

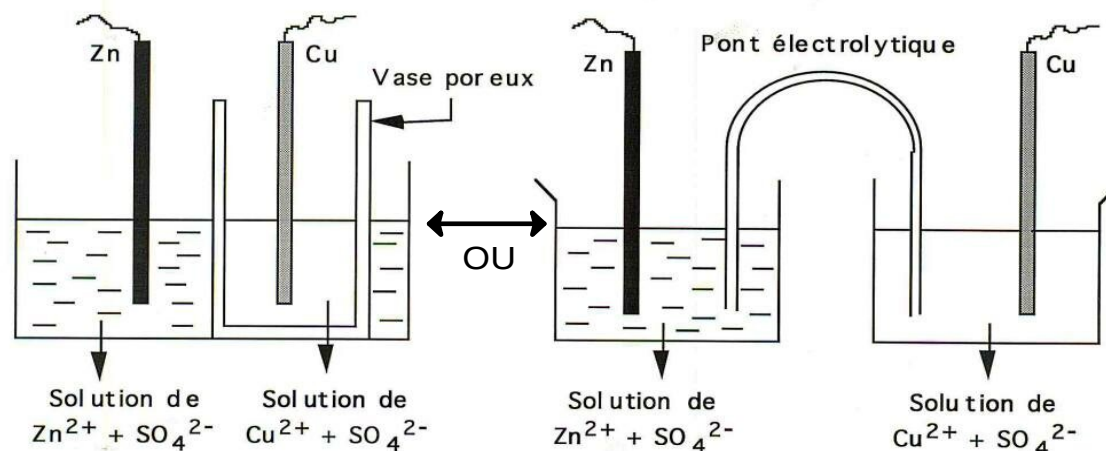
6. La Pile Daniell

6.1. Constitution de la pile

La pile Daniell est constituée de :

- Une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)
- Une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)
- Une paroi poreuse ou un pont salin (ionique) qui relie les deux solutions.

EXPERIENCE



Pile Daniell constituée avec un vase poreux

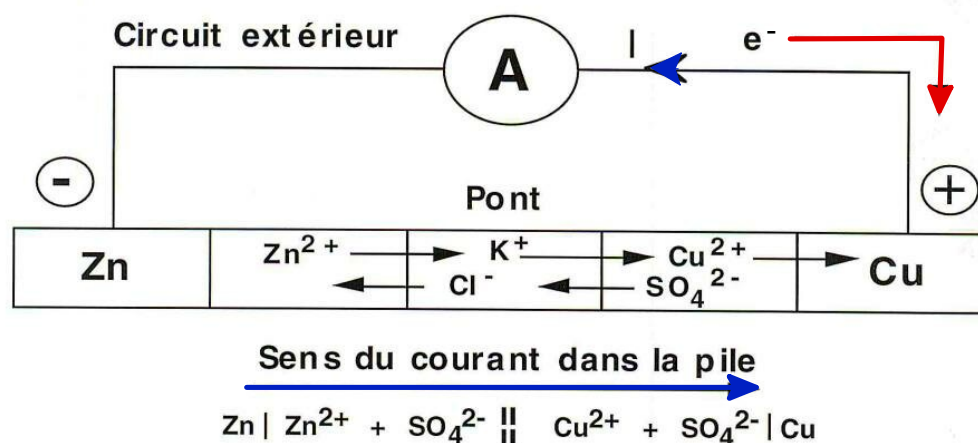
Les ions peuvent migrer par la paroi poreuse sans pour autant que les solutions ne se mélangent.

Pile de Daniell utilisant un pont électrolytique

Le pont est constitué par un tube de verre en U rempli d'une solution riche en sels de potassium.

N.B :En général, le pont électrolytique(salin) ci-dessus est un tube en U rempli de solution saturée de nitrate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$).

