

# Chapitre C5 – Réactions d'oxydo-réduction

## Plan du cours

- I Oxydants et réducteurs**
  - I.1** Couple oxydant-réducteur
  - I.2** Nombre d'oxydation
  - I.3** Réaction d'oxydo-réduction
- II Piles électrochimiques**
  - II.1** Étude expérimentale de la pile Daniell
  - II.2** Interprétation
  - II.3** Description d'une pile
- III Potentiel d'oxydo-réduction**
  - III.1** Électrode standard à hydrogène
  - III.2** Potentiel d'électrode
  - III.3** Formule de Nernst
- IV Équilibre d'oxydo-réduction**

## Ce qu'il faut savoir et savoir faire

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

Le fonctionnement des piles et accumulateurs utilisés dans la vie courante repose sur des réactions d'oxydo-réduction. La compréhension de ces phénomènes permet alors d'optimiser le stockage d'énergie par voie chimique.

# 1 Oxydants et réducteurs

Le terme « redox » remplace souvent le mot « oxydo-réduction ».

## 1.1 Couple oxydant-réducteur

### Définition

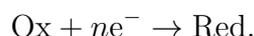
Un **réducteur** (Red) est une espèce susceptible de **céder** un ou plusieurs électrons.  
Un **oxydant** (Ox) est une espèce susceptible de **capter** un ou plusieurs électrons.

Un exemple de moyen mnémotechnique :

espace 1

### Définition

À tout oxydant correspond un réducteur pour lesquels on peut écrire la **demi-équation d'oxydo-réduction** :



L'oxydant et le réducteur forment un **couple redox**, noté Ox/Red.



De nombreuses réactions d'oxydo-réduction font intervenir d'autres espèces, notamment des protons  $\text{H}^+$  quand la réaction a lieu en milieu acide. Pour écrire une demi-équation d'oxydo-réduction en milieu acide :

- on écrit de part et d'autre du signe = les deux espèces du couple redox ;
- on assure la conservation des éléments autres que H et O ;
- on assure la conservation de l'élément O avec des molécules d'eau ;
- on assure la conservation de l'élément H avec des protons  $\text{H}^+$  ;
- on assure la conservation de la charge avec des électrons  $e^-$ .

### Application 1 – Demi-équations d'oxydo-réduction

Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction en milieu acide associées aux couples redox :  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ,  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

## 1.2 Nombre d'oxydation

### Définition

Le **nombre d'oxydation** (n.o.) d'un élément chimique traduit son état d'oxydation, c'est-à-dire du nombre d'électrons qu'il a perdu ou gagné, que cet élément soit seul ou dans un édifice polyatomique (molécule, ion, etc.). C'est un nombre entier, algébrique (positif ou négatif) et noté en chiffres romains.

### Détermination du nombre d'oxydation

Plusieurs cas peuvent se présenter :

- le n.o. d'un élément d'une espèce monoatomique est égal à la charge de cette espèce.

*Exemple :*

<i>Espèce</i>	Na	Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>
<i>n.o. de l'élément</i>	0	-I	+II

- quand deux éléments sont liés par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif : le n.o. de chaque élément est alors égal à la charge formelle qui lui est attribuée.

*Exemple :* L'oxygène possède 6 électrons de valence et l'hydrogène en a 1. La molécule d'eau est neutre et l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène.

Dans la molécule d'eau, l'oxygène a 8 électrons « en propre » car les électrons de la liaison covalente O–H sont « récupérés » par l'oxygène. Son n.o. dans H<sub>2</sub>O vaut donc 6 – 8 = –II.

Chaque hydrogène ne possède plus d'électrons « en propre » dans H<sub>2</sub>O, leur n.o. vaut donc 1 – 0 = +I.

Pour une liaison entre deux atomes identiques, les électrons de la liaison sont partagés équitablement entre les deux atomes.

- pour un édifice polyatomique, la somme des n.o. de tous les éléments est égale à la charge de l'édifice.

Dans beaucoup d'espèces chimiques, l'oxygène est l'élément le plus électronégatif : il a un n.o. égal à –II. L'hydrogène est souvent le moins électronégatif : il a un n.o. égal à +I.

