



TD 7 – Equilibre rédox

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Nombre d'oxydation.
- Identifier une réaction d'oxydo-réduction.
- Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
- Ecrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Appliquer la formule de Nernst.
- Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.
- Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.

On travaillera à 25°C et on utilisera $RT/F \ln x = 0,06 \log x$

Exercice 1 : Couples du manganèse

★★★

✓ Nombres d'oxydation

- 1) Déterminer le NO du manganèse dans les molécules suivantes : Mn^{2+} , $MnO_{2(s)}$, $Mn_2O_{3(s)}$, MnO_4^- , $Mn(OH)_{2(s)}$
- 2) Les espèces Mn^{2+} et $MnO_{2(s)}$ peuvent-elles constituer un couple redox ? Justifier. Si oui, écrire le couple et la demi-équation redox associée.
- 3) Mêmes questions pour les espèces Mn^{2+} et $Mn(OH)_{2(s)}$.

Exercice 2 : Calcul d'un potentiel de Nernst

★★★

✓ Potentiels de Nernst

Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une ESH, une électrode :

- 1) D'argent dans une solution aqueuse de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) à 0,10 mol/L
- 2) De fer dans une solution aqueuse de sulfate de fer (II) (Fe^{2+} , SO_4^{2-}) 0,010 mol/L.
- 3) De platine dans une solution aqueuse contenant du dichromate de potassium ($2 K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$) à 0,01 mol/L et du chlorure de chrome (III) (Cr^{3+} , $3 Cl^-$) à 0,20 mol/L, la solution ayant un pH égal à 2,0.
- 4) De platine dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) à 0,020 mol/L dans laquelle barbote du dichlore gazeux sous une pression de 0,5 bar.

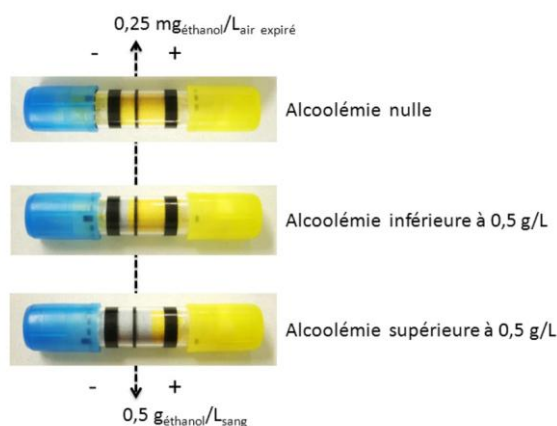
Données : $E^\circ(Ag^+/Ag_{(s)}) = 0,80 V$, $E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0,44 V$, $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 V$, $E^\circ(Cl_{2(g)}/Cl^-) = 1,36 V$

Exercice 3 : Ethylo-test à usage unique

★★★

- ✓ Réaction rédox
- ✓ Constante d'équilibre d'une réaction rédox

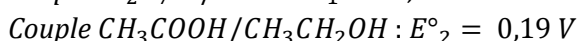
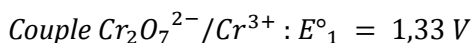
Aujourd'hui, dans les stations-services, en pharmacie, en grandes surfaces..., on peut acheter des alcootests jetables. Ils sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool. L'automobiliste souffle dans le ballon et fait passer l'air à travers le tube. Les vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2000 fois inférieure à celle du sang. Si la coloration verte dépasse le trait témoin sur le tube, le seuil toléré des 0,5 g par litre de sang est dépassé.



La réaction mise en jeu dans l'éthylo-test est l'oxydation de l'éthanol CH_3CH_2OH par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

- 1) Ecrire les demi-équations des couples concernés.
- 2) En déduire le bilan de la réaction réalisée lors de l'utilisation de l'alcootest.
- 3) Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction. Commenter.
- 4) Déterminer le nombre de moles d'alcool expiré par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de 0,5 g d'alcool par litre de sang.
- 5) En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des 0,5 g d'alcool par litre de sang.

Données :



Masses molaires : $M(H) = 1 g \cdot mol^{-1}$; $M(C) = 12 g \cdot mol^{-1}$; $M(O) = 16 g \cdot mol^{-1}$; $M(K) = 39 g \cdot mol^{-1}$; $M(Cr) = 52 g \cdot mol^{-1}$.

Exercice 4 : Pile Nickel Argent

★★★

- ✓ Pile électrochimique
- ✓ Capacité d'une pile

On étudie une pile électrochimique en associant 2 couples redox Ni^{2+}/Ni et Ag^+/Ag de potentiels standards : $E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0,25V$ et $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80V$. Dans la 1^{ère} demi-pile, une lame de nickel de masse $m_1 = 2 g$ plonge dans 100 mL d'une solution contenant des ions nickel à la concentration $0.1 mol.L^{-1}$. Dans la 2^{ème}, une lame d'argent de masse $m_2 = 2 g$ plonge dans 100mL d'une solution contenant des ions argent à la concentration $0.1 mol.L^{-1}$.