6.2 .Fonctionnement de la pile Daniell



On relie les deux lames (Zinc et cuivre) en série par un ampèremètre ; l'ampèremètre indique qu'un courant circule du cuivre vers le zinc. La pile de Daniell est donc un générateur électrique, son pôle (+) est le cuivre(Cu) et son pôle (-) est le Zinc(Zn). Cette pile zinc-cuivre est appelée pile Daniell.

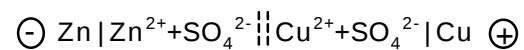
a)Par convention :

M.DABIRE Your Tel :70696919 :75759897

-Une barre verticale sépare un solide et une solution.

-Une double barre verticale en pointillé symbolise le pont de jonction entre les deux solutions.

-Le pôle(+) se place toujours à droite et la pile **Daniell** se présente par le schéma conventionnel:



Ou



b)Interprétation du fonctionnement

A l'extérieur du générateur ;la circulation du courant est assurée par les électrons ,ceux-ci sont libérés par l'électrode de zinc(-).A l'électrode cuive(+) les électrons sont captés par les ions Cu^{2+} .

Le passage du courant électrique s'interprète par les équations aux électrodes suivantes:

- **Au pôle négatif:** $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- **Au pôle positif:** $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Equation-bilan de la réaction de cette pile est: **$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$**

N.B : Lorsque la pile débite ;la masse du cuivre augmente et celle du zinc diminue ;celle des ions Zn^{2+} augmente.

Remarque :On appelle demi-pile, toute plaque de métal M plongeant dans une solution contenant des ions métalliques M^{n+} .Une pile est un ensemble de deux demi-piles reliées par un pont salin.On peut donc former d'autres demi-piles en plongeant une lame du métal dans une solution contenant des ions M^{n+} .Le pôle négatif de la pile est constitué du métal le plus réducteur, alors que le métal le moins réducteur fait office de pôle positif.

Exemple de pile : $\ominus \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^{2+} | \text{Ag} \oplus$

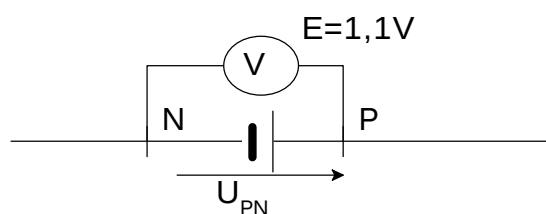
6.3. Force électromotrice (f.é.m.) d'une pile

6.3.1. Rappels sur la mesure de la f.é.m. d'une pile

La caractéristique $U_{PN} = f(I)$ d'une pile est une droite d'ordonnée à l'origine E ou f.é.m. de la pile .

Son équation étant : $U_{PN} = E - ri$; E est la force électromotrice de la pile (f.é.m.) qui est la tension de la pile à vide : $E = V_+ - V_- = U_{PN}$

Dans la pile de **Daniell**, avec un voltmètre associé dont la solution est de 1mol/L, on a : $U_{PN} = E = 1,1\text{V}$



6.3.2 .Classification de quelques couples Oxydant /Réducteur

-Pour comparer deux couples M_1^{n1+} / M_1 et M_2^{n2+} / M_2 on constitue une pile électrochimique en associant les deux demi-piles : $M_1 / M_1^{n1+} ::$ et $M_2 / M_2^{n2+} ::$

-Si l'électrode M_1 est le pôle négatif de la pile on a:(-) $M_1 / M_1^{n1+} :: M_2^{n2+} / M_2(+)$

-L'équation bilan est : $n_2 M_1 + n_1 M_2^{n2+} \rightarrow n_2 M_1^{n1+} + n_1 M_2$

Conclusion : Cette étude sur quelques couples permet de construire une classification électrochimique quantitative bien utile pour déterminer les réactions qui se produisent aux électrodes.

En effet lorsqu'une pile débite dans un circuit :

- La demi-pile correspondant au pôle – est le siège d'une oxydation.
- La demi-pile correspondant au pôle + est le siège d'une réduction .

