

## Sources d'énergie chimique et utilisations

L'énergie chimique est contenue dans les espèces chimiques qui sont donc des ..... d'énergie. Les réservoirs exploités par l'homme d'énergie chimique sont soit d'origine naturelle (.....), soit inventés et produits par l'homme (.....)

D'où vient l'énergie chimique ? C'est une énergie microscopique qui tient son origine dans l'existence des électrons de valence (liaisons) :  
 - pour rompre une liaison, il faut ..... à une espèce chimique : le système chimique doit donc ..... de l'énergie

- inversement, la création d'une liaison ..... : le système chimique, cette fois-ci, .....

Lors d'une réaction chimique, il y a à la fois rupture et création de liaisons. Dans le bilan global, si le système chimique perd de l'énergie chimique, cette perte ne correspond pas à de l'énergie....., ceci à cause du principe de ..... mais elle correspond à de l'énergie qui peut être transmise à l'..... la réaction est dite ..... et au contraire, si le système chimique gagne de l'énergie chimique, celle-ci provient de l'extérieur du système et la réaction est dite .....

Exemples de réactions exoénergétiques vues dans ce chapitre :

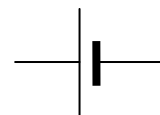
- les réactions d'oxydoréduction utilisées dans les piles et accumulateurs qui fournissent de l'énergie .....
- les réactions de combustion qui fournissent de l'énergie ..... (réactions .....)

### I Réactions d'oxydoréduction et énergie électrochimique

#### 1) Piles électrochimiques

##### a) Propriétés physiques des piles

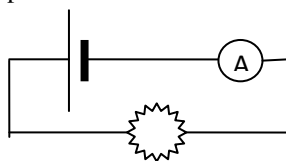
Une pile est un générateur qui permet d'obtenir de l'énergie ..... à partir d'énergie .....



Une pile est représentée de la façon suivante (positionner le pôle positif + et le pôle négatif -) :

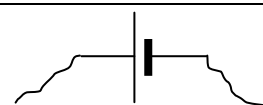
*Courant débité* : en branchant aux bornes de la pile un récepteur (comme une lampe ou un conducteur ohmique), un courant apparait. On dit que la pile débite. Un courant  $I > 0$  sort par .....

Indiquer le sens du courant positif sur le schéma suivant puis celui des électrons :



*Force électromotrice* : la différence de potentiel  $V^+ - V^-$  calculée aux bornes de la pile, quand celle-ci ne débite pas, est une tension et s'appelle la force électromotrice de la pile (fem). C'est une caractéristique de la pile. Sa valeur *toujours positive* est quasi-constante tout au long de la vie de la pile (sauf en fin de vie où elle décroît rapidement).

Comment mesurer la force électromotrice d'une pile (compléter le schéma) ?



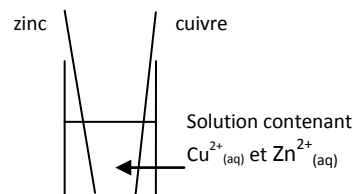
##### b) Comment obtenir une pile au laboratoire ?

###### i) Deux couples en présence avec transfert direct ?

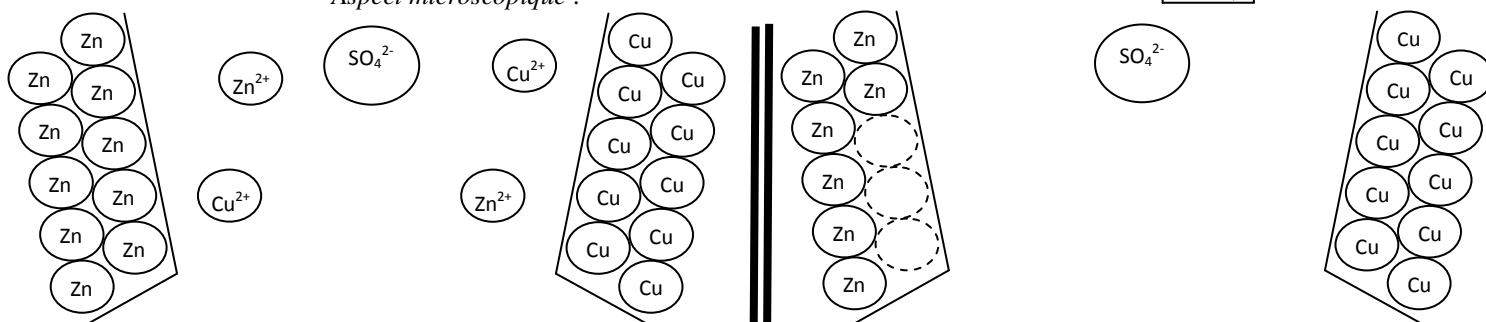
On a mélangé dans un même béccher les quatre espèces appartenant aux couples  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$  et  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ . On observe .....

.....

*Aspect macroscopique :*



*Aspect microscopique :*



Au début de l'expérience

à la fin de l'expérience

Pourquoi est-ce une bonne idée d'utiliser des espèces pouvant intervenir dans une équation d'oxydoréduction pour tenter d'obtenir une pile ? .....

Dans une lettre écrite en mars 1800, Volta explique comment il a fabriqué la première pile alors dénommée « organe électrique artificiel » :

« Je me fournis de quelques douzaines de petites plaques rondes ou disques de cuivre, de laiton, ou mieux d'argent, d'un pouce de diamètre (...), et d'un nombre égal de plaques de zinc. (...) Je prépare, en outre, un nombre assez grand de rondelles de carton, de peaux ou de quelque autre matière spongieuse capable d'imbibé ou de retenir beaucoup d'eau ou de l'humeur dont il faudra pour le succès des expériences qu'elles soient bien trempées. Ces (...) disques mouillés, je les fais un peu plus petits que les disques ou plateaux métalliques, afin qu'interposés à eux de la manière que je dirai bientôt ils n'en débordent pas.(...).

Je pose donc horizontalement sur une table ou base quelconque, un des plateaux métalliques, par exemple un d'argent, et sur ce premier j'en adapte un de zinc ; sur ce second je couche un des disques mouillés, puis un autre plateau d'argent, suivi immédiatement d'un autre de zinc, auquel je fais succéder encore un disque mouillé. Je continue ainsi de la même façon, accouplant un plateau

d'argent avec un de zinc, et toujours dans le même sens, c'est-à-dire toujours l'argent dessous et le zinc dessus, ou vice versa, selon que j'ai commencé, et interposant à chacun de ces couples un disque mouillé : je continue, dis-je, à former de ces étages une colonne aussi haute qu'elle peut se soutenir sans s'écrouler.

