

Piles et accumulateurs, oxydoréduction

17.1 Piles et accumulateurs

Une pile ou un accumulateur sont des générateurs d'électricité qui utilisent une réaction d'oxydoréduction entre deux couples oxydoréducteurs. Cette réaction consiste en un échange d'électrons, que l'on va faire passer à travers un circuit électrique. Dans une pile on trouvera donc deux électrodes qui permettent de faire sortir puis entrer les électrons à travers un circuit. Dans la pile, on trouvera des réactifs séparés par un électrolyte, un milieu conducteur contenant des ions. Une pile fonctionne jusqu'à épuisement des réactifs. Ensuite, elle est inutilisable, la réaction étant irréversible. Un accumulateur peut être rechargé un nombre de fois limité car la réaction est réversible.

17.2 Fonctionnement d'une pile

Dans une pile, on a deux couples oxydoréducteurs. Le premier va fournir des électrons traversants le circuit électrique qui seront utilisés par le deuxième couple oxydoréducteur. Un pont salin sépare les deux réactifs permettant une circulation des charges électriques dans le circuit (figure 17.1).

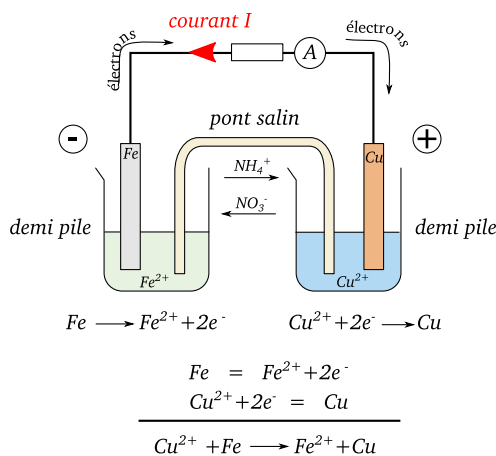


Figure 17.1 – Principe d'une pile Fer/cuivre

17.3 Couple oxydant/réducteur

Un *réducteur* est une espèce chimique capable de libérer un ou plusieurs électrons. Un *oxydant* est une espèce chimique capable de capturer un ou plusieurs électrons. Un *couple oxydant/réducteur* est formé par deux espèces chimiques qui sont reliées par une demi équation d'oxydoréduction (figure 17.2).

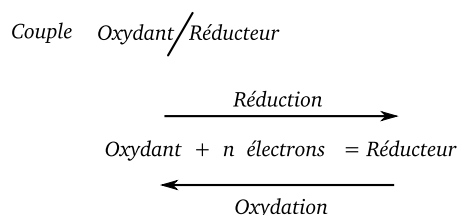


Figure 17.2 – Couple oxydoréducteur et demi réaction associée

Exemples de couples oxydoréducteurs On indique le couple Ox/Red et la demi équation associée. On utilise le signe = à la place du signe → pour écrire la demi équation (table 17.2).

17.4 Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction met en présence deux couples Ox/Red et un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple. Pour équilibrer une telle réaction d'oxydoréduction, il est essentiel de bien retenir qu'il s'agit d'un transfert d'électrons. Ce transfert d'électron peut avoir lieu dans le mélange réactionnel, ou via un circuit électrique (cas des piles et les accumulateurs).

- Les étapes à suivre sont les suivantes
- écrire les demi équations de chaque couple Ox/Red et équilibrer ces demi équations

Couple Ox/Red	Demi équation Redox
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$
H_3O^+/H_2	$H_3O^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2 + H_2O$
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$
CH_3CHO/CH_3CH_2OH	$CH_3CHO + 2H^+ + 2e^- = CH_3CH_2OH$
etc ...	etc ...

Table 17.1 – Quelques couples Ox/red

- écrire ces demi équations de manière à avoir tous les réactifs à gauche
- si nécessaire, multiplier les demi équations par des coefficients de manière à ce que tous les électrons d'une demi équation puissent être transférés à l'autre demi équation
- sommer ces deux demi équations pour obtenir l'équation bilan de la réaction

17.5 Exercices

Ex.8 p.298	Ex.9 p.298	Ex.10 p.298
Ex.11 p.298	Ex.12 p.299	Ex.13 p.299
Ex.15 p.298	Ex.18 p.300	Ex.20 p.300
Ex.24 p.301	Ex.25 p.301	Ex.26 p.302

17.6 Corrections

Exemple On fait réagir deux couples oxydoréducteurs Cu^{2+}/Cu et Al^{3+}/Al . Les réactifs sont Al et Cu^{2+} .

