

TDC1 – Réactions d'oxydo-réduction

Capacités exigibles	ChC1	Ex 1	Ex 2	Ex 3	TP 7-9
Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction. Identifier un transfert d'électrons et écrire une réaction d'oxydo-réduction à partir de données expérimentales ou des couples oxydant-réducteurs mis en jeu. Couple oxydant-réducteur. Nombre d'oxydation. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.	•	•		•	
Pile, demi-piles, pont salin, tension à vide, réactions électrochimiques aux électrodes. Justifier la séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin. Potentiel d'électrode, potentiel standard, relation de Nernst, électrode standard à hydrogène. Exploiter la relation de Nernst. Modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode, ou à partir d'une mesure d'intensité de courant. <i>Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</i>	•	•	•		•
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Domaine de prédominance. Force comparée des oxydants et des réducteurs. Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.	•			•	
Usure d'une pile. Déterminer la composition chimique d'une pile ayant fonctionné pendant une durée déterminée, l'intensité du courant étant fournie. Capacité électrique d'une pile. Évaluer la capacité électrique d'une pile connaissant sa composition initiale.	•	•	•		

0 Exercices classiques vus en cours :

A.4 : Calcul de n.o.

A.5 : Détermination de l'équation bilan d'une réaction d'oxydo-réduction

B.2 : Exploitation de la relation de Nernst

B.3.a : Analyse du fonctionnement d'une pile

B.3.b : Bilans de matière lors du fonctionnement d'une pile

C.1 : Construction de domaines de stabilité

C.2 : Discussion du caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction

C.3 : Expression de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction en fonction de potentiels standard

1 Batteries de voiture (d'après CCINP MPI 2025)

On appelle "batterie" un ensemble d'accumulateurs électriques. Le problème étudie quelques ordres de grandeurs liés aux batteries contenues dans les voitures.

Il est constitué de 2 parties qui peuvent être résolues de manière totalement indépendante.

La partie I étudie certaines caractéristiques de la batterie "historique" au plomb et la partie II étudie la batterie plus moderne lithium-ion.

Données

Masse molaire moyenne du plomb	$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'acide sulfurique	$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'eau	$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire du carbone	$M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire du dioxyde de cobalt	$M(\text{CoO}_2) = 91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire du lithium	$M(\text{Li}) = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'acide sulfurique pur liquide	$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique de l'eau pure liquide	$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Constante de Faraday	$F = eN_A = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Potentiels standard à 25 °C	$E_1^\circ(\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})) = -0,35 \text{ V}$ $E_2^\circ(\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})) = 1,69 \text{ V}$

On assimile la quantité $\frac{RT}{F} \ln 10$ à 0,06 V à $T = 298 \text{ K}$ avec R la constante molaire du gaz parfait.

La notation $[X]$ représente la concentration molaire volumique de l'espèce X .

Rappel : bien que ces données soient fournies avec plusieurs chiffres significatifs, les résultats numériques seront donnés avec UN SEUL chiffre significatif.

Partie I - La batterie au plomb

Historiquement, les batteries contenues dans les voitures sont au plomb (figure 10).

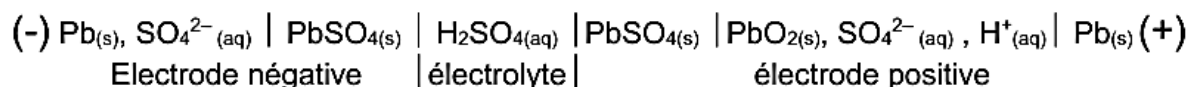


Figure 10 - Une batterie au plomb commerciale

Q37. Les quatre isotopes stables du plomb ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb , sont présents dans la nature dans des proportions respectives de $x\%$, $y\%$, 22% et 52% . Définir le mot isotope. Donner

les équations permettant de calculer les pourcentages x et y . On ne cherchera pas à déterminer x et y .

Le schéma d'un élément d'une batterie de voiture au plomb est le suivant :



Un élément de batterie est constitué d'une électrode de plomb Pb et d'une électrode de dioxyde de plomb PbO₂ plongeant dans une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique H₂SO₄ avec présence d'un précipité de sulfate de plomb PbSO₄. À l'électrode positive, le plomb Pb sert uniquement de support conducteur.

Q38. Écrire les demi-réactions anodique (1) et cathodique (2) relatives au plomb. En déduire l'équation-bilan de réaction de décharge.

Q39. Calculer la fém e d'un élément de batterie, en considérant $[\text{H}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] / (\text{C}^0)^3 = 100$ avec $\text{C}^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le nombre d'éléments à associer pour réaliser une batterie 12 V et donner le mode d'association.

Outre sa force électromotrice, l'une des principales caractéristiques d'une batterie est sa capacité : c'est-à-dire la charge Q pouvant être extraite de la batterie.

