

Chapitre 8

POTENTIEL STANDARD D'UN COUPLE REDOX ET POUVOIR OXYDANT DE SA FORME OXYDEE

OBJECTIFS

- 1/ Exprimer la force électromotrice d'une pile électrochimique de type pile Daniell en fonction des concentrations des ions mis en jeu au cours de son fonctionnement.
- 2/ Comparer les pouvoirs oxydants de deux couples redox à partir de la f.é.m. standard de la pile correspondante.
- 3/ Classer les couples redox entre eux à partir de leurs potentiels standards d'électrode.

PRÉREQUIS

- * Loi d'action de masse et conditions d'évolution d'un système chimique.
- * Relation entre le sens de déplacement des électrons dans un circuit extérieur et la polarité des bornes d'une pile.
- * Equation d'une réaction redox.

PLAN

- I- Etude de l'influence des concentrations sur la f.é.m. de la pile Daniell
- II- Comparaison des forces de deux couples redox d'après la valeur de la force électromotrice standard E° de la pile correspondante
- III- Choix d'une référence pour les couples redox
- IV- Comparaison d'un couple Ox_i/Red_i au couple $H_3O^+/H_{2(g)}$
- V- Détermination de la f.é.m. standard d'une pile
- VI- Classement électrochimique des couples redox



Il existe sur le marché plusieurs types de piles électrochimiques de force électromotrice égale à 1,5 V mais de prix différents.

Qu'est ce qui fait la différence entre ces piles ?

Avec deux couples redox peut-on constituer, dans tous les cas, une pile de f.é.m égale à 1,5 V ?

I- ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA F.E.M DE LA PILE DANIELL

I.1/ Activité

Réaliser les expériences décrites dans la fiche expérimentale.

I.2/ Interprétation

Les mesures des f.é.m. des piles constituées permettent d'obtenir le tableau de valeur suivant :

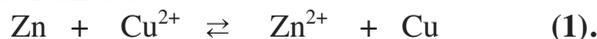
Pile	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)	(P ₅)	(P ₆)
C ₁ = [Zn ²⁺] (mol.L ⁻¹)	1	0,1	0,01	0,0005	0,001	0,5
C ₂ = [Cu ²⁺] (mol.L ⁻¹)	0,05	0,002	0,001	0,5	1	0,01
f.é.m. (V)	1,06	1,05	1,07	1,19	1,19	1,05

Les valeurs consignées dans le tableau montrent que les concentrations des ions Zn²⁺ et Cu²⁺ ont une influence sur la valeur de la f.é.m. E de la pile.

Pour des valeurs différentes de concentrations des ions Cu²⁺ et Zn²⁺, les piles (P₂) et (P₆) d'une part ou (P₄) et (P₅) d'autre part ont la même f.é.m. Chacune des paires de ces piles correspond

à une même valeur du rapport $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$.

Le rapport $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ intervient dans la fonction des concentrations relative à l'équation chimique associée à l'une des piles réalisées :



La fonction des concentrations associée à la réaction symbolisée par l'équation (1) est :

$$\Pi = \frac{[Zn^{2+}][Cu]}{[Cu^{2+}][Zn]}.$$

Comme la concentration de chacun des deux métaux reste inchangée au cours des réactions aux électrodes, on définit une fonction usuelle des concentrations notée toujours Π telle que :

$$\Pi = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}.$$

La représentation des variations de E en fonction du logarithme décimal de Π donne la courbe de la figure 1.

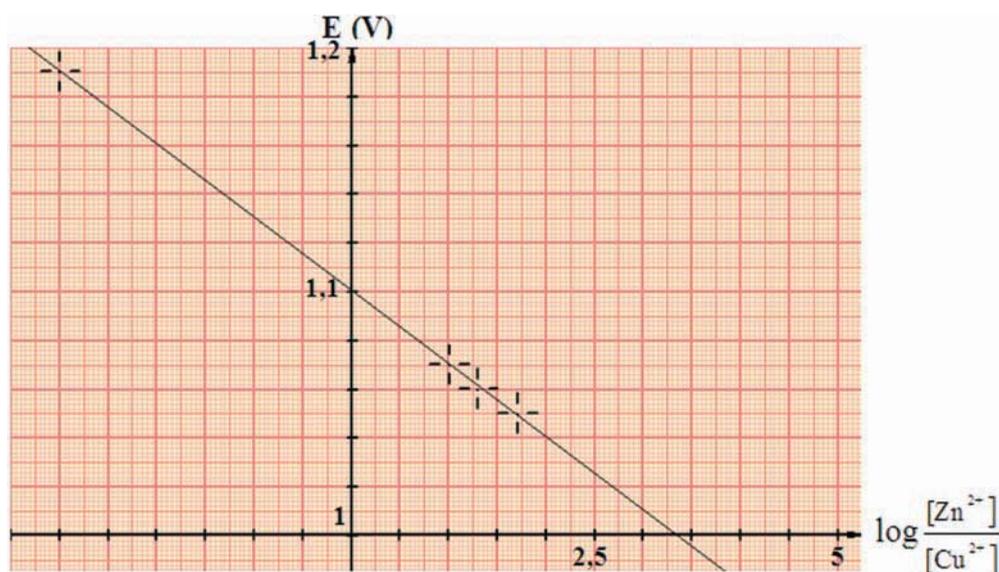


Figure 1. Courbe de variation de la f.é.m. de la pile Daniell avec le logarithme décimal de la fonction des concentrations Π

La courbe ainsi obtenue montre, qu'à température constante, la f.é.m. E de la pile dépend des concentrations réalisées dans les deux compartiments et qu'elle est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π de l'équation chimique associée :

$$E = a \log \Pi + b$$

où b est la valeur de E lorsque $\Pi = 1$ dite "**f.é.m. standard**" (ou normale) de la pile notée conventionnellement par E° et a est une constante qui dépend de la température et qui vaut $-0,03 \text{ V}$ à 25°C .

E peut donc s'écrire sous la forme :

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

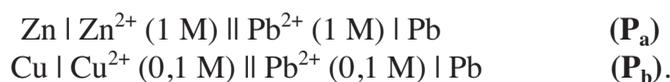
Il s'agit là d'une relation empirique valable à 25°C que la théorie a confirmé par la suite.

Toutes les valeurs de la f.é.m. portées dans le tableau sont positives. Donc, quand la pile débite du courant, il se produit spontanément la réaction directe (+1). A mesure qu'elle évolue, la molarité de Zn^{2+} augmente et celle de Cu^{2+} diminue ce qui entraîne la diminution de la f.é.m. de la pile au cours de son utilisation.

I.3/ Généralisation

I.3/a) Activité

Réaliser les deux piles représentées par les symboles :



1) Mesurer la f.é.m. de chacune des deux piles. Justifier que les valeurs obtenues sont celles des f.é.m. standards des piles réalisées.

2) Diluer 100 fois le contenu du compartiment de droite de la pile (P_a) et lire la nouvelle valeur de la f.é.m.