- On équilibre des demi équations Ox/Red
 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$
 $Al^{3+} + 3e^- = Al$
- On place les réactifs à gauche
 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$
 $Al = Al^{3+} + 3e^-$
- On multiplie de manière à échanger le même nombre d'électrons (ici 6 électrons)
 $(Cu^{2+} + 2e^- = Cu) \times 3$
 $(Al = Al^{3+} + 3e^-) \times 2$
- On fait le bilan
 $3Cu^{2+} + 2Al \longrightarrow 3Cu + 2Al^{3+}$

Remarque Pour équilibrer certaines demi équation redox, il faut faire intervenir des ions H^+ , c'est à dire qu'il faudra être en milieu acide. Vous avez un exemple dans le livre paragraphe 4.3 p.293. Voici un autre exemple : le couple MnO_4^-/Mn^{2+} .

- On écrit simplement le début de l'équation redox
 $MnO_4^- + e^- = Mn^{2+}$
- Comme il y a 4 atomes d'oxygène, on ajoute à droite 4 molécules d'eau H_2O
 $MnO_4^- + e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$
- On ajoute ensuite le nombre suffisant d'ions H^+ pour conserver l'élément hydrogène (ici 8)
 $MnO_4^- + 8H^+ + e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$
- Enfin, on ajoute le nombre nécessaire d'électrons pour avoir la conservation de la charge électrique
 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

Exercice 8 p.298 1. La cathode est l'électrode positive, ici, c'est une électrode de plomb recouverte d'un oxyde de plomb, le PbO_2 . L'anode, l'électrode négative d'où partent les électrons, est une électrode en plomb. 2. On peut ainsi augmenter la tension finale de la batterie : on a les tensions standards 6 V, 12 V et 24 V utilisées dans certains véhicules (moto, voitures et camions par exemple). 3. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique. 4. Le plomb est un « métal lourd » (comme le mercure par exemple) qui est toxique pour les organismes vivants. Chez l'Humain, il est responsable d'une maladie appelée « saturnisme » qui était assez répandue quand les canalisations d'eau potable étaient en plomb.

Exercice 9 p.298 1.a À l'extérieur de la pile, le courant passe de la borne + vers la borne - en traversant la résistance R (figure 17.3). 1.b Dans un

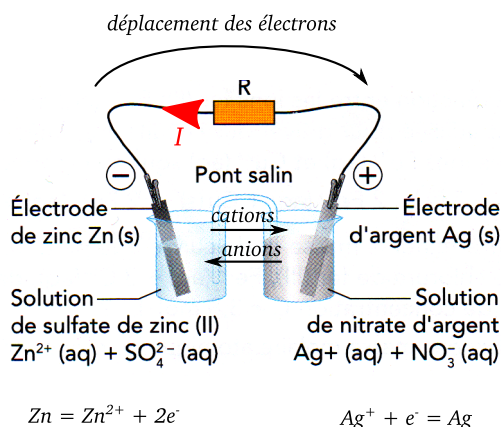


Figure 17.3 – Exercice 9 p.298

métal, les seuls porteurs de charge disponibles sont les électrons. Ils quittent la borne – de la pile et se déplacent vers la borne +. **2.a** Dans la pile, le courant positif arrivant à la borne – passe par le pont salin vers la borne +. **2.b** Les porteurs de charge sont les ions + et – de la solution et du pont salin. Les ions + vont de la borne – vers la borne + via le pont salin, les ions – prennent le chemin contraire. **3.** Cathode (+) : $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$, Anode (–) : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$.