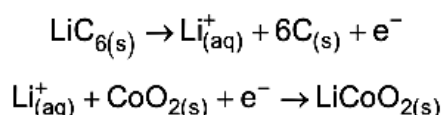
Q40. On considère une batterie de capacité $Q = 40 \text{ A} \cdot \text{h}$. Calculer la masse de plomb oxydée si l'on décharge la batterie à 50 %.

Q41. L'un des principaux défauts de cette batterie est sa faible énergie massique w . Calculer l'énergie massique de la batterie représentée **figure 10**, dont la masse est $m = 9,8 \text{ kg}$. On donnera le résultat en $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Partie II - La batterie Li-ion

En raison de la très faible énergie massique des batteries au plomb, les batteries utilisées pour la traction dans les voitures électriques sont des batteries dites Li-ion. Les atomes de lithium sont intercalés dans une structure hôte, à l'anode dans du carbone graphite, à la cathode dans un oxyde métallique comme l'oxyde de cobalt CoO₂.

Les équations lors de la décharge sont :



Q42. On caractérise la batterie par sa capacité spécifique C , qui est la charge électrique pouvant être délivrée par gramme de " matière active ". Calculer cette capacité spécifique dans le cas où la " matière active " est le carbone, puis dans le cas où la " matière active " est CoO₂. On exprimera le résultat en $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

Q43. En déduire la masse de matière active utile pour une batterie de capacité $Q = 40 \text{ A} \cdot \text{h}$.

Q44. La fém d'une batterie Li-ion est $E = 3,6 \text{ V}$. Estimer l'énergie massique d'une batterie Li-ion. Commenter.

2 La pile à hydrogène PEMFC (Polymere Exchange Membrane Fuel Cell) (d'après CCS MP 2024)

La pile à hydrogène représentée figure 2 est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane polymère permettant le passage des protons H^+ , mais pas celui des électrons. Elle fonctionne avec du dihydrogène et du dioxygène gazeux et produit de l'eau sous forme liquide.

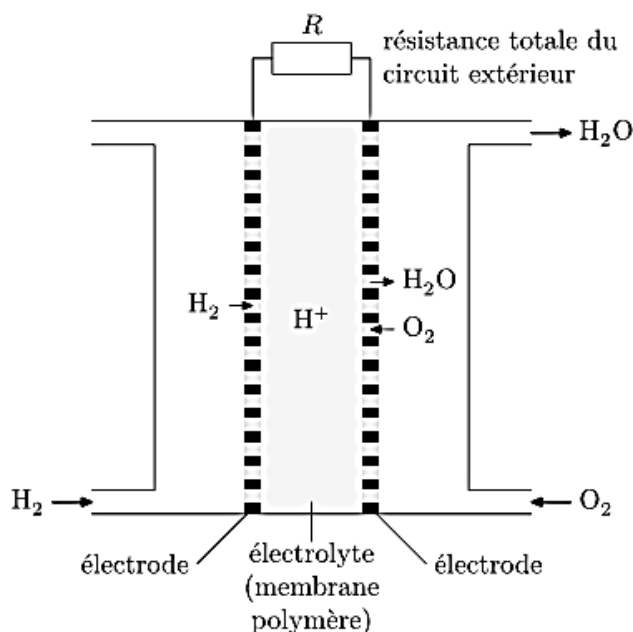
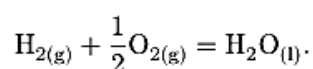


Figure 2 Schéma d'une pile à combustible

Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène, qui met en jeu les couples redox $H^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ s'écrit :



Q 6. Définir les termes « anode » et « cathode ». Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu au niveau de chacune des deux électrodes de cette pile.

Q 7. Reproduire le schéma de la pile et y faire apparaître le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui de déplacement des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

Dans les conditions réelles d'utilisation, la force électromotrice de la pile à hydrogène est inférieure à la valeur théorique en raison de différents phénomènes dissipant de l'énergie : surtension d'activation due au transfert électronique (caractère plus ou moins lent des réactions électrochimiques), surtension due au transport de matière (apport des réactifs jusqu'aux électrodes et départ des produits de réaction) et enfin chute ohmique dans l'électrolyte et dans les divers matériaux conducteurs électroniques.