Diluer 100 fois le contenu du compartiment de gauche de la pile (P_b) et lire la nouvelle valeur de la f.é.m.

3) Vérifier que les mesures sont en accord avec l'expression empirique qui permet de calculer la force électromotrice de la pile.

I.3/b) Interprétation

- Pour la pile (P_a), l'équation chimique associée est :



a) Mesure de la f.é.m. de la pile (P_a) avant dilution



b) Mesure de la f.é.m. de la pile (P_a) après dilution

Avant dilution, un voltmètre branché aux bornes de la pile indique $V_{\text{Pb}} - V_{\text{Zn}} = 0,64 \text{ V}$.

La fonction des concentrations Π étant égale à $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1$, donc la tension mesurée n'est autre que la f.é.m. standard E_a^0 de la pile (P_a).

Après dilution le voltmètre indique une tension de 0,70 V. Cette valeur est en accord avec celle calculée d'après l'équation empirique :

$$E_a = E_a^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,64 - 0,03 \log \frac{10^{-2}}{1} = 0,70 \text{ V}.$$

- Pour la pile (Pb) l'équation chimique associée est :





a) Mesure de la f.é.m. de la pile (P_b) avant dilution



b) Mesure de la f.é.m. de la pile (P_b) après dilution

Avant dilution, un voltmètre branché aux bornes de la pile indique $V_{Pb} - V_{Cu} = -0,47$ V.

La fonction des concentrations Π étant égale à $\frac{[Cu^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{0,1}{0,1} = 1$, donc la tension mesurée n'est autre que la f.é.m. standard E_b^0 de la pile (P_b).

Après dilution le voltmètre indique une tension de $-0,41$ V. Cette valeur est en accord avec celle calculée d'après l'équation empirique:

$$E_b = -0,47 - 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = -0,47 - 0,03 \log \frac{10^{-2}}{1} = -0,41 \text{ V.}$$

A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la f.é.m. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π .

A 25°C : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$.

Dans la relation $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$:

1 E° est la force électromotrice standard ;

1 $\Pi = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$ est la fonction des concentrations relative à l'équation chimique associée à la pile :



1 n représente le nombre d'électrons qui apparaît dans les équations formelles permettant d'écrire l'équation chimique associée à la pile.

Remarques

a) Pour certains couples redox, des phénomènes secondaires faussent les mesures et on ne trouve pas les valeurs théoriques E° ou /et $\frac{0,06}{n}$.

b) Certaines réactions redox sont possibles spontanément mais ne se produisent pratiquement pas car leurs vitesses sont nulles ou extrêmement faibles.

Exercice d'entraînement

Énoncé :

1/ La pile formée, à 25°C, par une électrode de cuivre plongeant dans une solution aqueuse d'un sel de cuivre de concentration molaire $C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une électrode d'argent plongeant dans une solution d'un sel d'argent de concentration $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a une f.é.m E_1 égale à -0,28 V lorsque le métal argent est placé à gauche.

Que représente, pour la pile constituée, la f.é.m E_1 ?

2/ Avec les deux couples redox utilisés dans l'expérience précédente, on constitue la pile symbolisée par : $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{n+} (10^{-4}\text{M}) \parallel \text{Ag}^{n+} (10^{-2}\text{M}) \mid \text{Ag}$.

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

b- La f.é.m E_2 de la pile, mesurée à 25°C, vaut 0,40 V. Déterminer le degré d'oxydation n de chacun des ions cuivre et argent qui entrent dans la constitution des sels utilisés.

Réponse :

1/

D'après la relation entre la f.é.m d'une pile et les concentrations des formes oxydées des couples redox mis en jeu, on a :

$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \Pi \text{ à } 25^{\circ}\text{C}.$$

Comme $\Pi = 1$, on a : $E_1 = E_1^{\circ}$; E_1 représente la f.é.m standard de la pile réalisée.

2/

a- L'équation chimique associée à la pile symbolisée par $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{n+} (10^{-4}\text{M}) \parallel \text{Ag}^{n+} (10^{-2}\text{M}) \mid \text{Ag}$ est :



$$b- E_2 = E_2^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \Pi \text{ à } 25^{\circ}\text{C}.$$

Comme le métal cuivre est placé à gauche,

$$E_2^{\circ} = - E_1^{\circ} = 0,28 \text{ V} \text{ et } \Pi = \frac{[\text{Cu}^{n+}]}{[\text{Ag}^{n+}]} = 10^{-2}.$$

$$\text{Et, par suite : } n = \frac{0,06 \cdot \log 10^{-2}}{E_2^{\circ} - E_2} = \frac{-0,12}{0,28 - 0,40} = 1.$$

II. COMPARAISON DES FORCES DE DEUX COUPLES REDOX D'APRES LA VALEUR DE LA FORCE ELECTROMOTRICE STANDARD E° DE LA PILE CORRESPONDANTE

Au cours de l'évolution spontanée de la pile $M_2 | M_2^{n+} || M_1^{n+} | M_1$, les concentrations de M_1^{n+} et de M_2^{n+} varient de manière à rapprocher la valeur de la fonction des concentrations Π à celle de la constante d'équilibre K .

Quand la réaction qui se produit dans la pile s'arrête, aucun transfert d'électrons entre les réactifs ne se produit et le courant électrique s'annule. La f.é.m. s'annule également : la pile est alors usée. Le système atteint un état d'équilibre chimique.

A l'équilibre chimique $\Pi = K$ et la f.é.m. de la pile est nulle ($E = 0$). On en déduit que :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log K = 0.$$

Soit :

$$E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K.$$

D'où :

$$K = 10^{\frac{nE^\circ}{0,06}}$$

Par exemple, la f.é.m. standard de la pile $Cu | Cu^{2+} || Sn^{2+} | Sn$ est égale à $-0,48$ V.

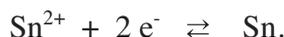
L'équation chimique associée à cette pile est :



Elle est la somme des deux équations formelles:



et



Le nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation chimique est donc égal à 2.

$$D'où : K = 10^{\frac{-0,48}{0,03}} = 10^{-16}.$$

La valeur de K est très inférieure à 1, en conséquence:

- Sn^{2+} est un oxydant beaucoup plus faible que Cu^{2+} ;
- Sn est un réducteur beaucoup plus fort que Cu .

Pour les deux couples M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la relation entre E° et K permet donc de comparer M_1^{n+} à M_2^{n+} et M_1 à M_2 .

En effet, pour l'équation chimique associée à la pile constituée avec ces deux couples:



la constante de la loi d'action de masse est : $K = \frac{[M_2^{n+}]}{[M_1^{n+}]}$:

- Si $E^\circ > 0$ ($K > 1$) alors M_1^{n+} est un oxydant plus fort que M_2^{n+} et M_2 est un réducteur plus fort que M_1 .

- Si $E^\circ < 0$ ($K < 1$) alors M_1^{n+} est un oxydant plus faible que M_2^{n+} et M_2 est un réducteur plus faible que M_1 .