La réaction chimique qui se produit est la réaction spontanée entre les couples mis en présence dans les deux demi-piles.

N.B : Le pôle positif d'une pile est constitué par le métal placé le plus haut dans la classification.

6.3.3 .Classification électrochimique quantitative des couples Oxydant /Réducteur

La classification qualitative permet de prévoir le sens d'une réaction possible, mais elle ne dit pas si la réaction est totale ou non. La classification quantitative, basée sur la variation d'une grandeur physique appelée potentiel d'oxydoréduction , permet de lever ces équivoques.

Expériences

Mesurons les f.é.m. de quelques piles notée E_1 ; E_2 et E_3 :

-Expérience1 : soit la pile formée par les couples : $Zn | Zn^{2+} :: Cu^{2+} | Cu$

On trouve son f.é.m. $E_1 = V_{Cu} - V_{Zn} = 1,08V$

-Expérience 2 : soit la pile formée par les couples : $Zn | Zn^{2+} :: Ag^+ | Ag$

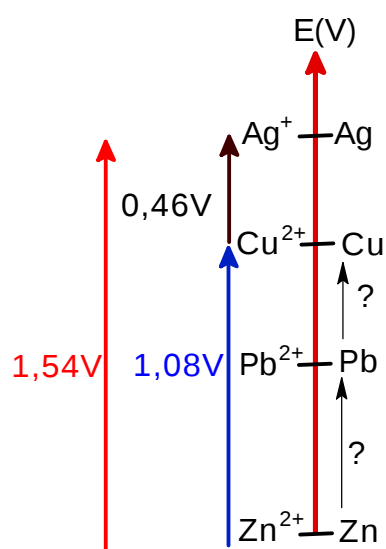
On trouve son f.é.m. $E_2 = V_{Ag} - V_{Zn} = 1,54V$

-Expérience 3 : soit la pile formée par les couples : $Cu | Cu^{2+} :: Ag^+ | Ag$

On trouve son f.é.m. $E_3 = V_{Ag} - V_{Cu} = 0,46V$

On remarque que : $E_2 = E_3 + E_1 = 1,54V$

Reportons les f.é.m. sur un axe gradué ci-contre on obtient :



Si on réalise la pile symbolisée suivante: $Pb | Pb^{2+} :: Cu^{2+} | Cu$,l'électrode de plomb est immergée dans une solution de nitrate de plomb et celle de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre avec un pont à nitrate de potassium :On observe que le pôle + est l'électrode de cuivre et que la f.é.m. vaut : $E = 0,47V$. Il faut donc placer le couple Pb^{2+} / Pb à $0,47V$ en dessous du couple Cu^{2+} / Cu .

On peut alors prévoir la polarité et la valeur de la f.é.m. de la pile : $Zn | Zn^{2+} :: Pb^{2+} | Pb$

$$\text{Soit : } E = V_{Pb} - V_{Zn} = (V_{Cu} - V_{Zn}) - (V_{Cu} - V_{Pb}) = 1,08V - 0,47V = 0,61V$$

-Lorsqu'on constitue une pile en associant deux piles de type M^{n+} / M ; le pôle positif de la pile est l'électrode faite du métal le moins réducteur.

Conclusion: La mesure des forces électromotrices de ces piles permet de classer quantitativement les couples oxydant /réducteur.

Le couple de référence internationale est H^+ / H_2 de potentiel : $V_{H^+ / H_2} = 0$

