

Chapitre N°4 : Réactions d'oxydoréduction et énergie chimique

Les piles et les accumulateurs sont des convertisseurs électrochimiques qui permettent de transformer l'énergie chimique en énergie électrique. Ils se révèlent alors intéressants pour le stockage d'énergie.

1/ Rappels : réactions d'oxydoréduction

a/ Couple rédox

Un est une espèce chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons.

Un est espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

A tout oxydant est associé un réducteur au sein d'un couple rédox noté

Exemple : $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$, $Cu^{2+}_{(aq)}$ est l'oxydant et $Cu_{(s)}$ est le réducteur.

b/ Demi-équation rédox

La demi-équation électronique correspond à l'écriture symbolique de l'échange électronique entre les deux espèces d'un couple rédox :

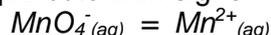
.....

Lorsqu'il y a passage de l'oxydant au réducteur, il y a Lorsqu'il y a passage du réducteur à l'oxydant, il y a

Exemple : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Cu_{(s)}$

Méthode pour trouver les demi-équations rédox avec l'exemple du couple : $MnO_4^-_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

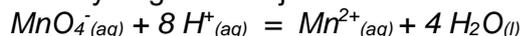
- Mettre l'oxydant et le réducteur de chaque côté d'un signe =.



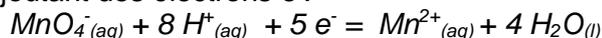
- Equilibrer (si nécessaire) les éléments chimiques autres que O et H.
- Equilibrer (si nécessaire) l'élément Oxygène en ajoutant des molécules d'eau H_2O .



- Equilibrer (si nécessaire) l'élément Hydrogène en ajoutant des molécules d'eau H^+ .



- Equilibrer les charges en ajoutant des électrons e^- .

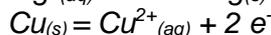
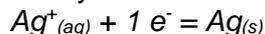


c/ Réaction d'oxydoréduction et son équation

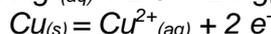
Une réaction d'oxydoréduction consiste en un transfert d'électrons entre un oxydant d'un couple oxydant réducteur et un réducteur d'un autre couple oxydant réducteur.

Méthode pour écrire une équation d'oxydoréduction avec l'exemple de la réaction entre les ions argent $Ag^+_{(aq)}$ et le cuivre solide $Cu_{(s)}$:

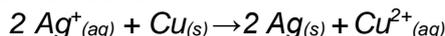
- Écrire les demi-équations des couples oxydant/réducteur ayant lieu ;



- Multiplier les demi-équations pour faire en sorte que le nombre d'électrons échangés dans les deux demi-équations soit le même ;



- Additionner membre à membre les deux demi-équations et simplifier les espèces qui seraient présentes de part et d'autre de la flèche.



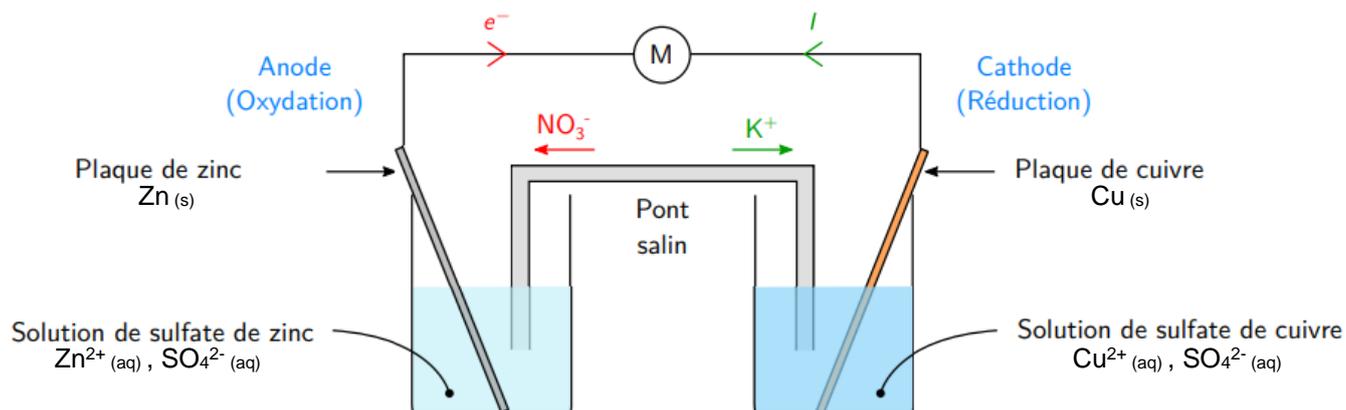
2/ Fonctionnement d'une pile

a/ Constitution d'une pile

Une pile est constituée de deux compartiments appelés qui sont reliées par l'intermédiaire d'un