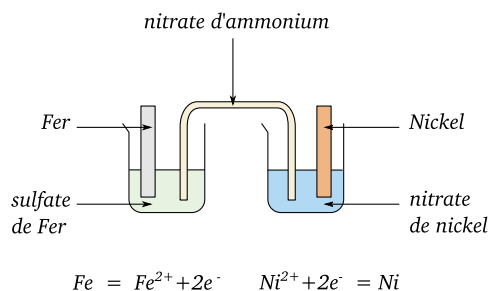


Figure 17.5 – Exercice 13 p.299

Exercice 10 p.298 Voir figure 17.4. **1.** On constate

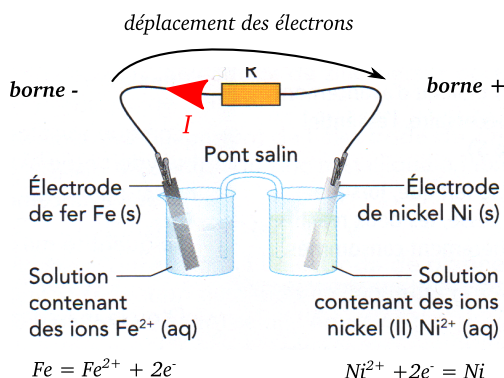


Figure 17.4 – Exercice 10 p.298

d'après les équations d'oxydoréduction, que les électrons apparaissent au niveau de l'électrode en fer et qu'ils sont utilisés par l'électrode en nickel pour réduire les ions Ni^{2+} . Donc les électrons sortent de la pile par la borne en fer et rentrent par la borne en nickel. **2.** Le sens conventionnel du courant décrit le sens des charges positives et est opposé au mouvement des charges négatives. Donc le courant I circule de la borne en Nickel vers la borne en fer. **3.** La borne positive est la borne en nickel.

Exercice 11 p.298

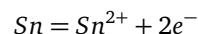
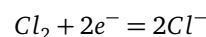
- a** $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$, couple Cr^{3+}/Cr
b $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$, couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$
c $\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$, couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

Exercice 12 p.299 **1.** Au départ on a l'atome Mg , à la fin, il devient Mg^{2+} , il a perdu deux électrons : $\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e^-$. Il a été oxydé car il a perdu des électrons. **2.** On a la réaction $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ l'hydrogène H^+ a été réduit. **3.** L'oxydant H^+ réagit avec le réducteur Mg pour échanger des électrons. **4.** Mg^{2+}/Mg et H^+/H_2 .

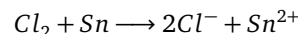
Exercice 13 p.299 **1.** Ni^{2+}/Ni et Fe^{2+}/Fe . **2.** Voir figure 17.5.

Exercice 15 p.298 **1.** $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$, $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$, $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$.

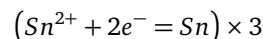
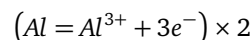
2.a



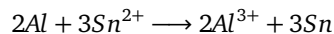
Donc après échange de deux électrons :



2.b



Donc après échange de 6 électrons, on a :



3. $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e^-$ et $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$. On constate que Cl^- et Al sont des réducteurs, ils ne peuvent pas capturer d'électrons. Donc la réaction d'échange d'électrons entre Al et Cl^- est impossible.

Exercice 18 p.300 **1.** Cu^{2+}/Cu car $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$. Pb^{2+}/Pb car $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$. **2.** La borne positive est la cathode, c-à-d l'électrode où se fait la réduction (capture d'électrons). Donc l'électrode en cuivre est la borne positive. **3.a** Calcul des quantités initiales de matière présentes

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = C \times V = 0.50 \times 50.0 \times 10^{-3} = 0.025 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Pb}^{2+}} = C \times V = 0.50 \times 50.0 \times 10^{-3} = 0.025 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_1}{M(\text{Cu})} = \frac{4.2}{63.5} = 0.066 \text{ mol}$$

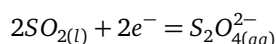
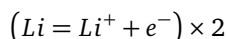
$$n_{\text{Pb}} = \frac{m_2}{M(\text{Pb})} = \frac{9.7}{207.2} = 0.047 \text{ mol}$$

Tableau d'avancement Voir table 17.2. L'avancement maximum est $x = 0.025 \text{ mol}$, quand tous les ions Cu^{2+} ont réagi. **3.b** Normalement non, car la réaction d'oxydoréduction s'est arrêtée suite à la disparition d'un des réactifs.