### Application 2 – Nombres d'oxydation

Déterminer le nombre d'oxydation de chaque élément dans les espèces suivantes : Ne, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Définition

Lorsqu'un élément est **oxydé**, son nombre d'oxydation **augmente**.

Lorsqu'un élément est **réduit**, son nombre d'oxydation **diminue**.

### Application 3 – Demi-équation d'oxydo-réduction et nombre d'oxydation

Qu'ont donc en commun les demi-équations redox de l'application 1 ?

### 1.3 Réaction d'oxydo-réduction

#### Définition

Une **réduction** correspond à un **gain d'électrons**.

Une **oxydation** correspond à une **perte d'électrons**.

Lorsqu'un oxydant  $Ox_1$  et un réducteur  $Red_2$  sont en solution, il s'établit un équilibre redox qui met en jeu un transfert d'électron de  $Red_2$  vers  $Ox_1$ . Au cours de cette transformation,  $Ox_1$  est réduit et  $Red_2$  est oxydé.

#### Application 4 – Réaction de $Cu^{2+}$ avec Zn

Lors de la réaction entre les ions  $Cu^{2+}$  et le zinc, les couples mis en jeu sont  $Zn^{2+}/Zn$  et  $Cu^{2+}/Cu$ .

1. Écrire les demi-équations de réaction.
2. Indiquer le sens dans lequel elles se produisent lors de l'expérience considérée. En déduire l'élément qui est oxydé et celui qui est réduit.
3. Écrire l'équation de la réaction.

Les électrons n'existent pas libres dans l'eau : tout électron libéré par un réducteur doit être capté par un oxydant. **Les électrons n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction.**

#### Application 5 – Équation bilan d'oxydo-réduction

On s'intéresse aux couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ ,  $HClO(aq)/Cl_2(g)$  et  $Cl_2(g)/Cl^-$ . L'ion  $MnO_4^-$  est l'ion permanganate et  $HClO$  est l'acide hypochloreux.

1. Écrire et équilibrer les demi-équations de chacun des couples en milieu acide.
2. Lorsque la réaction est possible, écrire l'équation bilan de la réaction entre :
  - l'acide hypochloreux et l'ion manganèse ;
  - l'ion manganèse et l'ion chlorure ;
  - l'ion manganèse et le dichlore ;
  - le permanganate et le dichlore ;
  - le permanganate et l'ion chlorure ;
  - le dichlore sur lui-même.

Pour équilibrer les réactions redox, on écrit les deux demi-équations électroniques, on les multiplie pour avoir le même nombre d'électrons échangés puis on les ajoute pour obtenir l'équation bilan.

#### Couples de l'eau

L'eau appartient à deux couples redox :  $H_2O/H_2$  (ou  $H^+/H_2$ ) et  $O_2/H_2O$ .

#### Application 6 – Couples de l'eau

Écrire les demi-équations de réaction associées aux deux couples de l'eau.

## 2 Piles électrochimiques

### 2.1 Étude expérimentale de la pile Daniell

La pile Daniell repose sur les couples redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

**Expérience : Sens d'évolution spontané**

On dispose de poudres de zinc  $\text{Zn(s)}$  et de cuivre  $\text{Cu(s)}$  solide, ainsi que de deux solutions de sulfates de zinc ( $\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ ) et de sulfates de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ ). Écrire les deux équations de réaction susceptibles de se produire, puis déterminer expérimentalement celle qui se produit spontanément.

espace 2

L'équation de la réaction associée à cette transformation est donc :

espace 3

Sa constante d'équilibre vaut  $K \approx 4 \times 10^{36}$ .

#### Réaction électrochimique

On parle de réaction **électrochimique** lorsque le transfert d'électrons est indirect. Il est alors possible d'obtenir une pile électrochimique.

espace 4

## 2.2 Interprétation

Les électrons circulent de la plaque de zinc vers la plaque de cuivre : ils sont libérés par l'oxydation du zinc selon la demi-équation  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  et sont consommés à l'interface métal/solution par la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  selon la demi-équation  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ .

Il y a un transfert spontané d'électrons du zinc vers les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Le transfert se fait de façon indirecte via le circuit extérieur. L'équation bilan est

espace 5

On a obtenu une **pile électrochimique**.

## 2.3 Description d'une pile

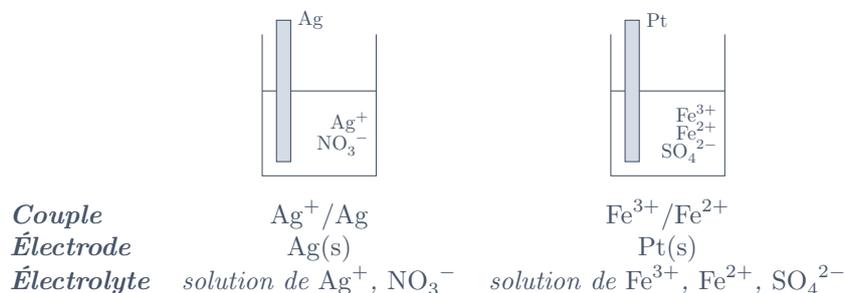
Une pile est toujours constituée de deux **demi-piles**.

### Définition

Une **demi-pile** est un ensemble constitué par :

- les deux espèces Ox et Red d'un couple redox ;
- un électrolyte en contact avec un conducteur métallique, appelé électrode.

*Exemple :*



### Définition

L'électrode siège de la **réduction** est appelée **cathode**. C'est le pôle (+) de la pile, de potentiel électrique le plus élevé.

L'électrode siège de l'**oxydation** est appelée **anode**. C'est le pôle (-) de la pile, de potentiel électrique le plus faible.

*Exemple :* Pour la pile Daniell, le cuivre joue le rôle de cathode et le zinc d'anode.

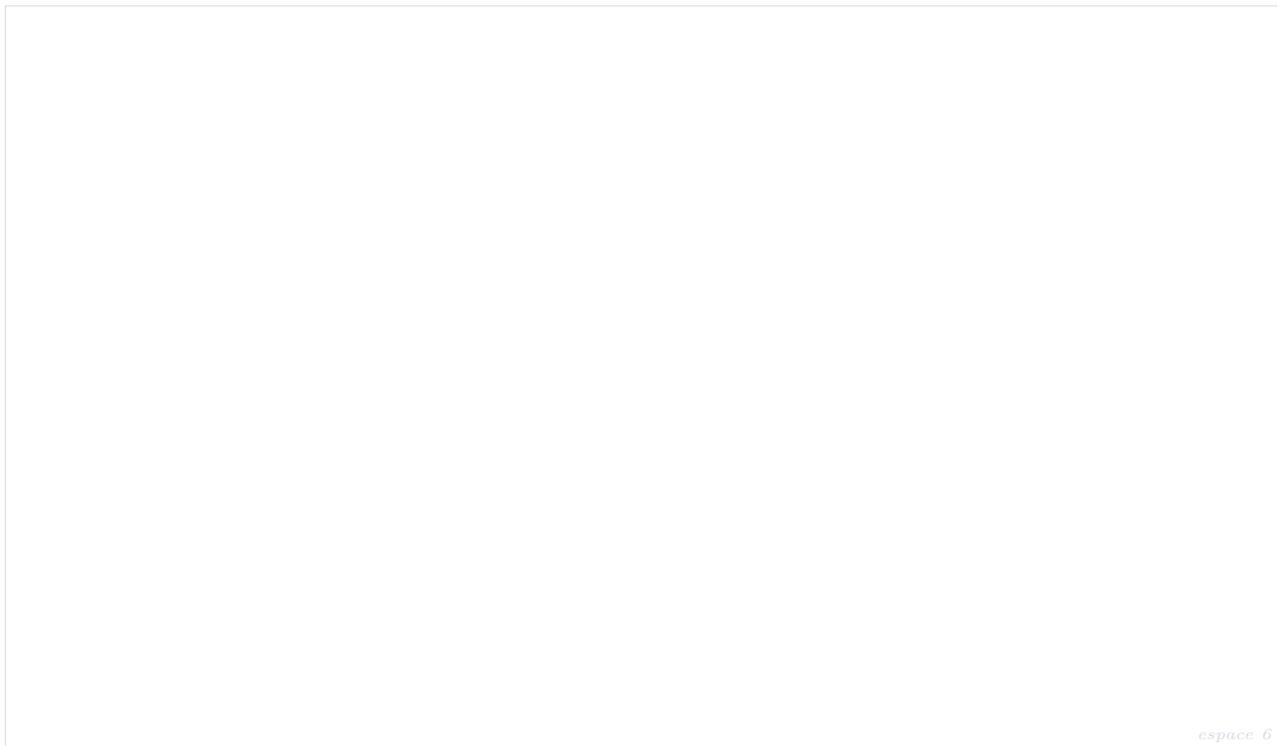
En associant deux demi-piles, à l'aide d'un pont salin par exemple, on obtient une pile.