Pour la pile symbolisée par $M_2 | M_2^{n+} || M_1^{n+} | M_1$, l'oxydant M_1^{n+} est plus fort que M_2^{n+} si la f.é.m. standard E° de la pile est positive.

III. CHOIX D'UNE REFERENCE POUR LES COUPLES REDOX

Le potentiel standard d'électrode est un outil qui permet de comparer deux à deux les couples redox. Pour classer les couples redox entre eux il est plus commode de les comparer à un même couple de référence.

Conventionnellement le couple H_3O^+/H_2 (g), est choisi comme couple de référence.

III.1/ LA DEMI-PILE A HYDROGENE

III.1/ a) La demi-pile à hydrogène

Au couple redox de référence $H_3O^+/H_{2(g)}$ correspond une demi-pile qu'on appelle "demi-pile à hydrogène" ou "**électrode à hydrogène**". Une demi-pile à hydrogène est constituée par une plaque de platine platiné plongeant dans une solution aqueuse contenant des ions hydronium H_3O^+ . Du dihydrogène gazeux est envoyé dans la solution de manière à être en contact direct avec la lame de platine (**fig. 4**).

Le réducteur H_2 étant un gaz et non un solide conducteur, il ne peut pas servir à former l'électrode de la demi-pile. C'est pourquoi on se sert d'un métal qui ne réagit pas (inattaquable): le platine. La partie de l'électrode qui plonge dans la solution aqueuse est une plaque de platine recouverte d'une couche de platine poreuse (c'est le platine platiné) servant à fixer le dihydrogène gaz pour favoriser le transfert d'électrons entre l'électrode et les entités formant le couple H_3O^+/H_2 .

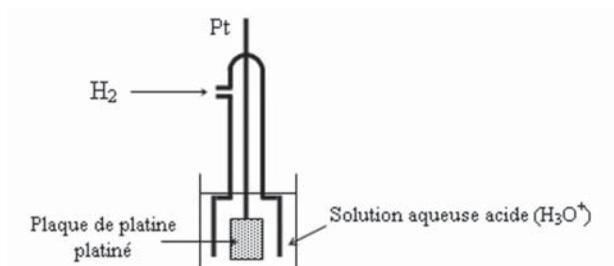


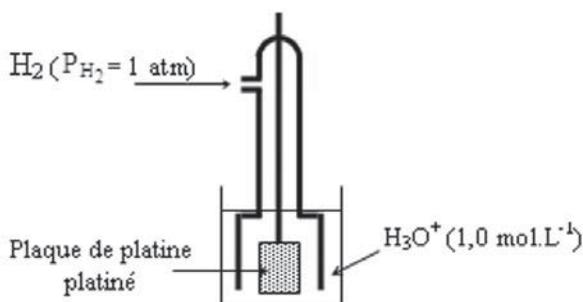
Figure 4. Représentation de la demi-pile à hydrogène.

III.1/ b) L'électrode normale à hydrogène

Le potentiel électrique de la demi-pile de référence, qui dépend de la valeur choisie pour la pression de H_2 (g) et de la molarité des ions hydronium H_3O^+ dans la solution aqueuse, doit être parfaitement défini. On **convient** de fixer :

- la molarité des ions hydronium à une mole par litre;
- la pression du dihydrogène gaz à $1,013 \cdot 10^5$ Pa (1 atm ou 760 mmHg).

Dans ces conditions particulières, dites **conditions standards**, la demi-pile est dite "**électrode normale à hydrogène**" (E.N.H). Cette demi-pile est schématisée par :



L'électrode normale à hydrogène E.N.H est une demi-pile constituée du couple H_3O^+ / H_2 (g) telle que la pression du gaz H_2 est égale à 1 atmosphère et la concentration des ions hydronium est égale à 1 mol.L^{-1} .

Remarque

Le mot "électrode" désigne le conducteur électronique (métal, alliage métallique ou carbone graphite) qui plonge dans le conducteur ionique. Cependant il arrive qu'une **demi-pile** soit nommée "**électrode**" par abus de langage.

III.2/ DEFINITION DU POTENTIEL STANDARD D'ELECTRODE D'UN COUPLE REDOX

III.2/ a) Potentiel d'électrode

Le potentiel d'électrode (ou potentiel redox) d'un couple Ox_i / Red_i symbolisé par $E_{Oxi / Redi}$ est par définition la f.é.m. de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) placée à gauche et la demi-pile constituée du couple Ox_i / Red_i placée à droite.

III.2/ a)1- Activité

1) Schématiser la pile représentée par :

$Pt \mid H_2 (P = 1 \text{ atm}) \mid H_3O^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel Zn^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid Zn$ et écrire l'équation chimique qui lui est associée.

2) Donner l'expression reliant la f.é.m. aux potentiels électriques des électrodes ainsi que l'expression du potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn .

III.2/ a) 2- Interprétation

Pour déterminer le potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn , on réalise la pile schématisée par la figure 3 où l'électrode de droite est une lame zinc plongeant dans une solution aqueuse d'un sel de zinc (II) de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et la demi-pile de gauche est l'électrode normale à hydrogène.

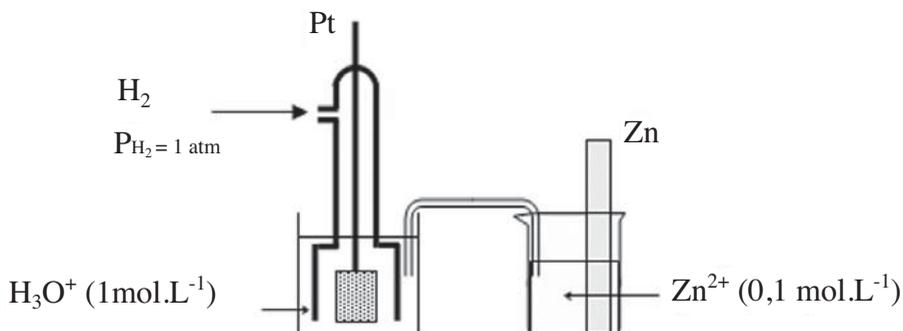


Figure 3. Pile permettant de mesurer le potentiel d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn

L'équation chimique associée à cette pile est :



Sa f.é.m. $E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,D} - V_{b,ENH}$ à courant nul représente le potentiel d'électrode $E_{Zn^{2+}/Zn}$ du couple Zn^{2+}/Zn .

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$$

III.2/ b) Le Potentiel standard d'électrode

Le potentiel standard d'électrode d'un couple Ox_i / Red_i représenté par $E^\circ_{Ox_i/Red_i}$ ou E°_i est par définition la f.é.m. standard de la pile qui sert à mesurer le potentiel d'électrode de ce couple. C'est donc la f.é.m. de cette pile quand la fonction des concentrations Π est égale à un.