Or, si elle parvient à contenir environ vingt de ces étages ou couples de métaux, elle sera déjà capable (...) de frapper les doigts avec lesquels on vient toucher ses deux extrémités (la tête et le pied d'une telle colonne), d'un ou de plusieurs petits coups, et plus ou moins fréquents suivant qu'on réitère ces contacts ; chacun desquels coups ressemble parfaitement à [une] légère commotion. »

Cette découverte permit à Volta de recevoir bien des honneurs : Napoléon fit construire une batterie de 600 piles pour l'École Polytechnique en 1813. Mais la pile Volta fut rapidement abandonnée car la tension à ses bornes chutait trop rapidement. Daniell et Leclanché entre autres mirent au point des piles plus performantes.

D'après R. Massain, *Physique et physiciens*, Magnard, 1939.

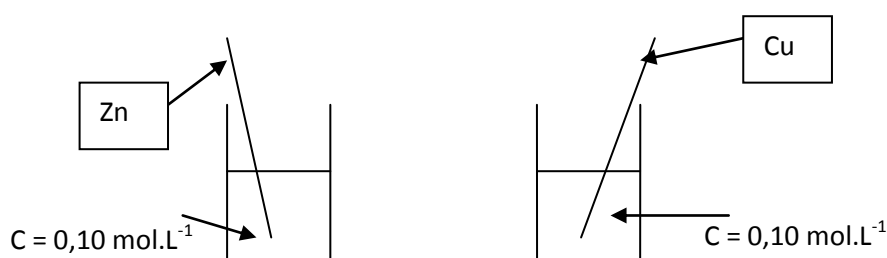
Lire le document ci-dessus. Quels sont les éléments utilisés par Volta en 1800 ?

Quelle différence majeure existe entre ces dispositifs et celui du i)

Avec réflexion et le matériel disponible (plaques métalliques (plomb, cuivre, zinc), fils, conducteur ohmique, multimètre, pont salin contenant un gel imbibé de nitrate de potassium ( $K^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$ ) à l'intérieur duquel les ions peuvent circuler ou bandelette imbibée de nitrate de potassium ( $K^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$ ) à l'intérieur duquel les ions peuvent circuler, solution de sulfate de cuivre(II) contenant des ions  $Cu^{2+}$ , solution de sulfate de zinc(II) contenant des ions  $Zn^{2+}$ , proposer un dispositif correspondant à une pile :

- en mettant en évidence un courant électrique (même faible) passant dans un circuit à trouver,
- en mesurant la fem de la pile ainsi constituée après avoir déterminé sa polarité (càd où se trouvent ses pôles + et -).

ii) Le transfert peut se faire indirectement via des fils si on ..... les deux couples



Un courant apparaît dans le circuit : un transfert d'électrons a lieu via le circuit. **On a donc créé une pile qui permet de transformer de l'énergie chimique en son sein, en énergie électrique du circuit.** Dans les conditions du TP, on observe un transfert réel d'électrons de l'élément ..... vers l'élément ..... (comme ce qu'il se passait quand les deux couples étaient rassemblés) :

L'élément zinc est ..... L'élément cuivre est .....

### c) Vocabulaire

- Une pile est composée de deux 1/2 piles. Chacune des 2 1/2 piles possède une qdm d'oxydant et de réducteur d'un .....

exemple 1/2 pile de gauche du dessin précédent : oxydant :

réducteur :

- La partie, dans chaque 1/2 pile qui permet la liaison au circuit extérieur s'appelle une électrode. Ici, l'électrode est ..... Mais l'électrode peut être inerte (graphite) lorsqu'elle n'est ni l'oxydant ni le réducteur (qui peuvent se trouver tous deux en solution ou dans un gel comme le couple  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ).
- Dans une pile, les deux 1/2 piles sont reliées par un pont salin (papier ou gel imbibé d'ions).
- Quand la pile fonctionne, les deux 1/2 piles sont reliées via un circuit extérieur grâce aux électrodes.
- L'électrode au sein de laquelle a lieu la **Réduction** s'appelle la cathode

Dans l'exemple du TP :

La réduction est ..... donc le sens réel (ou conventionnel) du courant est tel que le courant ..... de la cathode pour la pile : la cathode est donc le pôle ..... de la pile (refaire le raisonnement à chaque fois).

- L'électrode au sein de laquelle a lieu l'**Oxydation** s'appelle l'anode

Dans l'exemple du TP :

L'oxydation est ..... donc le sens réel (ou conventionnel) du courant est tel que le courant ..... l'anode pour la pile : l'anode est donc le pôle ..... de la pile (refaire le raisonnement à chaque fois).

### d) Porteurs de charge

- Dans le circuit extérieur et dans les électrodes, un courant circule grâce aux
- Dans les solutions et dans le pont salin, un courant circule grâce aux
- Les deux rôles du pont salin :

### e) Bilans micro et macroscopique : voir feuille manuscrite photocopiée

### f) Informations pouvant être fournies pour retrouver toutes les caractéristiques de la pile

## II Réactions de combustion

### 1) Espèces chimiques intervenant dans la combustion

#### a) Les réactifs

Le premier réactif d'une combustion s'appelle un ..... (qui peut s'enflammer). Les différents combustibles sont soit issus de réservoirs d'énergie non renouvelable dits fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel et leurs composés dérivés comme les hydrocarbures principalement dont des alcanes ou certains alcools) soit de la biomasse renouvelable (comme l'éthanol issu de l'exploitation de végétaux, appelé ainsi bioéthanol).

En allumant une bougie, celle-ci « brûle » grâce à la combustion progressive de la cire qui est de l'acide stéarique  $C_{18}H_{36}O_2$ . En l'enfermant dans un pot à confiture ..... Cela montre que la combustion nécessite un autre réactif pour l'entretenir appelé le ..... Le plus utilisé est le dioxygène gazeux. On peut également citer l'ozone ( $O_3$ ), des oxydes métalliques ou même l'eau pour certains combustibles comme l'aluminium pur qui s'enflamme dans l'eau.

