



Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Convertir l'énergie et économiser les ressources Piles salines, piles alcalines, piles à combustible. Accumulateurs. Polarité des électrodes, réactions aux électrodes.</p> <p>Oxydant, réducteur, couple oxydant/réducteur, réaction d'oxydo-réduction. Modèle par transfert d'électrons.</p>	<p><i>Pratiquer une démarche expérimentale pour réaliser une pile et modéliser son fonctionnement. Relier la polarité de la pile aux réactions mises en jeu aux électrodes.</i></p> <p>Recueillir et exploiter des informations sur les piles ou les accumulateurs dans la perspective du défi énergétique.</p> <p>Reconnaître l'oxydant et le réducteur dans un couple. Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en utilisant les demi-équations redox.</p>

I. Oxydoréduction

☞ TP19-1 : pile et réaction d'oxydoréduction

7 (corr), 8, 13 p.339 ; 19 p.341

A. Oxydants et réducteurs

Un **oxydant** est une entité chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.

☞ exemple du TP : Cu^{2+} et Zn^{2+}

Un **réducteur** est une entité chimique capable de **perdre** un ou plusieurs électrons.

☞ exemple du TP : Cu et Zn

B. Couple oxydant/réducteur

Les deux espèces oxydant et réducteur obtenues en passant de l'une à l'autre par gain ou perte d'un ou plusieurs électrons s'appellent des **espèces conjuguées** : elles forment un **couple oxydant / réducteur**, noté **Ox / Red**.

☞ exemple du TP : Cu^{2+}/Cu ; $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

Un oxydant et son réducteur conjugué sont liés par une $\frac{1}{2}$ **équation électronique** :



Ceci est une écriture formelle. Le signe égal traduit la possibilité de passer d'une forme à l'autre suivant les conditions expérimentales.

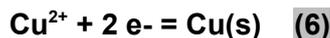
La transformation chimique qui correspond au passage de l'oxydant **Ox** à son réducteur conjugué **Red** est une réduction. Une **réduction est un gain d'électrons**. Un **oxydant est réduit**

La transformation chimique qui correspond au passage du réducteur **Red** à son oxydant conjugué **Ox** est une oxydation. Une **oxydation est une perte d'électrons**. Un **réducteur est oxydé**

réduction →



← oxydation



Méthode : comment établir une demi-équation d'oxydoréduction ?

Elle doit respecter la conservation des éléments et des charges.

Ex : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$:

1. écrire l'équation de la forme : **Ox + n e⁻ = Réd** : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + n e^- = \text{Cr}^{3+}$
2. vérifier la conservation des éléments autres que O et H : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + n e^- = 2 \text{Cr}^{3+}$
3. assurer la conservation de l'élément O en ajoutant H_2O (solvant) : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + n e^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
4. assurer la conservation de l'élément H en ajoutant H^+ : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + n e^- + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
5. assurer la conservation de la charge en ajoutant e^- : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 e^- + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} \quad (1)$

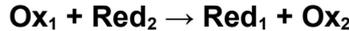
Exercice :

- Écrire les demi-équations de réduction mettant en jeu les couples suivants : **(2)** $\text{IO}_3^- (\text{aq}) / \text{I}_2 (\text{aq})$; **(3)** $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO} (\text{g})$; **(4)** $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$
- Écrire les demi-équations d'oxydation mettant en jeu les couples suivants : **(5)** $\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$; **(7)** $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

C. Réactions d'oxydoréduction

Les **électrons n'existent pas à l'état libre en solution** : tous les électrons cédés par le réducteur sont captés par l'oxydant.

Une réaction d'**oxydo-réduction** se fait donc par un **transfert d'électrons entre 2 couples oxydant-réducteurs**.



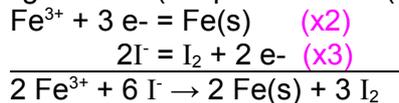
Méthodologie : écrire l'équation d'oxydoréduction :

Pour écrire une équation d'oxydoréduction et uniquement dans ce cas, on peut écrire la demi-équation du couple dont le réducteur est mis en jeu dans le sens non conventionnel.