### Définition

On appelle **force électromotrice** (f.é.m.) d'une pile la différence de potentiel entre les deux électrodes à courant nul :

$$e = (V_+ - V_-)_{i=0}$$

## Représentation symbolique d'une pile



espace 6

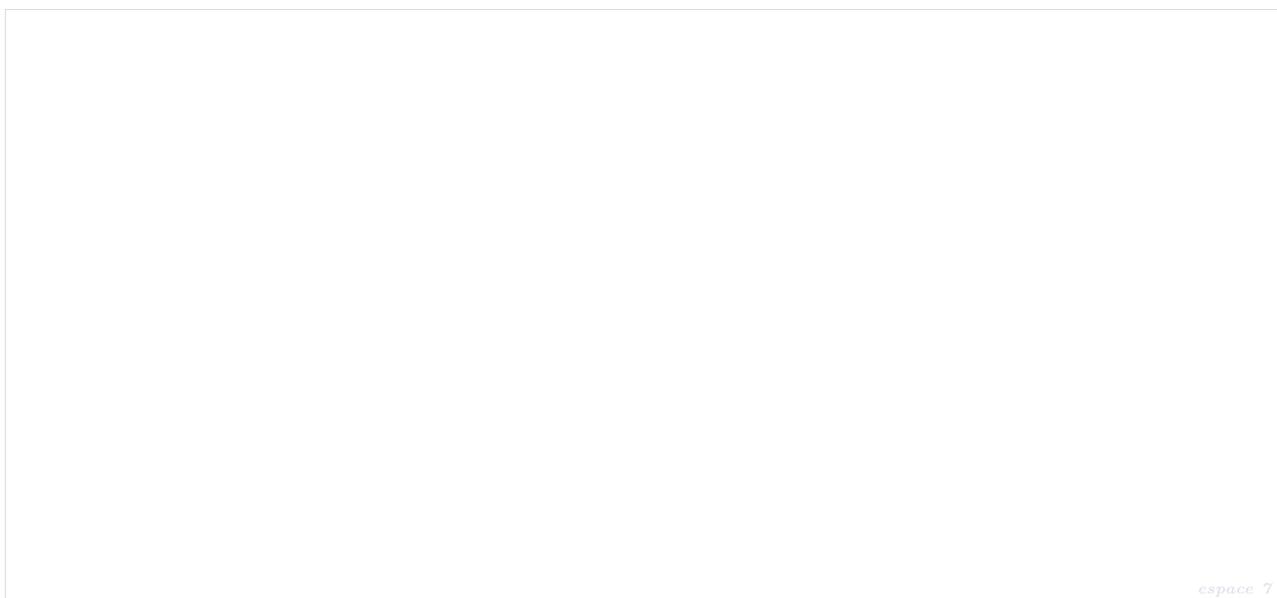
### Expérience : Autres piles

Réaliser deux nouvelles piles, l'une exploitant les couples du zinc et de l'argent, l'autre ceux du cuivre et de l'argent. Toutes les solutions ont la même concentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Dans chaque cas :

- mesurer la f.é.m. ;
- identifier l'anode et la cathode ;
- en déduire l'équation bilan ;
- représenter schématiquement la pile.