Pour le couple redox $M^{n+}/M_{(sd)}$, le potentiel standard d'électrode $E^\circ_{M^{n+}/M}$ est la valeur du potentiel d'électrode dans le cas où la fonction des concentrations Π est égale à 1.

$$E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log 1 = E^\circ.$$

III.2/ b) α) Le Potentiel standard d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn

Activité

La mesure de la f.é.m de la pile $Pt | H_2 (P = 1 \text{ atm}) | H_3O^+ (1 \text{ mol.L}^{-1}) || Zn^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1}) | Zn$ donne :
 $E = -0,76 \text{ V}$.

Déduire le potentiel standard d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn .

Réponse

Le potentiel standard d'électrode du couple Zn^{2+}/Zn est la f.é.m. de la pile qui sert à mesurer le potentiel d'électrode de ce couple dans le cas où la fonction des concentrations Π est égale à 1. En effet, pour cette pile on a :

$$E = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log 1 = E^\circ. \text{ Par conséquent, le potentiel}$$

standard d'électrode E° de ce couple est :

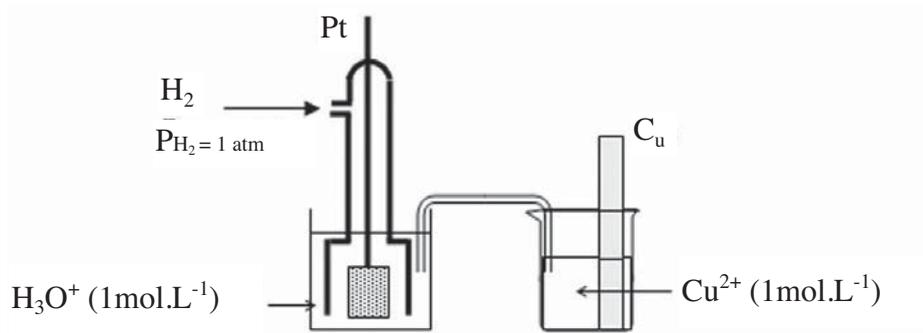
$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}.$$

III.2/ b) β) Le Potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu

Activité

La f.é.m. de la pile représentée ci-dessous est égale à $+0,34 \text{ V}$.

Déduire le potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu .



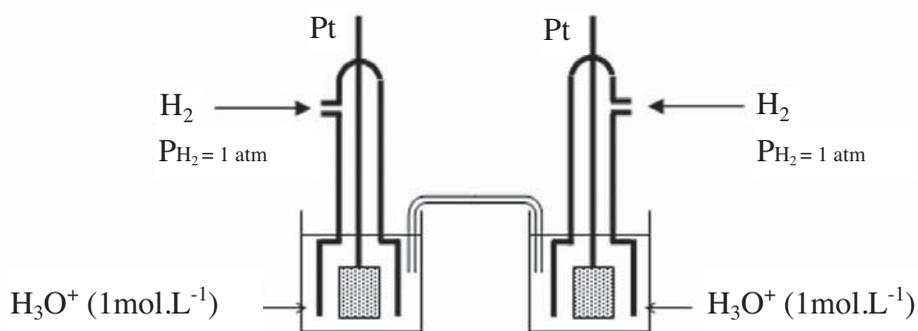
Réponse

La f.é.m. de la pile proposée est égale au potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu car cette pile est formée de l'électrode standard à hydrogène placée à gauche et de la demi-pile constituée du couple Cu^{2+}/Cu avec $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$E = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ - 0,03 \log \Pi = E^\circ - 0,03 \log 1 = E^\circ$. Par conséquent le potentiel standard d'électrode E° de ce couple est :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,34 \text{ V.}$$

III.2/ b) γ) Le Potentiel standard d'électrode du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$



Pour cette pile, on a :

$$E = V_{b,D} - V_{ENH} = E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})}.$$

Cette pile étant parfaitement symétrique (même couple redox avec les mêmes concentrations), alors $V_{b,D} = V_{ENH}$ et la f.é.m. est nulle : $E = 0 \text{ V}$.

En conséquence :

$$E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})} = 0 \text{ V à toute température.}$$

Il ne s'agit pas là d'une convention mais d'une conséquence de la définition que nous avons adoptée.

IV. COMPARAISON D'UN COUPLE Ox_i/Red_i AU COUPLE $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$

IV.1/ Première activité

La mesure de la f.é.m. de la pile : $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{P} = 1 \text{ atm})|\text{H}_3\text{O}^+(1 \text{ mol.L}^{-1})||\text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Cu}$ donne $E = 0,34 \text{ V}$.

Comparer le pouvoir réducteur du métal Cu à celui du dihydrogène H_2 et le pouvoir oxydant de Cu^{2+} à celui des ions hydronium H_3O^+ .

Développement

L'équation chimique associée à la pile est :



Elle est la somme des équations formelles :



Le nombre d'électrons mis en jeu est égal à 2 ; d'où :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \Pi$$

Comme on a réalisé la pile dans les conditions standards ($\Pi = 1$), alors la f.é.m mesurée n'est autre que la f.é.m. standard E° . Donc :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V.}$$

Or , $E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K$, d'où :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \frac{0,06}{2} \log K = 0,03 \log K.$$

D'où : $\log K = \frac{0,34}{0,03} = 11,33$ et $K \approx 2 \cdot 10^{11}$.

Comme $K > 1$, on peut conclure que :

- Cu^{2+} est un oxydant plus fort que H_3O^+ ;
- $\text{H}_2(\text{g})$ est un réducteur plus fort que Cu .

IV.2/ Deuxième activité

La f.é.m. de la pile $\text{Pt}|\text{H}_2 (\text{P} = 1 \text{ atm})|\text{H}_3\text{O}^+ (1 \text{ mol.L}^{-1})||\text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Fe}$ vaut - 0,41 V.

Comparer le pouvoir réducteur du fer à celui du dihydrogène H_2 et le pouvoir oxydant de Fe^{2+} à celui des ions hydronium H_3O^+ .

Développement

L'équation de la réaction associée à la pile est :



Le nombre d'électrons mis en jeu est égal à 2 ; d'où :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \Pi.$$

Comme on a réalisé la pile dans les conditions standards ($\Pi = 1$), alors la f.é.m. mesurée n'est autre que la f.é.m. standard E° . Donc :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,41 \text{ V.}$$

D'où :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \frac{0,06}{2} \log K = 0,03 \log K.$$

$$\log K = \frac{-0,41}{0,03} = -13,67 \text{ et } K = 2 \cdot 10^{-14}.$$

Comme $K < 1$ on peut conclure que:

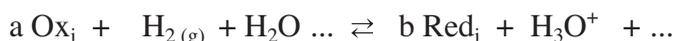
- H_3O^+ est un oxydant plus fort que Fe^{2+} ;
- Fe est un réducteur plus fort que $\text{H}_2(\text{g})$.