1. écrire les 2 ½ équations :
 couple 1 : $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 couple 2 : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$
2. « additionner » les 2 ½ équations :
 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}$

Si le nombre d'e- demandés par l'oxydant n'est pas le même que celui proposé par le réducteur, il faut adapter les nombres stœchiométriques pour vérifier les lois de conservation des éléments et des charges

exemple : Fe^{3+} réagit avec I^- (couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}(\text{s})$ et I_2 / I^-)



Écrire les équations d'oxydo-réduction faisant intervenir les couples suivants :

- Couples (1) et (5)
- Couples (3) et (6)
- Couples (4) et (7)
- Couples (2) et (5)

II. Fonctionnement d'une pile

10 et 11 p.339 ; 15 p.340 (résolu) ; 18 p.341 et 21 p.342

A. Qu'est-ce qu'une pile ?

Une pile **convertit l'énergie chimique en énergie électrique** via une réaction d'oxydoréduction. Elle est constituée de **2 compartiments liés entre eux par un séparateur** permettant le **transport des ions** : l'un constitue le **pôle +** (appelé **cathode**) de la pile, l'autre le **pôle -** (appelé **anode**).

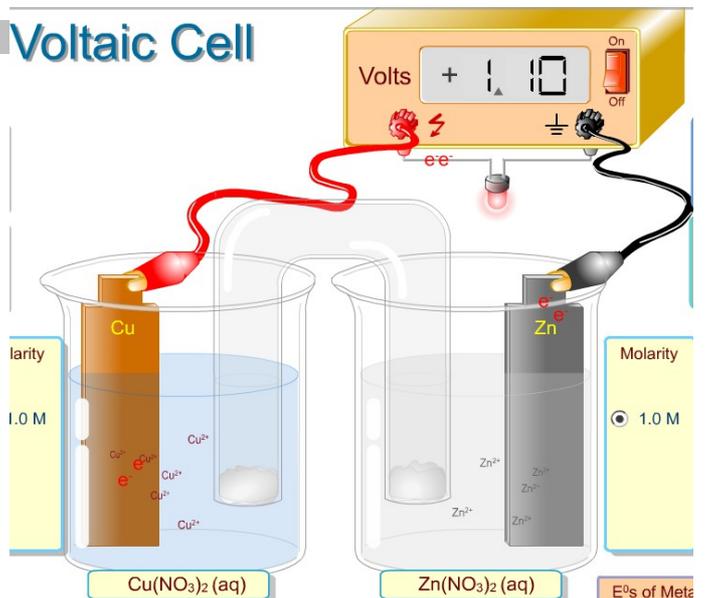
B. La pile Daniell

TP19-1 : pile et réaction d'oxydoréduction

En **1836**, **John Frederic Daniell**, chimiste et physicien **britannique**, met au point une pile à deux compartiments. Elle fut **utilisée pendant plusieurs décennies** mais n'est plus utilisée de nos jours car l'**électrolyte** qu'elle contient est **liquide**.

La pile est constituée de **2 demi-piles** formées d'une **électrode métallique** et de la **solution contenant l'ion métallique correspondant**.

- **polarité de la pile** : le **voltmètre** indique que l'électrode **Cu** constitue le **pôle positif**.
- On peut alors **tracer le sens conventionnel du courant** (sort du pôle + de la pile) et le **sens de circulation des électrons** (sens inverse au sens conventionnel du courant).



- Des **électrons arrivent** au niveau de la **cathode** : demi-pile Cu^{2+}/Cu : l'équation de la **réaction** qui a lieu à la **cathode** est donc : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$: il s'agit d'une **réduction** (gain d'électrons).
- Des **électrons partent** de l'**anode** : demi-pile Zn^{2+}/Zn : l'équation de la **réaction** qui a lieu à l'**anode** est donc : $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$: il s'agit d'une **oxydation** (perte d'électrons).
- À la **cathode**, la solution de nitrate de cuivre s'**appauvrit en ions cuivre** : pour **préserver la neutralité** de la solution, des **ions positifs K^+** se déplacent **du pont salin vers la solution** de nitrate de cuivre.
- À l'anode, la solution de nitrate de zinc s'**enrichit en ions zinc** : pour **préserver la neutralité** de la solution, des **ions négatifs Cl^-** se déplacent **du pont salin vers la solution** de nitrate de zinc.
- Dans les **électrodes et les fils** (= les métaux), les **porteurs de charge** sont les **électrons**. Dans les **solutions**, les **porteurs de charge** sont les **ions**.