- 1) Faire le schéma de la pile.
- 2) Calculer les potentiels initiaux de chaque électrode. Compléter le schéma en indiquant la polarité de la pile ainsi que le sens du courant lorsque la pile débite. Identifier l'anode et la cathode.
- 3) Calculer la f.é.m initiale de la pile.
- 4) Quelle est la réaction mise en jeu. Calculer sa constante d'équilibre. Commenter.
- 5) Quelle est la capacité de la pile ?
- 6) Reliée à un circuit électrique, cette pile débite un courant de 0,2 A. Elle fonctionne pendant 1h.
 - a) Quelle charge Q a traversé le circuit ?
 - b) Quelles sont les nouvelles concentrations en ions ?
 - c) Que vaut la f.é.m au bout d'1 h de fonctionnement ?

Données : $M(Ni) = 58,7 g \cdot mol^{-1}$, $M(Ag) = 108 g \cdot mol^{-1}$, $1 F = 96500 C \cdot mol^{-1}$

Exercice 5 : Traitement d'une eau de piscine par électrolyse

★★★

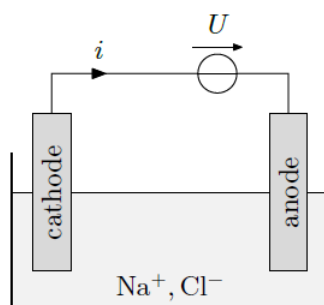
✓ Réaction rédox

Les procédés de traitement de l'eau des piscines reposent majoritairement sur l'utilisation de produits chlorés.

En effet, la plupart des bactéries nuisibles sont détruites par adjonction d'ions hypochlorites ClO^- . Les ions hypochlorites étant des composés peu stables, il est nécessaire d'en assurer le renouvellement dans l'eau de bain.

La technique la plus répandue en France est la chloration à l'eau de Javel. L'inconvénient principal de cette méthode est le recours important aux produits chimiques. Le risque d'irritation pour la peau et les yeux en cas de mauvais dosage est également à considérer. Nous étudions dans la suite un système alternatif basé sur l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

L'électrolyseur est constitué de deux électrodes en titane. Le schéma de principe est donné ci-dessous.



La tension U et le courant i sont des grandeurs positives. Lors de la mise sous tension de l'électrolyseur, on observe une production de $H_{2(g)}$ et de $Cl_{2(aq)}$. L'électrolyseur est placé en amont du système de filtrage de l'eau.

Données :

$$1 F = 96500 C \cdot mol^{-1}$$

Couples redox : $H_2O / H_{2(g)}$; $Cl_{2(g)} / Cl^-_{(aq)}$; $O_{2(g)} / H_2O$; $ClO^-_{(aq)} / Cl_{2(g)}$

Masse molaire atomique : $M(Na) = 23,0 g \cdot mol^{-1}$, $M(Cl) = 35,5 g \cdot mol^{-1}$

- 1) Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode en milieu basique.
- 2) L'eau d'une piscine est maintenue à un pH compris entre 7,0 et 7,4. Écrire l'équation modélisant la réaction chimique qui, à partir de Cl_2 en solution aqueuse basique, forme Cl^- et ClO^- . Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

On envisage dans la suite une piscine de contenance $V_0 = 150 m^3$. Un fabricant d'électrolyseurs de piscines annonce, pour un modèle adapté à un volume maximal de bassin de $150 m^3$, une production horaire maximale de $26 g \cdot h^{-1}$ de Cl_2 . Pour ce modèle, $U = 7,5 V$.

- 3) Avant la mise en fonctionnement de l'électrolyseur, l'eau de la piscine doit être salée avec une teneur en sel d'environ $C_s = 5 g \cdot L^{-1}$ (on prendra cette valeur pour les applications numériques). Quelle masse de sel le particulier doit-il acheter lors de la première mise en route du dispositif ?
- 4) Calculer la valeur de i correspondant au fonctionnement maximal
- 5) Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale.

Exercice 6 : Oxydation du cuivre par l'acide nitrique

☆☆☆

✓ *Diagramme de prédominance*

On plonge une lame de cuivre dans de l'acide nitrique dilué.

Prévoir la réaction redox à l'aide des diagrammes de prédominances. On utilisera comme convention de tracé :

- Pression partielle d'un gaz = 1 bar
- Concentration d'une espèce dissoute = $C_T = 1 mol \cdot L^{-1}$

Données : $E^\circ(H^+/H_{2(g)}) = 0 V$, $E^\circ(NO_3^-/NO_{(g)}) = 0.96 V$ et $E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = 0.34$