#### b) Les produits

Mise en évidence, protocole (schéma ci-contre à compléter, voir TP)

Observation et conclusion :

L'eau de chaux ..... donc

.....

Les gouttes obtenues sur l'entonnoir rendent bleu le

sulfate de cuivre anhydre donc .....



Lors de la combustion complète, le combustible réagit avec le comburant ce qui conduit à la formation des produits

..... et .....

#### c) Equation d'une combustion complète

- on écrit les réactifs (..... et ..... généralement ..... si rien n'est précisé) à gauche de la flèche et les produits (..... et ..... ) à droite de la flèche

- on commence par la conservation de l'élément .....

- on continue par la conservation de l'élément .....

- puis par celle de l'élément ..... qui est toujours le dernier car .....

- on vérifie que les nb stoechiométriques sont bien ..... et qu'on ne peut pas les simplifier

- et bien sûr pour finir, on vérifie la .....

Donner ainsi la réaction de combustion du méthane, du butan-1-ol puis de l'octane dans l'air

#### d) Remarque : combustion incomplète

Lorsque l'apport en comburant (dioxygène en général) est insuffisant, on dit que la combustion est ..... et d'autres espèces chimiques autres que l'eau et le dioxyde de carbone peuvent se former : le carbone sous forme de fine poudre noire (cendres) et/ou le monoxyde de carbone CO(g), gaz incolore, inodore et hautement toxique voire mortel.

### 2) Aspect énergétique d'une combustion

La combustion est un mode de conversion d'énergie où ..... est transformée en ..... C'est Lavoisier qui fut le premier à entreprendre la mesure de l'énergie libérée par une combustion au XVIII<sup>e</sup> siècle. Une réaction de combustion est une réaction ..... car le système chimique ..... de l'énergie au milieu extérieur. **On appelle énergie molaire de combustion d'un combustible l'énergie libérée par unité de quantité de matière de combustible consommé : elle est notée ..... et s'exprime en ..... dans le SI.**

Ordres de grandeur des énergies molaires de quelques transformations :

Energie molaire de changement d'état	Energie molaire de combustion	Réactions nucléaires
	$10^3$ à $10^4$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$10^{11}$ à $10^{13}$ kJ.mol <sup>-1</sup>

Exemple : l'énergie molaire de combustion de l'éthanol  $E_{m,comb,éthanol}$  vaut  $1,24 \cdot 10^3$  kJ.mol<sup>-1</sup>

Signification :

Et si  $n_{combustible\ consommé} = 5$  mol d'éthanol avaient subi une combustion, quelle énergie libérée  $E_{lib}$  aurait-on obtenu ?

D'où le cadre suivant :

L'énergie thermique libérée  $E_{lib}$  par la combustion d'une quantité **consommée**  $n_{combust\ cons}$  de combustible est ainsi reliée à l'énergie molaire de combustion de ce combustible  $E_{m,combust}$  par

(savoir utiliser cette relation dans un autre sens par exemple pour calculer  $E_{m,comb}$  cf TP)

D'après le cadre précédent, l'énergie thermique libérée lors d'une combustion dépend ainsi de

- .....
- .....
- du caractère +/- total de la combustion.

Remarque : on rencontre aussi l'énergie massique de combustion d'une espèce : à quoi correspond-elle ? Et quelle unité peut-on rencontrer pour cette grandeur ?

### 3) Détermination expérimentale (TP)

#### Document 1 : l'acide stéarique

Les bougies sont principalement composées d'acide stéarique (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>), un acide gras naturellement présent dans de nombreux beurres et huiles végétaux (Karité, Cacao, Palme). Lorsqu'on allume une bougie munie d'une mèche, on assiste à la combustion de cette espèce chimique. Les bougies chauffe-plat sont des bons exemples de telles bougies.

#### Document 2 : données et rappels

$M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Le transfert thermique Q reçu par un échantillon de masse m d'une espèce chimique sans changement d'état lui permet de faire varier sa température de  $\Delta T$  avec  $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ . On donne la capacité massique de l'eau liquide :  $c_{eau\ liq} = 4,18 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ .

#### Document 3 : matériel et points imposés

Bougie chauffe-plat, allumettes, eau, éprouvette, canette reliée à une potence, cache en carton recouvert d'aluminium, support élévateur, sonde thermométrique, chronomètre, balances.

On utilisera un volume de 150 mL d'eau dans la canette et une durée de temps de combustion de la bougie de 12 mn.

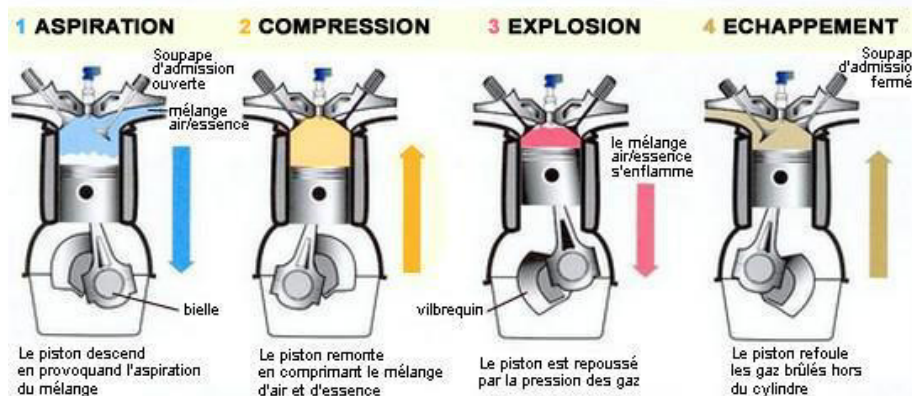
*Problème posé* : avec le matériel qui est à votre disposition, déterminer l'énergie molaire de combustion de l'acide stéarique (bougie chauffe-plat) puis la puissance générée par la combustion d'une bougie chauffe-plat.

- Mettre au point un protocole complet et concis permettant *au mieux* de répondre au problème. On ajoutera à ce protocole un schéma de chaîne énergétique simple permettant de le comprendre. Vous déterminerez notamment les grandeurs qu'il faudra mesurer, vous leur donnerez des noms et vous présenterez les calculs nécessaires pour trouver l'inconnue cherchée.
- Après validation du protocole par le professeur, passer à l'expérimentation. Attention à ne pas casser le petit opercule de la canette qui permet de la suspendre via la cordelette à la pince. Puis répondre au problème posé.
- La valeur théorique de l'énergie molaire de combustion est égale à  $10,8 \cdot 10^3$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Comparer et commenter scientifiquement en critiquant notamment et en validant ou non.