IV.3/ Généralisation

Soit à comparer le couple $\text{Ox}_i / \text{Red}_i$ au couple de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})$. L'équation de la réaction d'oxydo-réduction associée à la pile représentée par :



est:



Soit K_i la constante d'équilibre de la réaction précédente. Entre $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i}$ et K_i , on a la relation :

$$E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i} = \frac{0,06}{n} \log K_i$$

En conséquence et quelle que soit la valeur de n qui est un nombre positif :

- a) Si $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i} > 0$ ($K_i > 1$) alors :
- Ox_i est un oxydant plus fort que H_3O^+ ;
 - Red_i est un réducteur plus faible que $\text{H}_2(\text{g})$.
- b) Si $E^\circ_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i} < 0$ ($K_i < 1$) alors :
- Ox_i est un oxydant plus faible que H_3O^+ ;
 - Red_i est un réducteur plus fort que $\text{H}_2(\text{g})$.

Pour un couple redox Ox/Red , la f.é.m. standard E° de la pile qu'il constitue avec l'électrode normale à hydrogène (placée à gauche) est positive si l'oxydant Ox est plus fort que l'ion H_3O^+ .

V. DETERMINATION DE LA f.e.m. STANDARD D'UNE PILE

La f.é.m. standard d'une pile formée de deux couples redox quelconques peut se calculer à partir des potentiels standards d'électrode des deux couples mis en jeu.

Exemple : Pile symbolisée par $\text{M}_2 \mid \text{M}_2^{n+} \parallel \text{M}_1^{n+} \mid \text{M}_1$, M_1 et M_2 sont des métaux.

La f.é.m. de cette pile est par définition égale à $E = V_{\text{b.D}} - V_{\text{b.G}} = V_{\text{b.M}_1} - V_{\text{b.M}_2}$ en circuit ouvert.

On a :

$$E = V_{\text{b.D}} - V_{\text{b.G}} + V_{\text{ENH}} - V_{\text{ENH}} = (V_{\text{b.D}} - V_{\text{ENH}}) - (V_{\text{b.G}} - V_{\text{ENH}})$$

Soit :

$$E = E_{\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1} - E_{\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2}$$

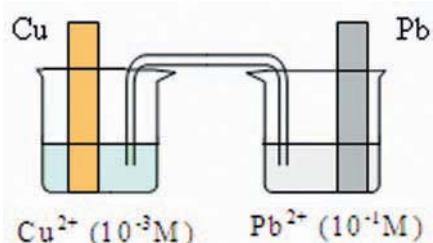
$E_{\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1}$ et $E_{\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2}$ sont respectivement les potentiels d'électrode des couples $\text{M}_1^{n+}/\text{M}_1$ et $\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2$, à ne pas confondre avec les potentiels électriques des bornes $V_{\text{b.D}}$ et $V_{\text{b.G}}$.

Quand toutes les fonctions des concentrations Π sont égales à 1, chaque f.é.m. prend sa valeur normale ; la relation précédente devient :

$$E^\circ = E^\circ_{M_1^{n+}/M_1} - E^\circ_{M_2^{m+}/M_2} = E^\circ_D - E^\circ_G.$$

La relation : $E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G$ est générale.

Pour la pile représentée par la figure ci-dessous :



La f.é.m. standard de cette pile est égale à :

$$E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = -0,13 - 0,34 = -0,47 \text{ V.}$$

Nota

La f.é.m. de cette pile n'est pas égale à sa f.é.m. standard car la fonction des concentrations Π n'est pas égale à 1.

VI. CLASSEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COUPLES REDOX

Un oxydant Ox_i est plus fort qu'un oxydant Ox_j si la f.é.m normale E° de la pile qui met en jeu les couples redox Ox_i / Red_i et Ox_j / Red_j est positive, lorsque Ox_i / Red_i est placé à droite.

Comme $E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G$, E° est positive signifie que : $E^\circ_D = E^\circ_{Ox_i/Red_i} > E^\circ_G = E^\circ_{Ox_j/Red_j}$.

Donc l'oxydant Ox_i est plus fort que l'oxydant Ox_j si $E^\circ_{Ox_i/Red_i} > E^\circ_{Ox_j/Red_j}$.

La connaissance des potentiels standards des couples redox permet de classer leurs formes oxydées (ou leur formes réduites) selon le pouvoir oxydant (ou le pouvoir réducteur) croissant.

Couples redox	Potentiel standard (V)	Couples redox	Potentiel standard (V)
Na ⁺ /Na	- 2,71	H ₃ O ⁺ /H ₂ (g)	0,00
Mg ²⁺ /Mg	- 2,37	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Al ³⁺ /Al	- 1,66	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,77
Zn ²⁺ /Zn	- 0,76	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Fe ²⁺ /Fe	- 0,44	NO ₃ ⁻ /HNO ₂	+0,93
Co ²⁺ /Co	- 0,28	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	+1,33
Ni ²⁺ /Ni	- 0,26	Cl ₂ (g) / Cl ⁻	+1,36
Sn ²⁺ /Sn	- 0,14	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+1,51
Pb ²⁺ /Pb	- 0,13	MnO ₄ ⁻ /Mn ₂	+1,68
H ₃ O ⁺ /H ₂ (g)	0,00	F ₂ (g) / F ⁻	+2,87

Tableau 1. Valeurs des potentiels standards redox de quelques couples redox à 25°C

Remarque

La classification électrochimique des couples redox d'après la valeur des potentiels standards redox $E^\circ_{\text{Ox/Red}_i}$, présente l'avantage de ne pas dépendre du nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation chimique.

En effet, pour les couples $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})$, on a :



$$E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_1} = \frac{0,06}{n} \log K_1.$$

Si on avait considéré l'équation chimique :



On aurait :

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_2} = \frac{0,06}{4} \log K_2$$

avec $K_2 = K_1^2$.

D'où :

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_2} = \frac{0,06}{4} \log K_1^2 = \frac{0,06}{2} \log K_1 = E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})_1}.$$

Nota

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent lentes. Il peut arriver que la vitesse d'une réaction possible spontanément soit nulle : elle ne se produit pas. On dira que le système est en équilibre métastable. Dans le cas d'un équilibre métastable la réaction prévue n'est pas observée.

FICHE EXPERIMENTALE

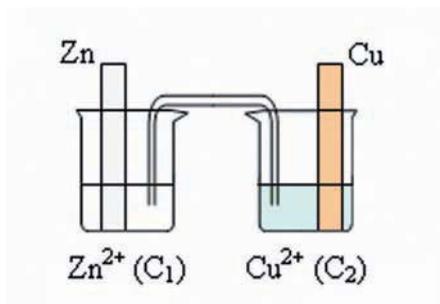
I/ OBJECTIFS

Réaliser des piles de type pile Daniell.

Déduire à partir de la mesure des f.e.m. le sens d'évolution spontanée de la réaction redox qui se déroule dans chaque pile.

II/ EXPERIENCE A REALISER

Réaliser les piles Daniell symbolisées par :



Faire varier les concentrations C_1 et C_2 comme indiqué dans le tableau ci-dessous, mesurer à chaque fois la f.é.m. de la pile réalisée et consigner les valeurs lues dans le tableau :

Pile	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)	(P ₅)	(P ₆)
C_1 (mol.L ⁻¹)	1	0,1	0,01	0,0005	0,001	0,5
C_2 (mol.L ⁻¹)	0,05	0,002	0,001	0,5	1	0,01
f.é.m. (V)						

III/ TRAVAIL A EFFECTUER

1/ Ecrire l'équation de la réaction associée aux piles réalisées.

