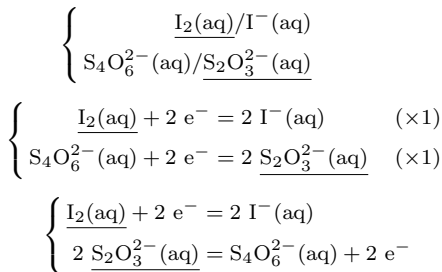
1. Définition

- 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

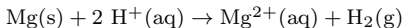
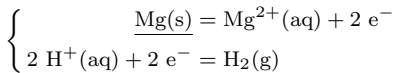
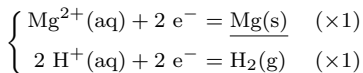
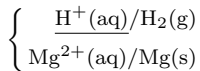
a. Réaction du diiode avec les ions thiosulfate



III. Réactions d'oxydoréduction

2. Exemples

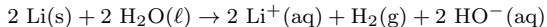
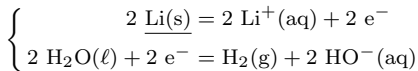
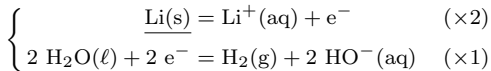
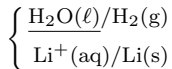
b. Réaction entre le magnésium Mg et
l'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$



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

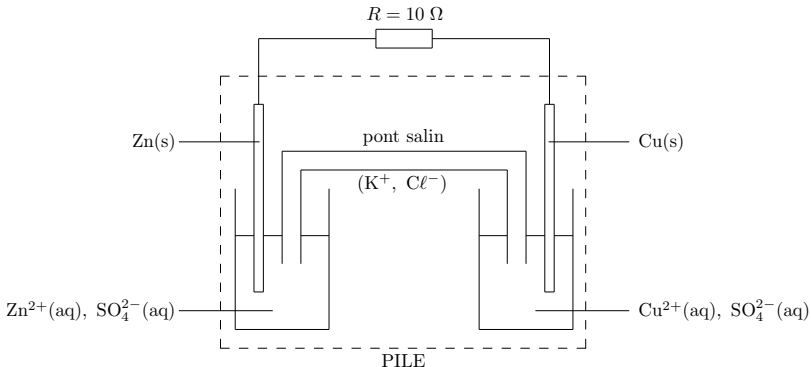
EXEMPLE DU COUPLE $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$

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

IV. Principe de fonctionnement d'une pile

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

1. Transfert indirect d'électrons



IV. Principe de fonctionnement d'une pile

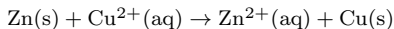
2. Interprétation microscopique

- 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

2. 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

3. 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.

EXERCICES

PP291-295 n°13, 14, 15, 21, 22, 23, 33