C. Autres types de piles et accumulateurs

👉 Activité : Piles et accumulateurs (Hachette)

Correction :

1. Le mot « **sel** » désigne couramment le chlorure de sodium, mais, en chimie, un sel est plus généralement un **solide ionique**. On obtient notamment des sels en faisant réagir un acide, tel que l'acide chlorhydrique HCl , et une base, telle que l'ammoniac NH_3 : $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
Le chlorure d'ammonium alors obtenu, NH_4Cl , est un solide ionique constitué d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions chlorure Cl^- . D'où l'appellation de **pile saline** pour la pile dont l'**électrolyte est constitué de solution gélifiée de chlorure d'ammonium**.
Un **alcalin** est un élément appartenant à la **première colonne** de la classification périodique **autre que l'hydrogène** ; c'est le cas du **lithium Li, du sodium Na, du potassium K**. Les corps simples correspondant à ces éléments sont des métaux qui réagissent violemment avec l'eau pour donner des **solutions basiques**, respectivement d'hydroxyde de lithium, d'hydroxyde de sodium ou soude, d'hydroxyde de potassium ou potasse. Ces solutions basiques sont souvent appelées, de ce fait, **solutions alcalines**. D'où l'appellation de **pile alcaline** pour la pile dont l'électrolyte est constitué d'hydroxyde de potassium.
2. L'**électrolyte de la pile saline** est constitué de **solution gélifiée de chlorure d'ammonium** et celui de la **pile alcaline** est constitué de **solution gélifiée d'hydroxyde de potassium**.
3. Piles salines et alcalines ont la **même force électromotrice, 1,5 V**, la **même énergie massique, 100 W.h.kg^{-1}** , mais des **énergies volumiques différentes** : $0,18 \text{ W.h.cm}^{-3}$ pour les piles salines et $0,24 \text{ W.h.cm}^{-3}$ pour les **piles alcalines** au dioxyde de manganèse. Ces piles peuvent être utilisées dans les **lampes de poches, les radios, horloges, télécommandes, les appareils photos, les consoles de jeux portables**. Les **piles salines** ont un **bon rapport qualité/prix** et doivent être privilégiées pour les **appareils à usage fréquent et consommant peu d'électricité**. Les **piles alcalines** ont une **durée de stockage plus longue**, une possibilité de débit prolongée et une capacité plus importante que les piles salines ; leur emploi sera donc privilégié pour les **applications plus pointues et/ou plus ponctuelles** telles que les appareils photos, etc. Cependant, l'**emploi des accumulateurs**, dont ceux à base de lithium, bien plus performants, **tend à se généraliser**.
4. Ces piles contiennent des **métaux lourds polluants** tels que le **zinc, le manganèse**, etc. qui doivent être récupérés pour **éviter toute pollution** et **valorisés** pour **économiser les ressources naturelles**. L'acier qu'elles contiennent peut être également récupéré.
 - a) La **navette spatiale** utilise le **dioxygène et le dihydrogène** comme réactifs.
 - b) Le **dihydrogène est le combustible de ces piles**. Il est obtenu par **électrolyse de solutions aqueuses ioniques** ou par **reformage d'hydrocarbures**. L'**électrolyse consomme beaucoup d'énergie électrique** et le **reformage des hydrocarbures libère du dioxyde de carbone, gaz à effet de serre** : la **production de dihydrogène n'est pas écologique** et, par extension, les **piles à combustible fonctionnant au dihydrogène ne sont pas écologiques**.