2/ Comparer les f.é.m des deux piles(P₂) et (P₆) ainsi que celles des deux piles(P₄) et (P₅). Conclure.

3/ Tracer la courbe de variation de E en fonction de log Π où Π est la fonction des concentrations de l'équation chimique associée à la pile $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{C}_1) \parallel \text{Cu}^{2+} (\text{C}_2) \mid \text{Cu}$.

4/ Déduire la relation entre E et log Π et préciser les valeurs des constantes apparues dans l'expression trouvée.

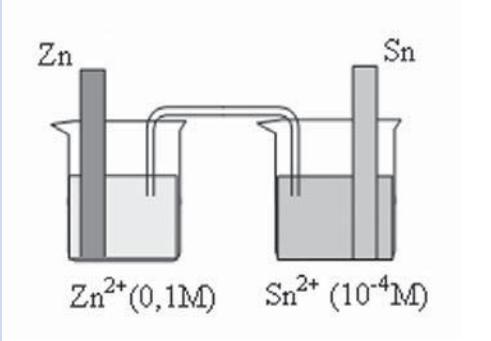
EXERCICE RESOLU

Enoncé

La f.é.m. E de la pile symbolisée par $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Sn}^{2+} (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Sn}$ est égale à 0,53 V.

- 1/ Schématiser cette pile et écrire l'équation chimique associée.
- 2/ Donner les polarités des bornes et le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur.
- 3/ Calculer la valeur de la f.e.m. normale de la pile.
- 4/ Déduire la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile.
- 5/ Préciser, de deux manières, la réaction qui se produit quand la pile débite du courant.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
<p>- Dans le schéma, le réducteur dans la pile doit être placé du même côté que dans le symbole.</p> <p>- Les réducteurs doivent être d'un même côté (gauche ou droite) dans le schéma de la pile et dans l'équation chimique.</p> <p>- Le courant sort toujours par la borne positive de la pile.</p> <p>- Utiliser l'expression de définition de la f.e.m. standard.</p> <p>- Utiliser la relation entre la f.é.m. standard d'une pile et la constante d'équilibre.</p>	<p>1/</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>L'équation chimique associée est :</p> $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}.$ <p>2/ $E = V_{b,D} - V_{b,G} = 0,53 \text{ V} \quad E > 0:$</p> <p>le potentiel électrique de la borne de droite est supérieur à celui de la borne de gauche: la borne de droite est la borne positive. Donc le courant circule dans le circuit extérieur de la borne de droite vers la borne de gauche de la pile.</p> <p>3/ $E^\circ = E^\circ_D - E^\circ_G = E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$</p> <p>Les valeurs des potentiels normaux d'électrode sont données dans le tableau 1 :</p> $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V} ; E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}.$ $E^\circ = -0,14 - (-0,76) = -0,14 + 0,76 = 0,62 \text{ V}.$

- Exploiter les conditions d'évolution en comparant la valeur de Π à celle de K .

4/ Comme on a : $E^{\circ} = \frac{0,06}{n} \log K$ on en déduit la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation associée à la pile :

$$K = 10^{nE^{\circ}/0,06} \text{ (avec } n = 2\text{)}.$$

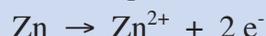
Soit :

$$K = 10^{1,24/0,06} = 4,64 \cdot 10^{20}.$$

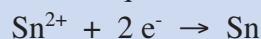
5/ - Premier raisonnement

D'après le signe de E , les électrons circulent dans le circuit extérieur de la borne de gauche vers la borne de droite de la pile.

Dans le compartiment de gauche de la pile, il se produit la transformation qui correspond à une oxydation symbolisée par la demi-équation :



Dans le compartiment de droite de la pile, il se produit la transformation qui correspond à une réduction symbolisée par la demi-équation :



La réaction qui a lieu est donc :



C'est la réaction directe qui se produit spontanément.

- Deuxième raisonnement :

On compare Π à K .

$$\Pi = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 10^3; \quad K = 4,64 \cdot 10^{20}$$

$\Pi < K$: on peut déduire que la réaction directe est possible spontanément.

- A une température donnée, pour toute pile formée par les couples redox M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 , la f.é.m. est une fonction affine du logarithme décimal de la fonction des concentrations Π .

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : \quad E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi.$$

- Pour la pile symbolisée par $\text{Red}_2 \mid \text{Ox}_2 \parallel \text{Ox}_1 \mid \text{Red}_1$, l'oxydant Ox_1 est plus fort que Ox_2 si la f.é.m. standard E° de la pile est positive.
- **L'électrode normale à hydrogène E.N.H** est une demi-pile constituée du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$ telle que la pression du gaz H_2 est égale à 1 atmosphère et la concentration des ions hydronium est égale à 1 mol.L^{-1} .
- **Le potentiel d'électrode standard** d'un couple M^{n+}/M symbolisé par $E^\circ_{M^{n+}/M}$ est, par définition, la f.é.m. de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) placée à gauche et la demi-pile constituée par le couple M^{n+}/M placée à droite lorsque la concentration molaire des ions $[M^{n+}]$ est égale à 1 mol.L^{-1} .
- Pour un couple redox Ox/Red , la f.é.m. standard E° de la pile qu'il constitue avec l'électrode normale à hydrogène (placée à gauche) est positive si l'oxydant Ox est plus fort que l'ion H_3O^+ .
- Plus le potentiel standard d'un couple redox est élevé plus le pouvoir oxydant de sa forme oxydée est grande.

L'ELECTRODE COMBINEE

L'électrode combinée est constituée de deux électrodes :

- une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu ;
- et une électrode en verre à potentiel variable (fonction du pH).

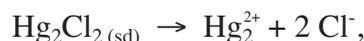
L'électrode de référence est l'électrode au calomel. Elle est constituée d'une gaine de verre remplie d'un mélange intime du mercure métallique Hg et du dichlorure de dimercure (II) Hg_2Cl_2 et saturée en chlorure de potassium. Un fil de platine parcourt l'électrode. Un orifice de remplissage est installé en tête de l'électrode de façon à en assurer un remplissage convenable en chlorure de potassium. Le fonctionnement de l'électrode au calomel saturée en KCl "E.C.S" repose sur le couple redox $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$. Le potentiel d'électrode E_{ECS} pris par cette électrode de référence est :



électrode combinée

$$E_{\text{ECS}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + 0,06 \log [\text{Hg}_2^{2+}] \text{ avec } E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,79 \text{ V à } 25^{\circ}\text{C}.$$

L'équilibre chimique étant établi pour l'équation chimique :



on a : $K_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,00 \cdot 10^{-18}$ à 25°C . On en déduit :

$$E_{\text{ECS}} = 0,79 + 0,03 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-] = 0,24 \text{ V}.$$

L'électrode en verre est constituée d'un tube de verre, terminé à son extrémité par une boule sensible, d'épaisseur très ténue de l'ordre de 0,1 mm (fragile et chère). L'intérieur est rempli d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, dans lequel plonge une électrode intérieure, constituée en général d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent. Le potentiel E' pris par cette électrode, vu que le potentiel standard du couple redox Ag^+/Ag est égal à 0,80 V à 25°C , a la forme : $E' = 0,80 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$.