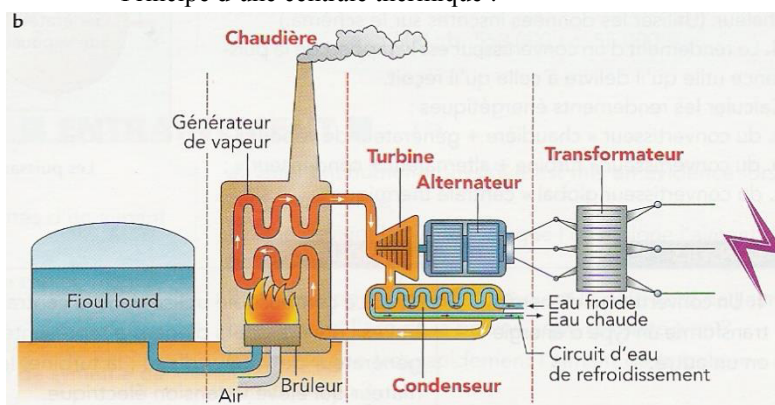
#### 4) Différentes utilisations (pour lecture)

	combustible	comburant	Energie chimique transformée, pour l'extérieur, en
Feu de cheminée	Cellulose du bois	Dioxygène de l'air	Energie thermique
Moteur de voiture	Alcanes (octane par exemple)	Dioxygène de l'air	Energie thermique elle-même transformée en énergie mécanique
Centrale thermique	Charbon, fioul, gaz	Dioxygène de l'air	Energie thermique elle-même transformée en énergie mécanique elle-même transformée en énergie électrique

Documents (pour lecture) : le moteur de voiture à quatre temps :



Principe d'une centrale thermique :



#### 5) Les impacts de la combustion

Par ses activités industrielles et domestiques, l'homme est la principale source de modifications du climat et de la pollution atmosphérique. C'est principalement l'extraction et l'usage des combustibles fossiles qui en sont responsables.

##### a) L'effet de serre

La combustion d'une espèce chimique produit du dioxyde de carbone qui est un gaz à effet de serre dont le rejet dans l'atmosphère participe au réchauffement climatique.

Application : détermination de la masse de dioxyde de carbone produite par une voiture (**explicitement au programme**).

##### Document 1 : publicité rencontrée actuellement

The advertisement shows a silver Peugeot car with the license plate 'AW 108 MU'. A callout box highlights the following specifications:

- à partir de
- 145g CO<sub>2</sub> / Km
- 6,3L / 100km

A larger callout box below shows the same specifications: 145g CO<sub>2</sub> / Km and 6,3L / 100km.

**Document 2 : nature de l'essence utilisée par le véhicule**

L'essence utilisée comme combustible dans cette voiture est considérée comme de l'octane et on indique que  $\rho_{\text{essence}} = 750 \text{ g.L}^{-1}$

*Problème posé*

La consommation indiquée sur la publicité a pu être vérifiée et est validée. Par un raisonnement théorique complet, déterminer, sur feuille séparée, si la publicité est mensongère concernant le rejet de  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

Coup de pouce : commencer par l'équation de combustion en jeu puis l'utiliser comme d'habitude...

**b) Les pluies acides**

Il arrive souvent que la combustion libère d'autres composés chimiques pouvant se dissoudre dans l'eau de l'atmosphère. Cela forme les pluies acides. Ces pluies peuvent dégrader les écosystèmes et les bâtiments.

**c) La biomasse**

L'utilisation de la biomasse comme combustible est un facteur de réduction de la pollution atmosphérique.

Ex : les biocarburants. Ce sont des carburants issus de la transformation de matières végétales. Leur fabrication permet de diminuer la consommation en dioxyde de carbone.

Explication : le végétal transforme le dioxyde de carbone en dioxygène lors de la photosynthèse. Il se trouve que la quantité de dioxyde de carbone consommée par le végétal correspond à la quantité de dioxyde de carbone libérée lors de la combustion du biocarburant, d'où une pollution limitée par l'utilisation des biocarburants. On dit que le bilan est de « zéro carbone ». Expliquer ces termes.

.....  
.....  
.....

Qu'en est-il de l'utilisation du charbon ou du pétrole ? Pourquoi ?

.....  
.....  
.....

L'utilisation de la biomasse présente tout de même certaines limites : cela nécessite l'emploi d'engrais et de tracteurs qui consomment beaucoup. De plus, l'industrie chimique qui en découle est un domaine qui pollue considérablement. D'après les estimations, en Malaisie, 87% de la déforestation a été provoquée par le développement des plantations de palmiers utilisés pour la biomasse entre 1985 et 2000.

## II Réactions d'oxydoréduction et énergie électrochimique

### A Une grande famille de réactions chimiques : les réactions d'oxydoréduction

#### 1) Expériences

##### a) Arbre de Diane

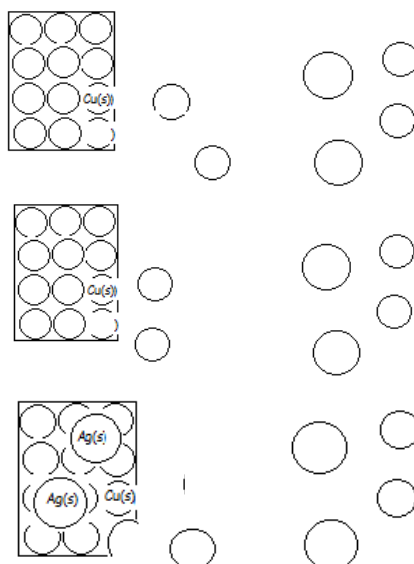
Verser environ 30 mL d'une solution de nitrate d'argent dans un erlenmeyer de 50 mL ou équivalent et y placer le bouchon en liège (ou tige en verre) sur lequel (laquelle) est attaché un tortillon de cuivre. Ou système équivalent

Rappel : les ions cuivre II  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  sont bleus.