5. **Alimenter les voitures** avec des **piles à combustibles** permet de faire fonctionner ces véhicules avec une **autre source** d'énergie que les **combustibles fossiles** et de **limiter la pollution** due à ces véhicules. Les principaux problèmes rencontrés sont l'**optimisation de la réaction de fonctionnement** par la mise au point de **catalyseurs toujours plus performants** et le **stockage du combustible** lorsque ce dernier est constitué par le dihydrogène, substance gazeuse à température et pression ordinaires.
6. Les **appareils électroniques**, tels qu'ordinateurs portables, téléphones portables, appareils photos numériques, caméras, baladeurs, consoles de jeux vidéo portables, etc. **fonctionnent avec des accumulateurs**. Les **voitures actuelles** fonctionnent aussi avec des **batteries** qui sont constituées d'**associations d'accumulateurs**.
7. Une **pile rechargeable** est en fait un **accumulateur**.
8. Le **cadmium** est actuellement **interdit dans les accumulateurs** car il est **très toxique** sous toutes ses formes (pictogrammes ) et ne présente aucune fonction connue dans le corps humain.
 - a) Un élément d'une batterie d'accumulateurs **au plomb** a pour force électromotrice **2 V**, pour **énergie massique 35 W.h.kg⁻¹** et pour **énergie volumique 80 W.h.dm⁻³**.
 - b) **Nickel-cadmium (Ni-Cd)** : 1,3 V, 55 W.h.kg⁻¹, 100 W.h.dm⁻³
Nickel-zinc (Ni-Zn) : 1,65 V, 80 W.h.kg⁻¹, 140 W.h.dm⁻³
Nickel Métal Hydrure (NiMH) : 1,2 V, 80 W.h.kg⁻¹, 300 W.h.dm⁻³
Lithium - ion polymère : 3,7 V, 200 W.h.kg⁻¹, 400 W.h.dm⁻³
Lithium - chlorure de thionyle : 3,5 V, 290 W.h.kg⁻¹, 670 W.h.dm⁻³
Lithium - pentaoxyde de divanadium : 3,4 V, 260 W.h.kg⁻¹, 660 W.h.dm⁻³
Lithium - air : 3,4 V, 2 400 W.h.kg⁻¹
 - c) Les **accumulateurs au plomb** sont **trop lourds** et **pas assez performants** pour pouvoir être utilisés dans les véhicules électriques.
 - d) Ces différents accumulateurs **doivent être recyclés**, car ils contiennent des **métaux lourds (plomb, nickel, zinc, vanadium, etc.)**, des **métaux tels que le lithium** qui doivent être **manipulés avec précaution** et **maintenus à l'écart de l'eau**.

À retenir :

- Les **piles salines et alcalines** ont une **durée d'utilisation limitée**. Elles doivent être **recyclées**. Dans une **pile saline**, l'électrolyte est **gélifié et constitué d'ions** ; dans une **pile alcaline**, l'électrolyte est une **solution gélifiée très basique**.
- Les **piles à combustible** sont alimentée **continûment en réactifs**. Les **produits sont éliminés en continu** de la PAC. Leur durée d'utilisation peut donc être illimitée.
- Les **accumulateurs ou piles rechargeables** peuvent être **rechargés électriquement** pour **reformer les réactifs**. Leur **nombre de recharges étant limités**, ils doivent être **recyclés**.

Histoire des sciences : l'origine de la pile <http://sciencescollege3eme.blogspot.fr/2008/12/histoire-de-pile.html>

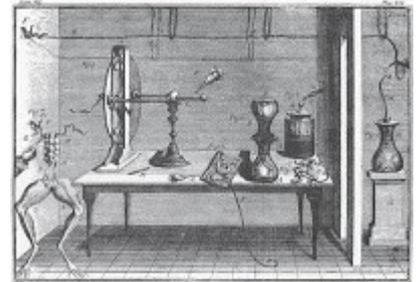
A la fin du XVIII^e siècle, les phénomènes électriques sont déjà bien connus, mais mal compris. On sait faire des étincelles électriques, mais l'électricité ne donne lieu à aucune utilisation dans la vie de tous les jours.

C'est grâce aux travaux et à la rivalité de deux scientifiques italiens, Luigi Galvani et Alessandro Volta, que l'électricité va être domestiquée.

L'expérience de Galvani.



En 1786, l'anatomiste Galvani dissèque une grenouille suspendue à un crochet en cuivre. Il constate qu'au contact de son scalpel en acier, les muscles se contractent. Une contraction se produit aussi lorsque les muscles sont soumis à une décharge électrique. Ce phénomène de contraction, en l'absence de source d'électricité, amène Galvani à la conclusion que la



grenouille est à l'origine de l'électricité.

L'analyse de Volta.