La figure 3 présente la caractéristique tension - courant (U, j), appelée encore « courbe de polarisation », d'une pile à hydrogène élémentaire. Le point de fonctionnement nominal de cette cellule est tel que $U_n = 0,7 \text{ V}$ et $j_n = 0,45 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

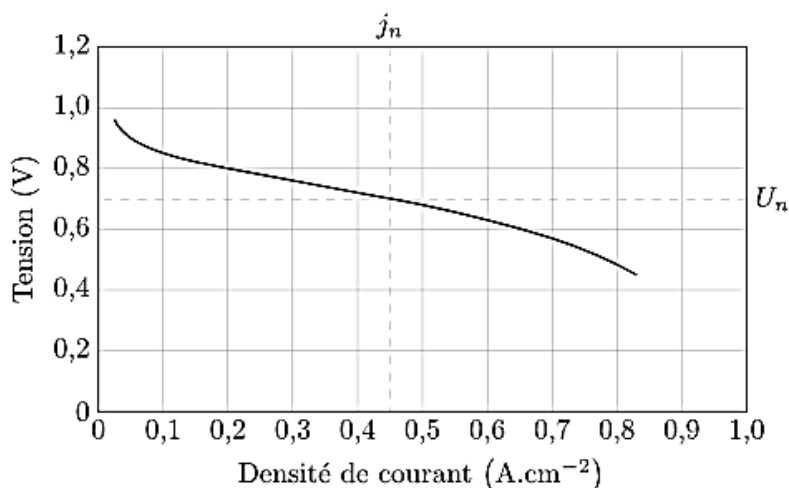


Figure 3 Courbe de polarisation

Pour le train à hydrogène Coradia iLint, son constructeur annonce une autonomie de 1000 km à une vitesse moyenne de $100 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. La pile utilisée est un ensemble de piles élémentaires montées en série développant une puissance de 200 kW sous une tension $U = 300 \text{ V}$.

Q 13. Combien de cellules doivent-elles être branchées en série ? Quelle doit être la surface des électrodes d'une cellule ?

Q 14. Évaluer le débit molaire en dihydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile ainsi que la masse d'hydrogène assurant l'autonomie annoncée par le constructeur.

Données :

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constante de Faraday

$$1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constante d'Avogadro

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masse volumique de l'alliage FeTi

$$\rho_{\text{FeTi}} = 6,35 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Masse volumique du dihydrogène liquide à 10,0 bar

$$\rho_{\text{H}_2(l)} = 70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3 Détermination de la masse de vitamine C dans un comprimé

La vitamine C correspond à l'acide ascorbique de formule brute $C_6H_8O_6$ que l'on notera $AcAs - H_2$ de masse molaire $M = 176 \text{ g/mol}$.

Selon le fabricant, un comprimé de vitamine C commercial contient 500 mg de vitamine C.

On souhaite réaliser un contrôle qualité i.e. vérifier cette information.

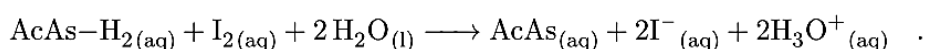
Pour cela, on dispose

- d'un comprimé de vitamine C commercial,
- d'une solution de diiode de concentration $c_1 = 0,05 \text{ mol/L}$,
- d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_2 = 0,1 \text{ mol/L}$ en ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}(aq)$,
- et d'emploi d'amidon.

Données :

◆ Principe d'un titrage par excès ou titrage en retour

Après avoir mis en solution le comprimé, on introduit un volume précis d'une solution de diiode. Celui-ci va réagir de façon totale avec l'acide ascorbique selon la réaction d'oxydo-réduction totale



Le diiode a été introduit *en excès*. Ainsi, lorsque la totalité de l'acide ascorbique a réagi, il reste du diiode. On va, par dosage, mesurer précisément la quantité restante. Comme un volume précis a été introduit au départ, on sait quelle quantité de diiode a été consommée. On a donc accès à la quantité d'acide ascorbique présente au départ.

Le diiode restant est dosé grâce à la solution de thiosulfate de sodium. La solution de diiode est jaune-orange, avec de l'emploi d'amidon, on obtient une solution bleu foncée qui permet de détecter plus facilement l'équivalence.

◆ Potentiels standards redox à 298 K : $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$ $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

Protocole mis en œuvre :

- Broyer, sans perdre de matière, le comprimé.
- Introduire la poudre dans une fiole jaugée de 100,0 mL.
- Rincer le pilon et le mortier et introduire les eaux de rinçage dans la fiole jaugée. Cette opération est indispensable pour ne pas perdre de vitamine C.
- Compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser. On note S cette solution. Il est indispensable d'utiliser une fiole jaugée pour avoir le plus précisément possible 100 mL de solution.
- Prélever 20,0 mL de la solution S avec une pipette jaugée et l'introduire dans un erlenmeyer. Prélever 20,0 mL de la solution de diiode avec une pipette jaugée, l'introduire dans l'erlenmeyer. Laisser réagir 30 min en homogénéisant via une agitation magnétique.
- Doser la solution par le contenu de l'erlenmeyer par la solution de thiosulfate de sodium. Lorsque l'équivalence se rapproche, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon pour renforcer la couleur de la solution.

1) Justifier que la réaction de dosage entre le diiode et les ions thiosulfate est thermodynamiquement favorisée.

2) On obtient $V_E = 8,7 \text{ mL}$. En déduire la masse d'acide ascorbique contenu dans le comprimé. Commenter.