#### Document 1 : au niveau macroscopique

Description du système initial	Constitution du système final
$n_i(\text{Ag}^+_{(\text{aq})})$ $n(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$ $n_i(\text{Cu}_{(\text{s})})$ solvant eau	$n_f(\text{Ag}_{(\text{s})})$ $n(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$ $n_f(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})})$ $n_f(\text{Ag}^+_{(\text{aq})})$ $n_f(\text{Cu}_{(\text{s})})$ solvant eau
T,P,V <sub>tot</sub> pour chaque phase	T,P,V <sub>tot</sub> pour chaque phase

#### Document 2 : au niveau microscopique



Que s'est-il passé pour le cuivre solide  $\text{Cu}_{(\text{s})}$  initial ?

Que se passe-t-il pour les ions  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  à votre avis ?

Equations symbolisant cet échange :

Compléter le schéma au niveau microscopique en faisant figurer ce qui est échangé entre les deux éléments.

##### b) Réaction des ions permanganate avec les ions fer II en milieu acide

Verser 10 ml de solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ ) à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un bécher de 50 mL et y ajouter goutte à goutte une solution acidifiée de sulfate de fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Agiter.

Qu'observe-t-on ?

Données supplémentaires : les ions  $\text{K}^+_{(\text{aq})}$  et  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  sont spectateurs ; le milieu devient moins acide, des ions  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  apparaissent (mise en évidence par la soude avec un précipité rouille)

Description du système initial	Description du système final

Que s'est-il passé pour les différents réactifs ?



## 2) Oxydant et réducteur

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capturer un ou plusieurs électrons** (on dit aussi gagner un ou plusieurs électrons). Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder un ou plusieurs électrons** (on dit aussi perdre un ou plusieurs électrons)

Réécrire les équations d'échange précédentes et identifier les oxydants et les réducteurs.

On donne l'équation suivante :  $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Qui est oxydant et qui est réducteur ?

## 3) Couple oxydant réducteur

Les équations précédemment décrites peuvent avoir lieu dans le sens de droite à gauche dans certains cas et dans le sens de gauche à droite dans d'autres cas.

Ce qu'il faut retenir : les deux espèces susceptibles d'échanger des électrons intervenant dans chacune de ces équations forment un couple oxydant réducteur. On dit que les deux espèces sont **conjuguées** et elle possède forcément un même élément qui est donc soit sous sa forme oxydée pour l'oxydant soit sous sa forme réduite pour le réducteur. Un couple oxydant-réducteur se note conventionnellement Ox/Red (oxydant à gauche et réducteur à droite)

Donner les différents couples ox/red rencontrés depuis le début du II correctement écrits :

## 4) Demi-équation rédox ou électronique

Les équations précédemment écrites qui lient un oxydant avec son réducteur conjugué (et vice et vers) sont appelées demi-équations rédox ou électroniques. Les électrons n'existent pas en solution (ils sont échangés directement entre l'oxydant d'un premier couple et le réducteur d'un second couple sans « se promener » en solution), on ne met donc pas une flèche dans ces demi-équation rédox car elles ne correspondent pas à la réalité mais à un concept fictif de l'esprit. La flèche est remplacée par un signe égal « = » qui est à prendre au sens mathématique, à savoir, de part et d'autre du signe égal, il doit y avoir conservation, comme pour toute équation chimique des ..... et de .....

Réécrire les demi-équations des quatre ou cinq couples précédents :

Avec l'oxydant à gauche du « = »

Avec le réducteur à droite du « = »

On pourra donc retenir, de façon très simpliste, l'équation suivante (à adapter) :  $\text{Ox} + \text{ne}^- = \text{Red}$

Règles d'écriture d'une demi-équation rédox :

- Ecrire l'ébauche de la demi-équation sans les nombres stoechiométriques, avec un signe égal,
- Ajuster les nb stoechiométriques pour conserver, le cas échéant, les éléments communs à l'ox et au red autres que O et H,
- Conserver l'élément oxygène avec des molécules ,
- Conserver l'élément hydrogène avec des ions ,
- Ajuster le nb stoechiométrique des électrons  $\text{e}^-$  pour conserver la ,
- Vérifier la
- Vérifier la
- Vérifier la cohérence de l'équation (**aucune espèce commune de chaque côté de la flèche, nombres stoechiométriques entiers les plus faibles possibles**).

Ecrire la demi-équation des couples suivants :  $\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq})$  puis  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$

## 5) Modèle par transfert d'électrons et équation d'oxydoréduction entre deux couples

Lorsque l'on met en contact l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple, une transformation chimique peut avoir lieu car le système contient à la fois un oxydant capable de capter un électron et un réducteur capable de céder un électron. Il y a alors **transfert direct d'électrons** entre les deux espèces chimiques.

Exemple pour l'arbre de Diane : réécrire les deux demi-équations rédox dans le sens d'évolution réelle de gauche à droite (espèce réactive à gauche et espèce produit à droite) :

Les deux demi-équations ont lieu simultanément : lorsqu'un atome de cuivre perd deux électrons, simultanément ..... Il faut donc multiplier l'équation du couple  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$  par .....

On écrit alors une seule équation appelée équation d'oxydoréduction entre les deux couples, avec une flèche, les réactifs toujours à gauche et les produits toujours à droite, de manière à ce que les électrons apparaissant fictivement dans les demi-équations rédox disparaissent dans l'équation d'oxydoréduction finale.

Un oxydant peut-il réagir avec un autre oxydant ?

Un réducteur peut-il réagir avec un autre réducteur ?

Une **réaction d'oxydoréduction** est la combinaison simultanée d'une oxydation et d'une réduction. Elle représente donc un **transfert d'électrons** entre l'oxydant  $\text{ox1}$  d'un premier couple  $\text{ox1/red1}$  le réducteur  $\text{red2}$  d'un deuxième couple  $\text{ox2/red2}$  qui réagissent ensemble pour donner  $\text{red1}$  et  $\text{ox2}$ .

*Pour écrire l'équation d'oxydoréduction :*

- On écrit les demi-équations rédox des deux couples dans le sens correspondant à la transformation.
- On les combine en les multipliant si besoin est par des nombres entiers de manière à ce que le nombre d'électrons perdus dans l'équation d'oxydation soit identique au nombre d'électrons gagnés dans l'équation de réduction. Ils disparaissent ainsi dans l'équation finale. Cette équation est écrite avec une flèche.
- On vérifie...
- On vérifie...
- On vérifie...

Ecrire l'équation d'oxydoréduction de la deuxième réaction du TP (réaction notée réaction 2)

Attention au vocabulaire et à la langue française (voie active et voie passive) !!!