Chaque demi-pile est formée d'une (solide conducteur) qui plonge dans une (ions en solution). Une demi-pile contient

Exemple de la pile Daniell :



b/ Processus mis en jeu dans une pile

❖ Réaction aux électrodes :

Chaque demi-pile est le siège d'une oxydation ou d'une réduction au niveau de son électrode.

L'électrode qui est le siège d'une réduction est appelée

L'électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée

Exemple : Dans le cas de la pile Daniell, la cathode est l'électrode de et l'anode est l'électrode de

❖ Réaction de fonctionnement de la pile :

La réaction de pile est le bilan de et de la

Exemple : Pour la pile Daniell, la réaction de fonctionnement est :

.....

❖ Mouvement des porteurs de charges :

Dans les parties métalliques de la pile, les porteurs de charge sont

Dans les solutions électrolytiques et dans le pont salin ce sont

❖ Rôle du pont salin :

.....

.....

.....

Exemple : Dans le cas de la pile Daniell, les ions potassium ($K^+_{(aq)}$) se déplacent vers l'électrode de
 et les ions nitrate ($NO_3^-_{(aq)}$) vont vers l'électrode de

3/ Fonctionnement d'un accumulateur

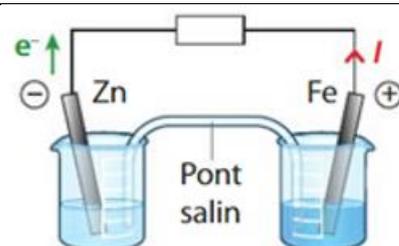
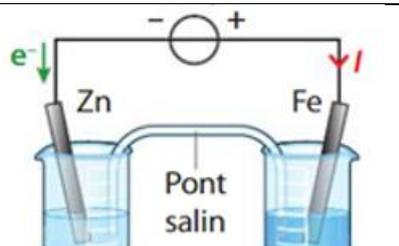
a/ Présentation

Un accumulateur (maladroitement appelé « pile rechargeable ») est un système électrochimique que l'on peut recharger.

Il comporte deux phases de fonctionnement :

- une phase de ou le système évolue dans le sens spontané.
- une phase de ou le système évolue de manière forcée. un générateur extérieur force les électrons à circuler dans le sens opposé afin de reformer les réactifs (et donc l'énergie chimique !)

Exemple :

DECHARGE	CHARGE
	
<p><i>Demi-équations aux électrodes :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Electrode de zinc : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$ (ANODE) - Electrode de fer : $Fe^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Fe_{(s)}$ (CATHODE) <p><i>Equation de fonctionnement :</i> $Fe^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Fe_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$</p> <p><i>Remarque : La phase de décharge se terminera lorsqu'il n'y aura plus d'ions fer (II) dans la demi-pile de droite.</i></p>	<p><i>Demi-équations aux électrodes :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Electrode de zinc : $Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = Zn_{(s)}$ (CATHODE) - Electrode de fer : $Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$ (ANODE) <p><i>Equation de fonctionnement :</i> $Fe_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)}$</p> <p><i>Remarque : La phase de charge se terminera lorsqu'il n'y aura plus d'ions zinc (II) dans la demi-pile de gauche.</i></p>

b/ Batterie

Une batterie est une

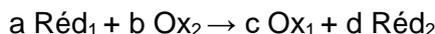
Exemple : 6 accumulateurs Li-ion 18650 (3.7 V et 4800 mAh) en série dans une batterie d'ordinateur portable



4/ Bilan de matière

a/ Pile (ou accumulateur) lors de la décharge

Considérons l'équation d'oxydoréduction lorsque la pile ou l'accumulateur se décharge :