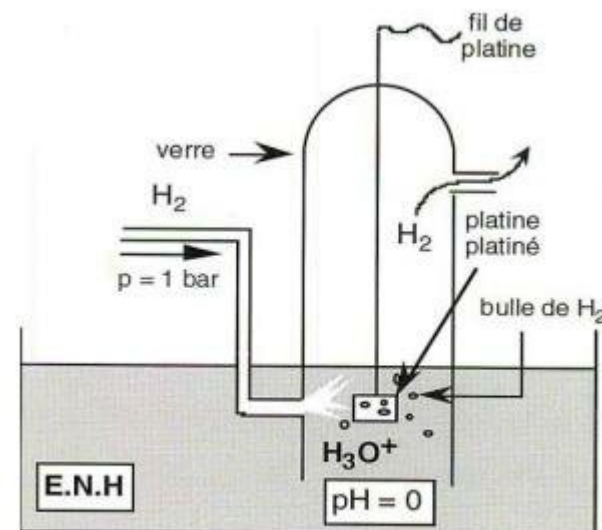
6.4. Electrode Normale à Hydrogène(E.N.H) ou Electrode Standard à Hydrogène (E.S.H)

Il est très difficile de comparer deux à deux les couples afin de les classer. Par convention ;le couple de référence est le couple H_3O^+ / H_2 Ou H^+ / H_2 dans les conditions standard c'est-à-dire à $pH=0$;le dihydrogène étant sous la pression $p=1bar$.

M.DABIRE Your Tel :70696919 :75759897

L'électrode normale à hydrogène (E.N.H) est une demi-pile constituée par une solution très acide ($\text{pH}=0$) contenant des ions H_3O^+ en grande quantité .On plonge dans cette solution une électrode recouvert de platine (platine platiné).Du dihydrogène barbote alors dans cette solution au voisinage de l'électrode où se côtoient alors H_3O^+ et H_2 .On assiste au transfert électronique : $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Le couple redox mis en jeu dans l'E.N.H est : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.Par convention le potentiel de l'E.N.H est choisi nul à votre température et sera noté : $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$



Electrode standard à l'hydrogène

6.5. Potentiel normal d'oxydoréduction d'un couple M^{n+} / M

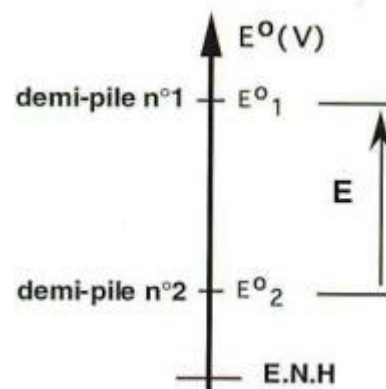
6.5.1 Potentiel normal d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M est le potentiel de l'électrode M mesuré par rapport à l'E.N.H dans la pile obtenue en associant la demi-pile M^{n+}/M et l'E.N.H .Le potentiel redox d'un couple M^{n+}/M dépend de la concentration des ions M^{n+} . Lorsque la concentration $[\text{M}^{n+}/\text{M}] = 1\text{mol.L}^{-1}$ à la pression de 1bar ;on dit que la demi-pile est dans la condition standard du couple. Le potentiel du couple est alors dit standard et est noté : $E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$

Exemple : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{E.S.H}) = 0$

6.5.2 .Utilisation d'un tableau de potentiels normaux

Les valeurs des potentiels normaux d'oxydoréduction permettent de déterminer la f.é.m. des piles fonctionnant dans les conditions standards. La force électromotrice (f.é.m.) d'une pile se calcule en faisant la différence des potentiels normaux des couples mis en jeu dans les deux demi-piles : $E = E^\circ(+) - E^\circ(-)$



Remarque

- Le pôle positif de la pile est le métal du couple normal le plus élevé. On donne : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$
- Une réaction d'oxydoréduction est totale si la différence des potentiels normaux des deux couples mis en jeu est supérieure ou égale à **0,3V**.
- Si $E_1 > E_2$,alors $\text{OX}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{OX}_2 + \text{Red}_1$

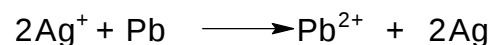
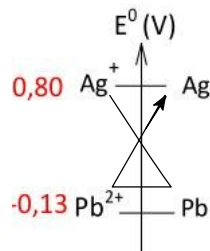
N.B :E est une valeur **positive** que l'on écrit sans se soucier des valeurs E°_1 et E°_2 .