Sur l'exemple ci-dessus, le réactif  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$  est ..... du couple ..... Il ..... (le commandant commande) ..... en ..... ou, ce qui revient au même, est ..... (ou subit une ..... qui est un ..... d'électrons par définition) par ..... en ..... L'oxydant oxyde et est réduit.

De la même façon, le réactif  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$  est ..... du couple ..... Il ..... (l'instructeur instruit) ..... en ..... ou, ce qui revient au même, est ..... (ou subit une ..... qui est un ..... d'électrons par définition) par ..... en ..... Le réducteur réduit et est oxydé.

Faire le même travail entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq})$  et  $\text{Br}^- (\text{aq})$  en donnant l'équation d'oxydoréduction et les phrases précédentes.

## 6) Evolution de l'acidité du milieu

Lors de la réaction 2, les ions  $\text{H}^+ (\text{aq})$  sont réactifs/produits (barrer) donc ils disparaissent/apparaissent(barrer). Le milieu devient alors plus acide/basique (barrer) et le pH baisse/augmente (barrer)

## B Energie chimique et énergie électrique

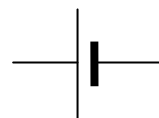
### 1) Piles électrochimiques

#### a) Propriétés physiques des piles

Une pile est un générateur qui permet d'obtenir de l'énergie

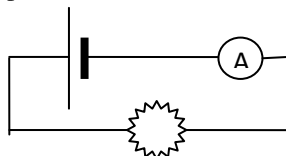
..... à partir d'énergie .....

Une pile est représentée de la façon suivante (positionner le pôle positif + et le pôle négatif -) :



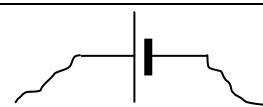
**Courant débité** : en branchant aux bornes de la pile un récepteur (comme une lampe ou un conducteur ohmique), un courant apparaît. On dit que la pile débite. Un courant  $I > 0$  sort par .....

Indiquer le sens du courant positif sur le schéma suivant puis celui des électrons :



**Force électromotrice** : la différence de potentiel  $V^+ - V^-$  calculée aux bornes de la pile, quand celle-ci ne débite pas, est une tension et s'appelle la force électromotrice de la pile (fem). C'est une caractéristique de la pile. Sa valeur **toujours positive** est quasi-constante tout au long de la vie de la pile (sauf en fin de vie où elle décroît rapidement).

Comment mesurer la force électromotrice d'une pile (compléter le schéma) ?



#### b) Comment obtenir une pile au laboratoire ?

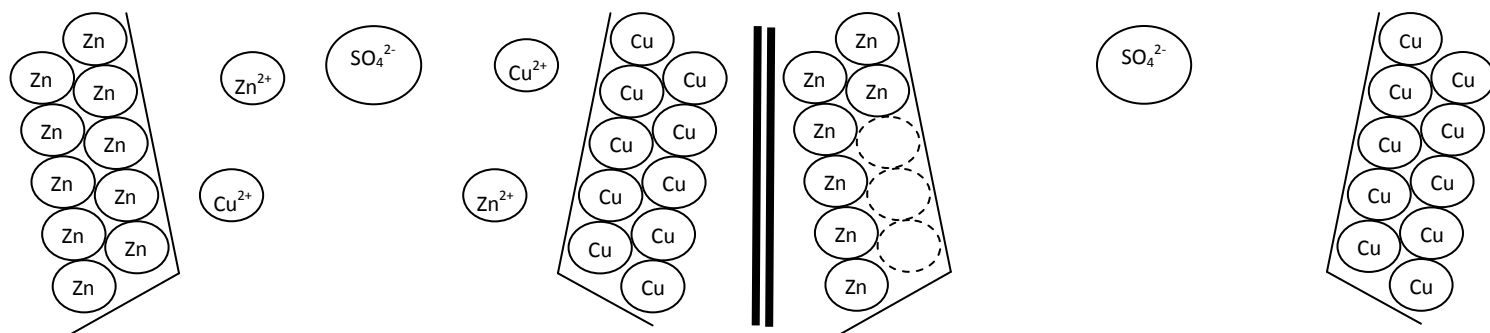
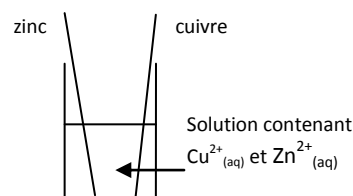
##### i) Deux couples en présence avec transfert direct ?

On a mélangé dans un même béccher les quatre espèces appartenant aux couples  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$  et  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ . On observe .....

.....

**Aspect macroscopique :**

**Aspect microscopique :**



Au début de l'expérience

à la fin de l'expérience

Pourquoi est-ce une bonne idée d'utiliser des espèces pouvant intervenir dans une équation d'oxydoréduction pour tenter d'obtenir une pile ? .....

Pourquoi n'est-ce cependant pas satisfaisant ici ? .....

Dans une lettre écrite en mars 1800, Volta explique comment il a fabriqué la première pile alors dénommée « organe électrique artificiel » :

« Je me fournis de quelques douzaines de petites plaques rondes ou disques de cuivre, de laiton, ou mieux d'argent, d'un pouce de diamètre (...), et d'un nombre égal de plaques de zinc. (...) Je prépare, en outre, un nombre assez grand de rondelles de carton, de peaux ou de quelque autre matière spongieuse capable d'imbiber ou de retenir beaucoup d'eau ou de l'humeur dont il faudra pour le succès des expériences qu'elles soient bien trempées. Ces (...) disques mouillés, je les fais un peu plus petits que les disques ou plateaux métalliques, afin qu'interposés à eux de la manière que je dirai bientôt ils n'en débordent pas.(...)»

Je pose donc horizontalement sur une table ou base quelconque, un des plateaux métalliques, par exemple un d'argent, et sur ce premier j'en adapte un de zinc ; sur ce second je couche un des disques mouillés, puis un autre plateau d'argent, suivi immédiatement d'un autre de zinc, auquel je fais succéder encore un disque mouillé. Je continue ainsi de la même façon, accouplant un plateau

d'argent avec un de zinc, et toujours dans le même sens, c'est-à-dire toujours l'argent dessous et le zinc dessus, ou vice versa, selon que j'ai commencé, et interposant à chacun de ces couples un disque mouillé : je continue, dis-je, à former de ces étages une colonne aussi haute qu'elle peut se soutenir sans s'écrouler.