2. Quelle relation simple lie les f.é.m. de la pile Daniell et de ces deux piles ?



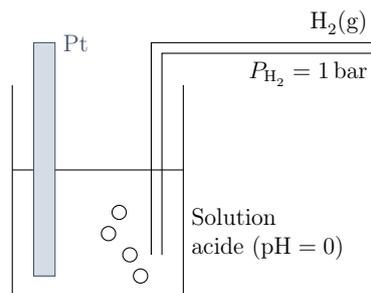
espace 7

### 3 Potentiel d'oxydo-réduction

#### 3.1 Électrode standard à hydrogène

On ne peut mesurer que des différences de potentiel électrique : le potentiel d'une demi-pile n'est défini que par rapport à une autre.

L'**électrode standard à hydrogène** (ESH) est une demi-pile qui met en jeu le couple  $H^+/H_2$  dans les conditions standard. Par convention, le potentiel de l'ESH est  $V_{ESH} = 0\text{ V}$  quelle que soit la température.



#### 3.2 Potentiel d'électrode

##### Définition

Le **potentiel d'électrode**  $E(\text{Ox/Red})$  d'un couple Ox/Red est la force électromotrice d'une pile dans laquelle la demi-pile de gauche est l'ESH et la demi-pile de droite est constituée par le couple considéré :

$$E(\text{Ox/Red}) = V_{\text{Ox/Red}} - V_{ESH},$$

où  $V_{\text{Ox/Red}}$  est le potentiel électrique de l'électrode du couple Ox/Red.

Le potentiel d'électrode est une grandeur algébrique. Il dépend de la **température** et des **activités** des espèces chimiques impliquées dans la demi-équation du couple.

##### Définition

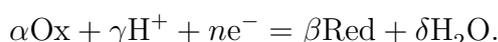
Si les constituants de la demi-pile relative au couple étudié sont dans leur état standard, alors la f.é.m. correspond au **potentiel standard**  $E^\circ(\text{Ox/Red})$  du couple à Ox/Red. Il ne dépend que de la température.

*Exemple :*

Couple	$E^\circ$ en volts, à 25 °C
$O_2/H_2O$	1,23
$Ag^+/Ag$	0,80
$Cu_2^+/Cu$	0,34
$H^+/H_2$	0
$Zn^{2+}/Zn$	-0,76

### 3.3 Formule de Nernst

On considère un couple Ox/Red. La demi-équation électronique s'écrit :



#### Loi de Nernst

Le potentiel d'électrode du couple Ox/Red est donné par la **formule de Nernst** :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{H}^+)^\gamma}{a(\text{Red})^\beta} \right),$$

- $E^\circ(\text{Ox/Red})$  le potentiel standard du couple à la température  $T$ , en V ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ;
- $T$  la température (en K) ;
- $\mathcal{F}$  la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons) :  $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $n$  le nombre d'électrons échangés ;
- $a(\text{X})$  l'activité de l'espèce chimique X.

À 298 K, on remarque  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V} \approx 0,06 \text{ V}$ .

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{H}^+)^\gamma}{a(\text{Red})^\beta} \right)$$

#### Application 7 – Loi de Nernst

Exprimer les potentiels d'électrode associés aux couples suivants.

1.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .
2.  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .
3.  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ .
4.  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

Connaissant les potentiels d'électrode de chacun des couples d'une pile, il est possible de déterminer sa f.é.m. En effet :

$$e = V_+ - V_- = (V_+ - V_{\text{ESH}}) - (V_- - V_{\text{ESH}}) = E(\text{Ox/Red})_+ - E(\text{Ox/Red})_-.$$

#### Propriété

La **f.é.m. d'une pile électrochimique** est donnée par :

$$e = E(\text{Ox/Red})_+ - E(\text{Ox/Red})_-,$$

où  $E(\text{Ox/Red})_\pm$  sont les potentiels d'électrode des couples redox présents à la cathode (+) et à l'anode (-).