Son compatriote Alessandro Volta s'oppose à cette thèse : pour lui, la grenouille n'est pas à l'origine de la décharge électrique, mais la

Il s'ensuit une controverse qui prend fin en 1800. Dans son laboratoire, Volta superpose des disques constitués d'une rondelle de cuivre, d'une rondelle de carton imbibée de saumure (eau saturée en sel) et d'une rondelle de zinc. Il réalise ainsi un empilement d'une soixantaine de disques qu'il va ainsi nommer "*pile*". Lorsqu'il

Il montre ainsi que l'électricité n'est pas d'origine animale. Mais Galvani était mort, dans l'ignorance, deux ans auparavant.



Il touche simultanément la rondelle supérieure et la rondelle inférieure de son empilement, il reçoit alors une décharge électrique : la première pile est née.

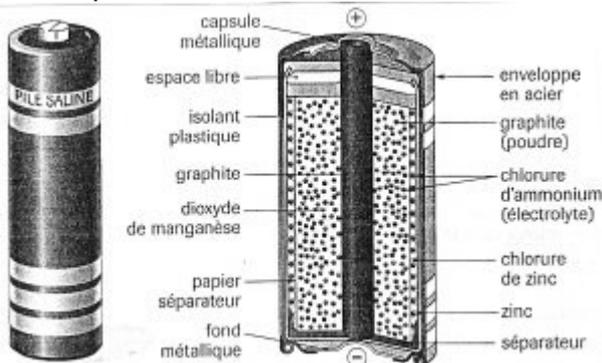
Ci-contre une vidéo du CNRS sur la controverse entre Galvani et Volta.

Différentes piles pour différents usages

Les appareils portatifs (réveils, montres, appareils photo, lecteurs MP3 ...) sont alimentés par des piles. Chaque pile est conçue pour un usage particulier.

La pile saline (pile Leclanché)

C'est la plus ancienne et la moins chère des piles, mais aussi la moins performante.



Les réactifs, consommés et libérant de l'énergie lors de son fonctionnement, sont le dioxyde de manganèse et le métal zinc. Cette pile contient aussi du chlorure d'ammonium qualifié de "sel", d'où le nom donné à ce type de pile.

Cette pile délivre un tension de 1,5V. On

l'utilise pour des applications peu exigeantes (réveils, jouets ...), car sa durée de vie est relativement courte.

La pile alcaline

Cette pile, pratiquement de même constitution qu'une pile saline, contient en plus de l'hydroxyde de potassium. Le potassium est un métal de la famille des alcalins, d'où le nom donné à ce type de pile.

Cette pile délivre également une tension de 1,5V. Elle peut fournir des courants plus importants que la pile saline et pendant plus longtemps. Ainsi, convient-elle à des usages plus exigeants : appareils photo, lecteurs MP3...

Une pile alcaline est en moyenne deux fois plus chère qu'une pile saline.



La pile au lithium



Cette pile délivre, à volume égal, beaucoup plus d'énergie électrique que les précédentes, mais elle est encore plus chère.

Les réactifs sont le métal lithium (remplaçant le zinc) et divers oxydes métalliques. Selon l'oxyde utilisé, la tension aux bornes est différente (de 1,2V à 3,5V).

On l'utilise dans les calculatrice plates et pour les autres usages de longue durée à faible intensité tels que les montres, les instruments cardiaques...

Les piles face à leur recyclage

Chaque année, en France, près de 29 000 tonnes de piles, soit près d'un milliards d'unités, sont utilisées. Si on ajoute les accumulateurs, ce sont des milliers de tonnes de métaux lourds comme le zinc, le manganèse, le cadmium, le nickel, le plomb et le mercure dont il faut éviter la dissémination dans l'environnement, car ils présentent des dangers pour la santé.

En s'accumulant dans les organismes vivants, animaux ou végétaux, ils peuvent provoquer des intoxications et des maladies graves ; il faut donc éviter la contamination des sols et des nappes phréatiques. Pour cela, une seule réponse : la récupération et le recyclage.

Depuis 1999, il est interdit de jeter les piles avec le reste des ordures. Cependant, trop de personnes l'ignorent et les bacs de collecte spécifiques ne sont pas toujours facilement accessibles. Le résultat est qu'en France, on collecte à peine 31% des piles consommées, dans lesquelles 45% des métaux présents ne sont pas recyclés à cause de difficultés techniques.

Effectuons un geste citoyen pour récupérer les piles usagées, en appliquant le slogan :



"Pile(s) dans la bonne boîte".