Le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent vaut $2,15 \cdot 10^{-11}$ à 25°C et comme $[\text{Cl}^-]$ est constant et égal ici à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$, E' sera égal ici à 0,22 V.

Dans la membrane de verre il y a un échange entre les ions sodium Na^+ appartenant à la membrane de verre et les ions hydronium provenant de la solution dont on veut mesurer le pH (Il est capital que l'électrode de verre ne trempe pas dans une solution de soude concentrée, sinon tous les sites seraient rendus inaptés à l'échange entre les ions hydronium et les ions sodium) ; il s'instaure alors une différence de potentiel entre la face interne de la membrane de verre et la solution à étudier, qui vaut à 25°C : $\Delta e = 0,06 (\text{pH}_{\text{interne}} - \text{pH}_{\text{externe}})$.

Le pH interne étant bien entendu constant, le potentiel E_{verre} pris par l'électrode de verre sera alors égal à :

$$E_{\text{verre}} = E' + 0,06\text{pHi} - 0,06 \text{pHe} = \text{Constante} - 0,06 \text{pHe}.$$

E_{verre} sera une fonction affine du pH externe, c'est à dire du pH de la solution à étudier.

La différence de potentiel globale entre l'électrode au calomel et l'électrode de verre sera de la forme :

$$\Delta E = E_{\text{ECS}} - E_{\text{verre}} = \text{Constante} + 0,06 \text{ pH}.$$

Le millivoltmètre permettra donc, moyennant une adaptation de la graduation de donner, soit une différence de potentiel, soit, ce qui revient en fait au même, une valeur de pH.

Il conviendra d'étalonner le pH-mètre avec des solutions étalons, de pH connu, avant d'effectuer la moindre mesure. La valeur 0,06 est valable à 25°C, il est donc nécessaire de contrôler la température pendant la mesure.

Questions

1/ Pourquoi doit-on manipuler l'électrode combinée avec beaucoup de soin ?

2/ Etablir l'expression :
 $E' = 0,80 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [Cl^-]$.

3/ Pourquoi la solution de KCl utilisée pour le remplissage de l'électrode E.C.S est de concentration 3 mol.L^{-1}

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1/ L'expression: $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \Pi$ est valable à :

- a) 0°C;
- b) 25°C;
- c) 37°C.

2/ La constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile électrochimique de symbole $M_1 | M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$ est liée à sa f.é.m. standard E° par la relation :

- a) $K = 10^{nE^\circ/0,06}$;
- b) $K = 10^{-nE^\circ/0,06}$;
- c) $K = 10^{nE^\circ/0,03}$.

3/ Pour les couples redox Mg^{2+}/Mg et Co^{2+}/Co , les potentiels standards d'électrode sont respectivement égaux à - 2,37 V et - 0,28 V, on en déduit que :

- a) Mg^{2+} est un oxydant plus fort que Co^{2+} ;
- b) Co^{2+} est un oxydant plus fort que Mg^{2+} ;
- c) Co^{2+} est un oxydant aussi fort que Mg^{2+} .

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1/ La valeur de la f.é.m. d'une pile ne dépend pas de la température.

2/ Dans les conditions standards, la f.é.m. de la pile est égale à sa force électromotrice standard.

3/ La f.é.m. d'une pile complètement usée est égale à sa f.é.m. standard.

4/ Le potentiel d'électrode standard d'un couple Ox_i / Red_i symbolisé par E_{Ox_i / Red_i} est par définition la f.é.m. de la pile formée par une électrode à hydrogène placée à gauche et la demi-pile constituée par le couple Ox_i / Red_i placée à droite.

5/ La f.é.m. standard d'une pile permet de classer les couples redox mis en jeu et de déterminer la constante d'équilibre relative à l'équation chimique associée à cette pile.

6/ Le potentiel standard d'électrode du couple H_3O^+ / H_2 est égale à 0 V par définition.

7/ Lorsque la molarité de la forme oxydée d'un couple redox M^{n+}/M est égale à 1 mol.L⁻¹, le potentiel d'électrode de ce couple est dit standard et est noté $E^\circ_{M^{n+}/M}$.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1/ a) Schématiser la pile formée par les couples redox $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ (placé à droite) et $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ (placé à gauche).

b) Donner le symbole de cette pile et écrire l'équation chimique associée.

2/ La f.é.m. normale de la pile étudiée est égale à 0,50 V.

a) Calculer la constante d'équilibre relative à l'équation associée à cette pile.

b) Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeu.

Exercice n°2

On donne $E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,85 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

On considère l'équation chimique :



1/ a) Comparer le pouvoir oxydant des couples redox mis en jeu.

b) Calculer la f.é.m. standard de la pile associée à cette équation chimique.

2/ a) On réalise un mélange contenant Hg^{2+} , Pb^{2+} à la concentration de 1 mol.L^{-1} , du mercure liquide et du plomb en poudre, indiquer le sens d'évolution du système chimique ainsi constitué.

b) Même question avec $[\text{Hg}^{2+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°3

On mesure la f.é.m. des piles symbolisées par $\text{Co} | \text{Co}^{2+} || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$ pour différentes valeurs des concentrations des ions cobalt Co^{2+} et des ions cadmium Cd^{2+} . On obtient le tableau suivant :

Pile	$[\text{Co}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[\text{Cd}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	E (V)
1	10^{-1}	10^{-1}	-0,12
2	10^{-5}	1	0,03
3	10^{-2}	10^{-1}	-0,09

1/ Ecrire l'équation chimique associée à ces piles.

2/ a) Donner, à 25°C , l'expression de la f.é.m. de l'une de ces piles.

b) Calculer sa f.é.m. standard.

c) Déduire la valeur de la constante d'équilibre de l'équation chimique associée et comparer la force des oxydants relatifs à chacun des couples redox mis en jeu.

3/ a) Quelle réaction se produit dans chaque pile ?

b) L'oxydant le plus fort réagit-il toujours avec le réducteur le plus fort?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°4

1/ On réalise une pile A en associant la demi-pile normale à hydrogène avec la demi-pile constituée par le couple Fe^{2+}/Fe dans les conditions standards. L'électrode normale à hydrogène est placée à droite et la mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E_A = 0,44 \text{ V}$.

a) Faire le schéma de la pile A avec toutes les indications nécessaires.

b) Préciser le sens du courant dans le circuit extérieur à la pile et écrire l'équation bilan de la réaction spontanée lorsque la pile débite du courant.

c) Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe

2/ On réalise une pile B en associant les deux demi-piles formées par les deux couples Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb avec $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de plomb joue le rôle du pôle positif de la pile et la mesure de la f.é.m. donne : $E_B = -0,28 \text{ V}$.

a) Donner le symbole de la pile B et écrire l'équation de la réaction spontanée lorsque la pile débite du courant.

b) Déterminer le potentiel standard du couple Pb^{2+}/Pb et comparer les pouvoirs oxydant et réducteur des deux couples.