#### Application 8 – Loi de Nernst

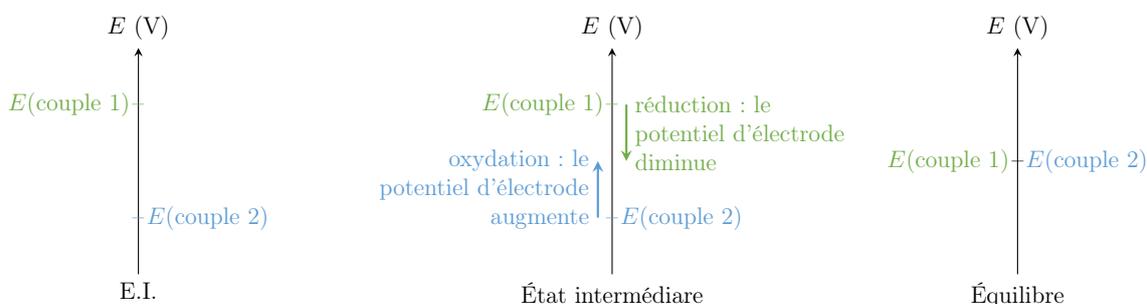
Retrouver les f.é.m. des piles réalisées précédemment.

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

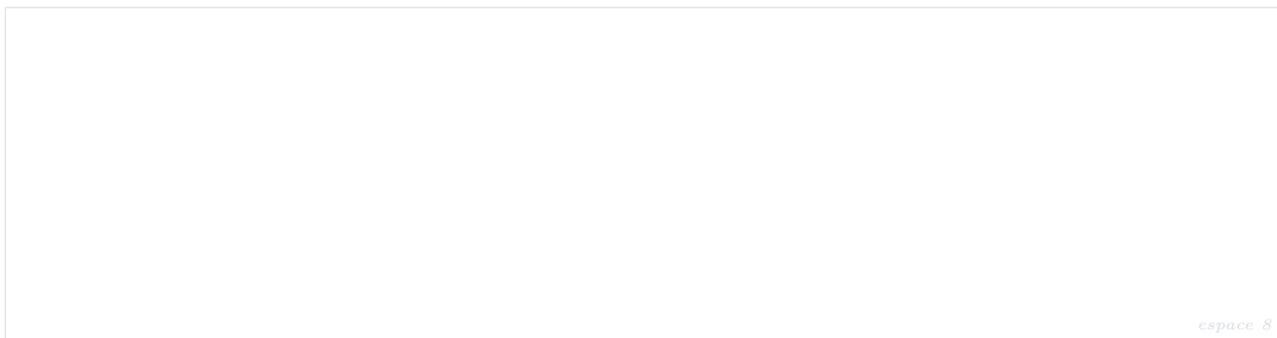
## 4 Équilibre d'oxydo-réduction

### Propriété

La réaction spontanée est la réaction de l'oxydant du couple de plus grand potentiel d'électrode avec le réducteur de plus faible potentiel d'électrode. À l'équilibre les potentiels des deux couples sont égaux.

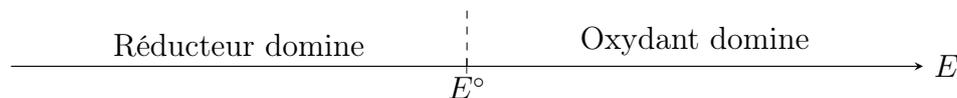


Pour déterminer qualitativement la réaction la plus favorable, on utilise à nouveau la règle du  $\gamma$ .

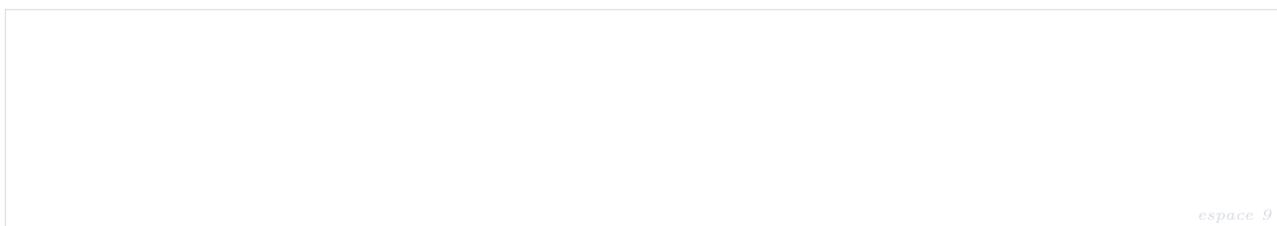


### Définition

On peut définir, en solution aqueuse, le **diagramme de prédominance** d'un couple rédox en fonction du potentiel de la solution :



Dans le cas des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , on remarque que les espèces  $\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ont des domaines de prédominance disjoints : elles réagissent spontanément.