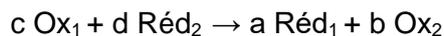


Lorsque le réactif limitant a disparu on a la relation :

On peut faire le lien avec les quantités de matière de produits formés et la quantité de matière d'électrons échangés. Si on note n le nombre d'électrons échangés entre le réducteur Red₁ et l'oxydant Ox₂, on a alors la relation suivante :

b/ Accumulateur lors de la charge

L'équation d'oxydoréduction lorsque l'accumulateur est en charge est dans le sens opposé que celle ayant lieu lors de la charge :



Les quantités de matière des produits formés et réactifs consommés sont :

5/ Grandeurs caractéristiques des piles, accumulateurs et batteries

a/ Capacité nominale

La capacité nominale Q (en A.h ou en C) est

Cette quantité d'électricité maximale d'une batterie ou d'une pile est directement liée au nombre d'électrons que peut produire la réaction d'oxydoréduction en sachant que la charge transportée par un électron vaut la charge élémentaire $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ (valeur absolue).

**Energizer Rechargeable
AA-2500 (HR6)**



Système chimique :	Nickel-Metal Hydride
Désignation :	IEC-HR6
Tension nominale :	1.2 Volts
Capacité nominale :	2500 mAh

Unités scientifiques :
Q en C, I en A et Δt en s

Unités pour les consommateurs :
Q en A.h, I en A et Δt en h

Conversion Ah en C :
 $1 \text{ A.h} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ h} = 1 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$

b/ Tension nominale

La tension nominale d'utilisation (en V) également appelée,
 il s'agit de

c/ Energie électrique E stockée

L'énergie électrique stockée s'exprime en W.h ou en J. On sait que $E = P \times \Delta t = U \times I \times \Delta t$ or $Q = I \times \Delta t$ donc :

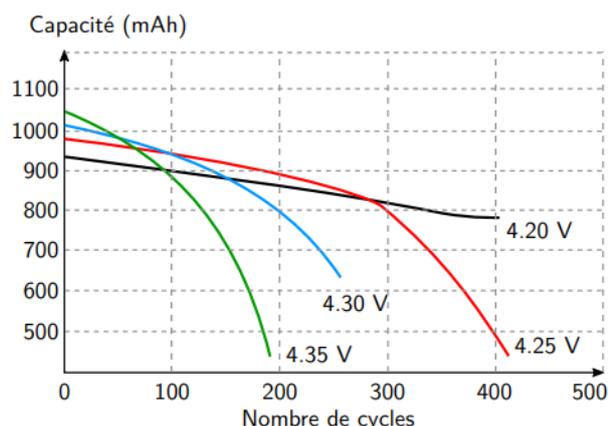
Unités scientifiques :
 E en J, U en V et Q en C

Unités pour les consommateurs :
 E en W.h, U en V et Q en A.h

Conversion W.h en J :
 $1 \text{ W.h} = 1\text{W} \times 1\text{h} = 1\text{W} \times 3600\text{s} = 3600 \text{ J}$

Pour les accumulateurs, les performances diminuent avec le nombre de cycle de décharge.

Exemple : Évolution de la capacité d'un accumulateur en fonction du nombre de cycles de charge/décharge pour différentes tensions de charge



JE DOIS SAVOIR :



- Identifier l'oxydant et le réducteur mis en jeu dans une pile ou un accumulateur à partir de la polarité de la pile ou des couples oxydant/réducteur utilisés.
- Exploiter les équations d'une réaction d'oxydoréduction pour réaliser un bilan de matière dans le cas d'une charge puis d'une décharge d'un accumulateur.
- Exploiter les équations d'une réaction d'oxydoréduction pour réaliser un bilan de matière dans le cas d'une pile à combustible.
- Distinguer une pile d'un accumulateur.
- Calculer l'énergie totale stockée dans une batterie d'accumulateurs ou une pile à partir des caractéristiques tension et quantité d'électricité stockée.
- Exploiter les principales caractéristiques des piles ou accumulateurs (tension à vide, capacité, énergies massique et volumique, nombre de cycles de charge et décharge) pour les utiliser dans des applications spécifiques.