Exercice n°5

1/ On réalise, dans les conditions standards, une pile électrochimique (P), formée à droite par le couple Pb^{n+}/Pb et à gauche par le couple Sn^{n+}/Sn , de potentiel standard d'électrode :

$$E^\circ_{\text{Sn}^{n+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}.$$

1/ a) Définir le potentiel standard d'électrode $E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ du couple M^{n+}/M .

b) Ecrire l'équation chimique associée à la pile (P).

2/ On mesure la f.é.m. E de la pile (P) pour différentes valeurs de la fonction des concentrations Π jusqu'à atteindre l'équilibre dynamique. On donne ci-contre la courbe représentative de E en fonction de $\log \Pi$.

En exploitant la courbe :

a) déterminer la valeur de $E^\circ_{\text{Pb}^{n+}/\text{Pb}}$.

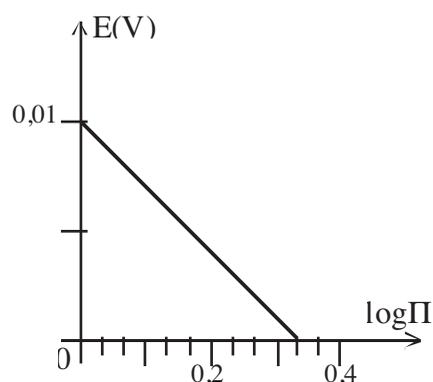
b) comparer le pouvoir oxydant de Pb^{n+} et de Sn^{n+} .

c) déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'équation chimique associée à la pile (P).

3/ Rappeler l'expression de la f.é.m. E de la pile, à 25°C , en fonction de E° , n et Π .

Déduire de la courbe la valeur de n.

4/ Calculer la concentration des ions Pb^{n+} et Sn^{n+} à l'équilibre chimique, sachant que les deux solutions contenant ces ions ont le même volume et qu'à l'état initial les concentrations de Pb^{n+} et Sn^{n+} sont égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Exercice n°6

1/ Sachant qu'une lame de zinc est attaquée par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl alors qu'une lame de cuivre ne l'est pas, classer les couples Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ par ordre de pouvoir oxydant croissant.

2/ a) Définir le potentiel standard d'électrode d'un couple redox et donner le schéma de la pile qui traduit cette définition.

b) Classer les potentiels standards des couples précédents à ordre croissant.

3/ On réalise, dans les conditions standards, une pile électrochimique (P), formée par les couples : Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn . La mesure de la f.é.m. de cette pile donne $E = -1,10 \text{ V}$.

a) Montrer que la demi-pile formée par le couple Zn^{2+}/Zn est placée à droite.

b) Ecrire, en justifiant, l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite un courant.

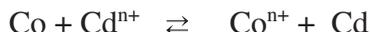
c) Sachant que le potentiel standard d'électrode du couple Cu^{2+}/Cu est : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ à 25°C , déduire celui du couple Zn^{2+}/Zn .

4/ Calculer, à 25°C , la f.é.m. de la pile symbolisée par :



Exercice n°7

L'équation chimique associée à une pile électrochimique (P) est :



Pour cette pile on a : $[\text{Cd}^{n+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Co}^{n+}] = x \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ a) Donner le symbole de la pile (P).

b) Montrer que la f.é.m. E de la pile (P) a pour expression :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log x \text{ à } 25^\circ\text{C}, \text{ où } E^\circ \text{ est la f.é.m. standard de la pile.}$$

2/ Pour différentes valeurs de x , on mesure E . Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

x	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
$E(\text{V})$	-0,09	-0,06	-0,03	0,00	0,03	0,06

a) Pour quelles valeurs de x , Co^{n+} oxyde spontanément Cd? Justifier.

b) Tracer la courbe représentative de E en fonction de $\log x$.

On prendra pour échelle: - 2 cm pour 1 unité en abscisses;

- 1 cm pour 10 mV en ordonnées.

c) Déduire de la courbe la valeur de E° et de n .

Exercice n°8

1/ On mesure la f.é.m. des piles suivantes dont les molarités des différentes solutions sont égales à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$: Pile 1 : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$, $E_1 = -0,30 \text{ V}$;

Pile 2 : $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$, $E_2 = 0,31 \text{ V}$.

- Que représentent les valeurs des f.é.m. mesurées ?
- Déterminer la f.é.m. E_3 de la pile 3 : $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+}(0,2 \text{ M}) \parallel \text{Sn}^{2+}(0,04 \text{ M}) \mid \text{Sn}$.
- Déterminer la valeur de $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ et $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$.
- Que se passe-t-il lorsqu'on plonge :
 - une lame de Fer dans une solution de nitrate de plomb ?
 - une lame de Plomb dans une solution de chlorure d'étain ?

2/ On considère la pile suivante : $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}(0,1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+}(x \text{ M}) \mid \text{Pb}$.

- Exprimer la f.é.m. de cette pile en fonction de x .
- Pour quelle valeur de x la pile est en équilibre dynamique.
- Pour quelles valeurs de x le plomb Pb réduit-il spontanément les ions Sn^{2+} ?
- A l'équilibre dynamique, on dilue le compartiment contenant les ions Sn^{2+} . Que se passe-t-il ? Justifier la réponse et préciser le signe de E .

On donne : $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$.

Exercice n°9

On associe l'électrode normale à hydrogène avec la demi-pile standard formée par le couple Al^{3+}/Al .

La f.é.m. standard de cette pile vaut $1,66 \text{ V}$ et l'électrode platinée est le pôle positif.

1/ a) Donner le symbole de cette pile et la schématiser.

- Donner le bilan des transformations qui ont eu lieu dans la pile.
- Déterminer le potentiel standard redox du couple Al^{3+}/Al .

2/ On remplace l'électrode à hydrogène par la demi-pile constituée par le couple Au^{3+}/Au avec $[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Sachant que $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,40 \text{ V}$, indiquer le pôle positif de cette nouvelle pile.
- Cette pile consomme-t-elle de l'or ou de l'aluminium.
- Sachant que la masse d'aluminium a varié de 1 g , déterminer la variation de la masse d'or.

3/ On considère la pile suivante : $\text{Au} \mid \text{Au}^{3+}(10^{-2} \text{ M}) \parallel \text{Al}^{3+}(1 \text{ M}) \mid \text{Al}$.

- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile et déterminer sa constante d'équilibre.

Conclure

- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite.
- Déterminer les concentrations en Au^{3+} et Al^{3+} à l'équilibre dynamique.

Les deux solutions de ces ions ont le même volume.

On donne : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Au}) = 197,0 \text{ g.mol}^{-1}$.