### Constante d'équilibre

La constante d'équilibre d'une réaction s'écrit en exploitant l'égalité des potentiels des deux couples, obtenus avec la loi de Nernst.

*Exemple : Retrouver la constante d'équilibre de la réaction associée à la pile Daniell.*

espace 10

#### Application 9 – Constantes d'équilibre

Trouver les réactions entre les couples suivant et donner leur constante d'équilibre.

1.  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ ) et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ ).
2.  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $E^\circ = 0 \text{ V}$ ) et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ( $E^\circ = -0,76 \text{ V}$ ).
3.  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,51 \text{ V}$ ) et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ ).

#### Propriété

Si l'écart entre les potentiels redox est supérieur à 0,2 V, alors la réaction peut être considérée comme totale.

## Exercices

### Exercice 1 – Composition d'un système à l'équilibre

On considère un système de composition suivante :

$$[\text{Sn}^{2+}]_i = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Sn}^{4+}]_i = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}]_i = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Fe}^{3+}]_i = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Utilisation des potentiels :
  - 1.a. En utilisant les potentiels d'électrode des deux couples, indiquer le sens spontané d'évolution du système.
  - 1.b. En écrivant l'égalité des potentiels à l'équilibre, déterminer l'avancement final de cette réaction. En déduire la composition finale (précise) du système.
2. Utilisation de la relation de Guldberg et Waage :
  - 2.a. En comparant les potentiels standard, écrire l'équation de la réaction redox spontanée entre les deux couples. Déterminer sa constante d'équilibre.
  - 2.b. Calculer le quotient réactionnel initial et montrer que la réaction se déroule spontanément dans le sens direct.
  - 2.c. À l'aide de la relation de Guldberg et Waage, déterminer la composition finale du système.

*Données* :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ .

### Exercice 2 – Pile de concentration

On considère la pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, l'une dans un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  à  $c_1 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi-pile 1), l'autre dans un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  à  $c_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi-pile 2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifié assure la jonction électrolytique interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.

*Données* :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

1. Faire un schéma de cette pile.
2. Déterminer la polarité de la pile, les équations des réactions se déroulant dans chaque demi-pile et la réaction globale de fonctionnement de la pile.
3. Commenter l'appellation « pile de concentration » pour cette pile.
4. Déterminer les concentrations finales dans chaque bécher lorsque la pile cesse de débiter, ainsi que le potentiel de chaque couple à l'équilibre. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

### Exercice 3 – Dismutation de l'eau oxygénée

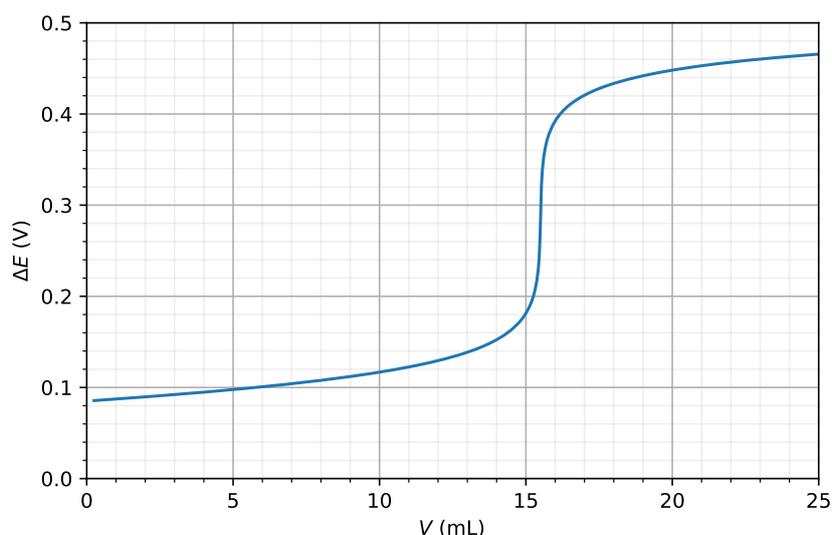
1. On considère une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, en équilibre avec le dioxygène de l'air. Puisque  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont présents, le potentiel d'électrode de cette solution peut être calculé à l'aide de la formule de Nernst appliquée au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ou bien au couple  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . En déduire la valeur du potentiel standard  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ .