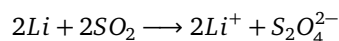
État du système	Avancement x (en mol)	$Cu^{2+} + Pb \rightarrow Cu + Pb^{2+}$			
Début	$x = 0$	0.025	0.047	0.066	0.025
Pendant	x	$0.025 - x$	$0.047 - x$	$0.066 + x$	$0.025 + x$
Fin	$x_{max} = 0.025$	0.0	0.022	0.091	0.050

Table 17.2 – Question 3.a, exercice 18 p.300

Exercice 20 p.300 1. $Li^+ + e^- = Li$ et $2SO_{2(l)} + 2e^- = S_2O_{4(aq)}^{2-}$. 2.a Le pôle négatif libère les électrons. Donc le lithium réagit pour donner Li^+ . On a donc l'équation de fonctionnement

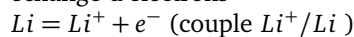


Après échange de deux électrons :



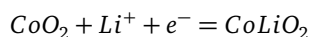
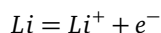
2.b L'anode libère des électrons, c'est l'électrode en Lithium, la borne -. La cathode capture les électrons du circuit, c'est la borne +.

3.a On peut écrire la réaction comme étant la somme de deux demi-équations rédox avec un échange d'électrons

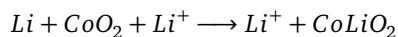


C'est donc bien une réaction d'oxydoréduction. 3.b En contact avec l'eau, il se forme rapidement un gaz (dihydrogène) : on a donc une montée en pression de l'intérieure de la pile, une augmentation de la température, et l'apparition d'un gaz explosif avec l' O_2 .

Exercice 24 p.301 1. Le lithium perd un électron, il est oxydé. 2. Les électrons perdus par le lithium quittent la batterie par cette électrode qui est donc négative, elle n'est donc pas le pôle positif. 3. On écrit les deux demi équation rédox



Il y a échange d'un électron et finalement



4. Dans le circuit extérieur, uniquement les électrons. Dans la batterie, les ions Li^+ . 5. C'est la quantité de lithium métal qui va limiter la réaction. 6.a On force la réaction à se produire en sens inverse, le sens des porteurs de charge est donc contraire. 6.b On relie la borne + de la batterie à la borne + du chargeur 6.b Transformation énergie électrique vers énergie chimique.

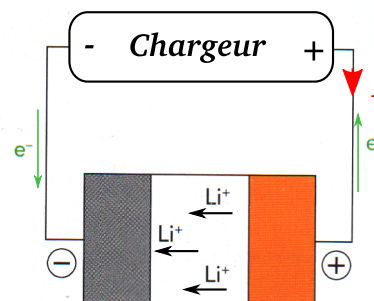
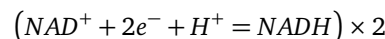
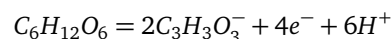


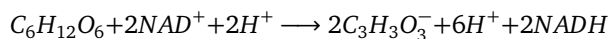
Figure 17.6 – Exercice 24 p.301

Exercice 25 p.301 1.a Les fruits, les pâtisseries, etc.

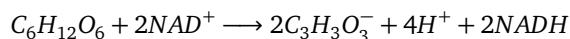
1.b On écrit les deux demi équations rédox :



Il y a un échange de 4 électrons :



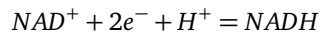
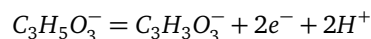
et finalement :



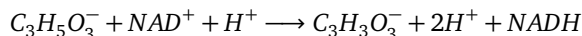
2.a Si la respiration se fait mal par rapport à la consommation d'oxygène nécessaire durant l'effort.

2.b Fermentation : c'est une réaction biochimique de conversion d'énergie chimique ; anaérobie : sans oxygène.

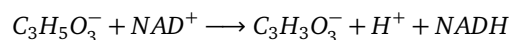
2.c On écrit les deux demi équations rédox :



Il y a un échange de 2 électrons

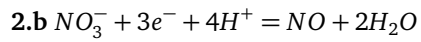


et finalement :

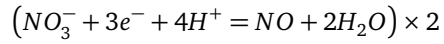
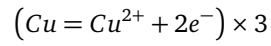


2.d Les ions pyruvates ont été réduit en ions lactate. Les ions lactates sont responsables des crampes qui surviennent lors de certains efforts. 3. Un muscle convertit l'énergie chimique en énergie mécanique.

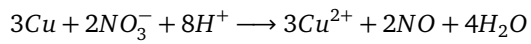
Exercice 26 p.302 1.a Apparition d'ions Cu^{2+} solvatés. 1.b Il est le réducteur du couple Cu^{2+}/Cu car $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$. 2.a Ils réagissent avec un réducteur, ce sont donc des oxydants qui vont capturer des électrons.



3. On écrit les deux demi équations



On échange 6 électrons :



4. Il faut la présence des ions H^+ .