Or, si elle parvient à contenir environ vingt de ces étages ou couples de métaux, elle sera déjà capable (...) de frapper les doigts avec lesquels on vient toucher ses deux extrémités (la tête et le pied d'une telle colonne), d'un ou de plusieurs petits coups, et plus ou moins fréquents suivant qu'on réitère ces contacts ; chacun desquels coups ressemble parfaitement à [une] légère commotion. »

Cette découverte permit à Volta de recevoir bien des honneurs : Napoléon fit construire une batterie de 600 piles pour l'École Polytechnique en 1813. Mais la pile Volta fut rapidement abandonnée car la tension à ses bornes chutait trop rapidement. Daniell et Leclanché entre autres mirent au point des piles plus performantes.

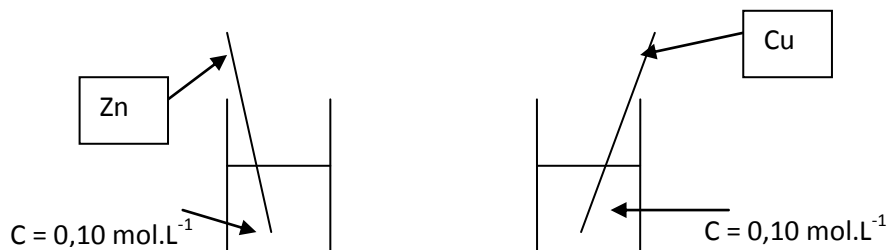
D'après R. Massain, *Physique et physiciens*, Magnard, 1939.

Lire le document ci-contre  
Quels sont les éléments utilisés par Volta en 1800 ?  
Quelle différence majeure existe entre ces dispositifs et celui du i) ?

Avec réflexion et le matériel disponible (plaques métalliques (plomb, cuivre, zinc), fils, conducteur ohmique, multimètre, pont salin contenant un gel imbibé de nitrate de potassium ( $K^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$ ) à l'intérieur duquel les ions peuvent circuler, solution de sulfate de cuivre(II) contenant des ions  $Cu^{2+}$ , solution de sulfate de zinc(II) contenant des ions  $Zn^{2+}$ , proposer un dispositif correspondant à une pile :

- en mettant en évidence un courant électrique (même faible) passant dans un circuit à trouver,
- en mesurant la fem de la pile ainsi constituée après avoir déterminé sa polarité (càd où se trouvent ses pôles + et -).

ii) Le transfert peut se faire indirectement via des fils si on ..... les deux couples



Un courant apparaît dans le circuit : un transfert d'électrons a lieu via le circuit. **On a donc créé une pile qui permet de transformer de l'énergie chimique en son sein, en énergie électrique du circuit.** Dans les conditions du TP, on observe un transfert réel d'électrons de l'élément ..... vers l'élément ..... (comme ce qu'il se passait quand les deux couples étaient rassemblés) :

L'élément zinc est ..... L'élément cuivre est .....

**c) Vocabulaire**

- Une pile est composée de deux 1/2 piles. Chacune des 2 1/2 piles possède une qdm d'oxydant et de réducteur d'un .....

exemple 1/2 pile de gauche du dessin précédent : oxydant : ..... réducteur : .....

- La partie, dans chaque 1/2 pile qui permet la liaison au circuit extérieur s'appelle une électrode. Ici, l'électrode est ..... Mais l'électrode peut être inerte (graphite) lorsqu'elle n'est ni l'oxydant ni le réducteur (qui peuvent se trouver tous deux en solution ou dans un gel comme le couple  $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$ ).
- Dans une pile, les deux 1/2 piles sont reliées par un pont salin (papier ou gel imbibé d'ions).
- Quand la pile fonctionne, les deux 1/2 piles sont reliées via un circuit extérieur grâce aux électrodes.
- L'électrode au sein de laquelle a lieu la **Réduction** s'appelle la cathode

Dans l'exemple du TP :

La réduction est ..... donc le sens réel (ou conventionnel) du courant est tel que le courant ..... de la cathode pour la pile : la cathode est donc le pôle ..... de la pile (refaire le raisonnement à chaque fois).

- L'électrode au sein de laquelle a lieu l'**Oxydation** s'appelle l'anode

Dans l'exemple du TP :

L'oxydation est ..... donc le sens réel (ou conventionnel) du courant est tel que le courant ..... l'anode pour la pile : l'anode est donc le pôle ..... de la pile (refaire le raisonnement à chaque fois).

**d) Porteurs de charge**

- Dans le circuit extérieur et dans les électrodes, un courant circule grâce aux .....
- Dans les solutions et dans le pont salin, un courant circule grâce aux .....
- Les deux rôles du pont salin :

**e) Bilans micro et macroscopique : voir feuille manuscrite photocopiée**

**f) Informations pouvant être fournies pour retrouver toutes les caractéristiques de la pile**

## 2) Piles particulières

### a) Les piles usuelles

Piles alcalines, salines et piles bouton : voir exercice

### b) Les piles à combustibles

#### i) Définition

#### ii) Exemple : la pile dioxygène, dihydrogène

Rappel des deux couples de l'eau :

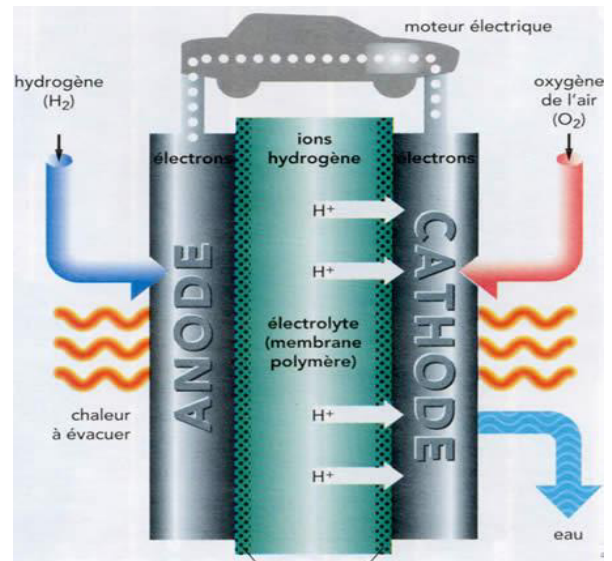
L'eau est le ..... du couple  $\text{H}_2\text{O(l)}/$

Demi-équation correspondante :

L'eau est le ..... du couple

..... Demi-équation correspondante :

Ainsi  $\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$  peuvent être mis à réagir dans une pile selon l'équation (réécrire les  $\frac{1}{2}$  équations dans le bon sens) :



Commenter le schéma ci-contre : est-il en accord avec les résultats précédents ?