- En plaçant les couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sur un axe en potentiel standard, montrer que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  est une espèce instable qui se dismute. Écrire l'équation de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le fait que l'on puisse tout de même conserver plusieurs mois une solution de peroxyde d'hydrogène.
- On considère 1 L d'une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On appelle « titre » d'une eau oxygénée le volume de dioxygène gazeux (mesuré en litre) que peut dégager 1 L d'eau oxygénée par dismutation, dans les conditions normales de température et pression ( $0^\circ\text{C}$ , 1 bar). Quel est le titre de cette eau oxygénée ?

Données :  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 4 – Titrage d'un sérum physiologique

On veut vérifier la teneur en ions chlorure d'un sérum physiologique. Pour cela, on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à un volume  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  d'une solution  $S$  préparée en diluant cinq fois le sérum étudié. On note l'apparition du précipité  $\text{AgCl(s)}$  dès les premières gouttes de solution versée. On suit l'évolution de la différence de potentiel  $\Delta E$  entre une électrode d'argent et une électrode au calomel saturé (notée E.C.S., basée sur le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}$ ). Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous.

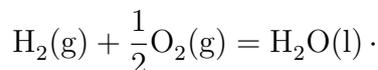


- Quelle précaution faut-il prendre avec l'électrode au calomel lorsqu'on réalise un tel dosage ?
- Expliquer pourquoi l'utilisation d'une électrode d'argent permet de suivre la concentration en ions argent au cours du titrage.
- Déterminer la concentration des ions chlorure dans la solution  $S$  puis dans le sérum.
- Comparer à l'indication portée sur l'étiquette du sérum : 0,9 % en masse de chlorure de sodium.

Données à  $25^\circ\text{C}$  :  $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; densité du sérum  $d = 1$ .

## Exercice 5 – Pile à combustible

Dans certaines piles à combustible, on utilise le dihydrogène comme combustible et le dioxygène comme comburant. La réaction globale de la pile a pour équation bilan :



1. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  correspondant à cette réaction (en fonction des activités des constituants). Cette réaction est en fait l'association de deux demi-équations d'oxydoréduction mettant en jeu les couples oxydant-réducteur  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ .
2. Écrire l'expression des deux demi-équations d'oxydoréduction.
3. Les deux demi-réactions ont lieu sur deux électrodes. Indiquer la réaction cathodique et la réaction anodique.
4. Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction pour les deux couples (à 298 K).
5. Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels standard des couples  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ . Calculer sa valeur à 298 K et commenter.

Données à 298 K :  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ .

## Exercice 6 – Éthylotest

Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2100 fois inférieure à celle du sang. Le seuil limite autorisé pour la conduite est de 0,50 g d'éthanol par litre de sang.



Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux orangés de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

1. Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
3. Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie atteignant le seuil de 0,50 g d'alcool par litre de sang.
4. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite.

Données : potentiels standard :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$   $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$  ; masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{K}) = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 7 – Dosage colorimétrique en retour

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) en présence d'acide sulfurique pour garantir un pH très acide. On donne les potentiels standard

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est vert pâle et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est jaune-orangé.

1. Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.
2. Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?
3. Justifier qu'il serait possible de suivre la réaction par potentiométrie. Déterminer le sens du saut de potentiel qui serait observé : est-il descendant ou montant ?

Pour contourner la difficulté sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour. Dans un bécher, on verse  $V_1 = 4,0 \text{ mL}$  de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration  $C_1$ . On y ajoute  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $90,0 \text{ mL}$ . On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque  $V_E = 12 \text{ mL}$  ont été versés.

4. Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer (II) ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate ?
5. Écrire l'équation bilan du titrage en retour.
6. Déterminer la concentration  $C_1$  de la solution de dichromate de potassium.