Exemple : Considérons la pile plomb-argent constituée dans les conditions standard par les couples Pb^{2+}/Pb et Ag^+/Ag . Nous lisons dans le tableau : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$ et $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$

-Le métal réducteur le plus fort est le plomb, il constitue le pôle négatif de la pile : $(-) \text{Pb}^{2+} | \text{Pb} :: \text{Ag}^+ | \text{Ag} (+)$

-La f.é.m. $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0,80 - (-0,13) = 0,93\text{V}$

-L'équation de la réaction donnée par la règle du gamma est :



Conclusion

- Plus le potentiel standard du couple est élevé, plus l'oxydant du couple est fort.
- Plus le potentiel standard du couple est faible, plus le réducteur du couple est fort.

6.6. Exemples de réactions d'oxydoréduction

6.6.1 Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions Ag^+

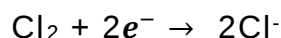
Mélangions des volumes égaux de deux solutions de AgNO_3 et FeSO_4 à $0,1\text{mol/L}$ chacune .D'après le mélange une coloration jaune apparait prouvant la présence des ions Fe^{3+} et des particules d'argent Ag créent une trouble dans la solution.

- Les ions Ag^+ ont été réduits en métal argent Ag : $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$
- Les ions Fe^{2+} ont été oxydés en ions Fe^{3+} : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$
- Bilan de la réaction : $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$

6.6.2. Réduction du dichlore par les ions Fe^{2+}

Mélangions une solution d'eau de chlore (solution aqueuse de dichlore) avec une solution de sulfate de fer FeSO_4 . La solution devient **brume** ; le texte à la soude donne un précipité **rouille** prouvant la présence des ions Fe^{3+} .

- Demi-équations de la réaction :



- Bilan de la réaction : $\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$

6.5.3. Oxydation des ions Fe^{2+} par des ions permanganate MnO_4^-

Versons une solution de permanganate de potassium à $0,1\text{mol.L}^{-1}$ dans 50cm^3 d'une solution de sulfate de fer II de même concentration en milieu acide .La décoloration du permanganate de potassium(KMnO_4) est instantanée, l'ion MnO_4^- (couleur violette) a été réduit en ion Mn^{2+} (**incolore**). L'addition supplémentaire de permanganate de potassium fait apparaître une coloration **jaune** de la solution qui montre la présence des ions fer III :

- Les ions Fe^{2+} ont été oxydés en ions Fe^{3+} : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$
- Les ions MnO_4^- ont été réduits en ions Mn^{2+} : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

L'équation-bilan est la suivante : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

6.5.4 Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Expérience : Versons un peu de solution orangée de dichromate de potassium($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans une solution de sulfate de fer II en milieu acide. La couleur **orangée** dues aux ions dichromate disparaît et la solution prend une teinte **verte** due aux ions Cr^{3+} .

Interprétation

- Les ions Fe^{2+} ont été oxydés en ions Fe^{3+} : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
- Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ont été réduits en ions Cr^{3+} : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- En multipliant les termes de la première demi-équation par 6, on obtient l'équation-bilan suivante :



Exercice d'application

Dans la construction d'une pile, on associe les couples Cu^{2+}/Cu et Sn^{2+}/Sn .

L'étain constitue le pôle négatif. On donne : $E=0,48\text{V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0,34\text{V}$

- Donner le schéma conventionnel de cette pile.
- Déterminer $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$.
- Comparer les pouvoirs réducteurs des métaux Cu et Sn.
- Ecrire l'équation de la réaction

Réponses

- Le schéma de cette pile : $(-) \text{Sn} | \text{Sn}^{2+} :: \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} (+)$
- Déterminons $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E \leftrightarrow E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0,34 - 0,48 = -0,14\text{V}$
- Le réducteur le plus faible appartient au couple dont le potentiel redox est le plus faible donc le métal le plus réducteur est l'étain : Sn
- Equation bilan : $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Sn}^{2+}$