Pourquoi cette pile est-elle qualifiée de « propre » ?

## 3) Les accumulateurs

### Document 3

Un accumulateur ou un ensemble d'accumulateurs montés en série appelé alors « batterie » est capable de fournir de l'énergie électrique au circuit électrique extérieur en consommant son énergie chimique lors d'une réaction ox/red dite « spontanée ». Mais on peut aussi lui imposer de recevoir de l'énergie électrique qu'il peut transformer en énergie chimique avec une réaction ox/red dite « forcée » et qui est celle contraire à la réaction spontanée, si on branche correctement un générateur extérieur qui va imposer le sens du courant. Cela permet de la recharger.

### Document 4

On peut citer comme accumulateurs ceux des voitures : une batterie d'accumulateurs fonctionne comme une pile au démarrage d'une voiture (transformation spontanée) pour allumer les bougies et se recharge lors du fonctionnement du moteur (transformation forcée).

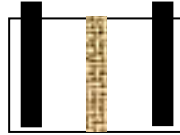
Les couples mis en jeu sont  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$  et  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ . La réaction « spontanée » (pile) correspond à l'oxydation de  $\text{Pb}(\text{s})$  par  $\text{PbO}_2(\text{s})$ .

L'accumulateur joue-t-il toujours le rôle de générateur dans un circuit ?

A quoi sert de recharger la batterie d'une voiture lorsque cette dernière roule ? D'où provient alors l'énergie permettant cette recharge ?

Ecrire les demi-équations des deux couples au plomb lors du démarrage du moteur d'une voiture en sens direct.

Compléter le schéma suivant correspondant au démarrage de la voiture (on positionnera le couple  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$  à gauche) : circuit extérieur, pôles, électrodes ( en noir) etc.



*Equation générale lors du démarrage du moteur :*

Ecrire les demi-équations des deux couples au plomb lors de la charge de la batterie en sens direct.

Compléter le schéma suivant correspondant à la recharge de la batterie (on positionnera le couple  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$  à gauche) : circuit extérieur, pôles, électrodes etc.



*Equation générale lors de la charge de la batterie :*

## C Oxydoréduction en chimie organique

### 1) Définitions

Rappels : définitions anciennes à connaître chimie organique, molécule organique, hydrocarbures, alcanes, alcools, classe d'un alcool, groupe hydroxyle.

*Oxydation ménagée des espèces organiques* : une espèce organique subit une oxydation ménagée quand cette oxydation .....

La combustion est-elle une oxydation ménagée dans le cas général ? .....

### 2) Oxydation ménagée des alcools primaires

Un **alcool primaire** symbolisé schématiquement par ..... peut s'oxyder en un autre composé organique appelé **aldéhyde** symbolisé alors par .....

*1/2 équation correspondante pour l'éthanol (alcool du vin s'oxydant par exemple à l'air) :*

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant :*

En regardant de plus près autour du carbone portant la fonction ....., on remarque que le H de cette fonction hydroxyle a disparu et un des H porté initialement par ce carbone également, et que surtout, en plus, la liaison ..... C-O est devenue une liaison ..... C=O

L'**aldéhyde** obtenu symbolisé par ..... peut à son tour être oxydé en un autre composé organique appelé **acide carboxylique** symbolisé alors par .....

*1/2 équation correspondante pour l'éthanal :*

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant :*

En regardant toujours autour du même carbone, on remarque cette fois que .....

On peut directement écrire la demi-équation qui permet de passer de l'alcool primaire à l'acide carboxylique, exemple avec l'éthanol (ce qui se passe lors de l'obtention du vinaigre) :

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant :*

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire s'arrête à l'aldéhyde si l'oxydant utilisé n'est pas trop « fort » ou/et s'il est utilisé en petite quantité (l'arrêt strict à l'aldéhyde par oxydation d'un alcool primaire est très difficile à réaliser, on s'en approche au mieux). On obtient l'acide carboxylique (après être passé furtivement par ..... ) si l'oxydant utilisé est en fort .....

Les oxydants utilisés usuellement sont les ions permanganates....., les ions dichromates ....., l'eau oxygénée ..... Le dioxygène de l'air intervient souvent aussi.

### 3) Oxydation ménagée des alcools secondaires

Un **alcool secondaire** symbolisé schématiquement par \_\_\_\_\_ peut s'oxyder en un autre composé organique appelé **cétone** symbolisé alors par \_\_\_\_\_

*½ équation correspondante avec le propan-2-ol :*

Formules développées :

Formules plus compactes usuelles :

*Couple correspondant :*

En regardant de plus près autour du carbone portant la fonction \_\_\_\_\_, on remarque que le H de cette fonction hydroxyle a disparu et un des H porté initialement par ce carbone également, et que surtout la liaison \_\_\_\_\_ C-O est devenue une liaison \_\_\_\_\_ C=O

Peut-on envisager une oxydation ultérieure en acide carboxylique ?

### 4) Oxydation ménagée des alcools tertiaires

### 5) Groupements (ou groupes) caractéristiques

Classe fonctionnelle	Groupement caractéristique	remarques
alcool		
aldéhyde		
cétone		
Acide carboxylique		



## 6) Nomenclature

Le nom d'un **aldéhyde** est identique à celui de l'alcool dont il est issu en remplaçant la désinence « ol » par la désinence « .... ». On oublie la place de la fonction aldéhyde car elle est forcément .....

Le nom d'une **cétone** est identique à celui de l'alcool dont elle est issue en remplaçant la désinence « ol » par la désinence « .... ».

Le nom d'un acide carboxy**lique** est identique à celui de l'alcool (ou de l'aldéhyde) dont il est issu en ajoutant le mot « acide » devant et en utilisant la désinence « ..... ».

Alcool de départ : formule topologique, formule brute, nom et classe	Espèce résultante d'une première oxydation ménagée « douce » : formule topologique, formule brute et nom	Espèce résultante d'une deuxième oxydation ménagée : formule topologique, formule brute et nom
