

Chapitre C5

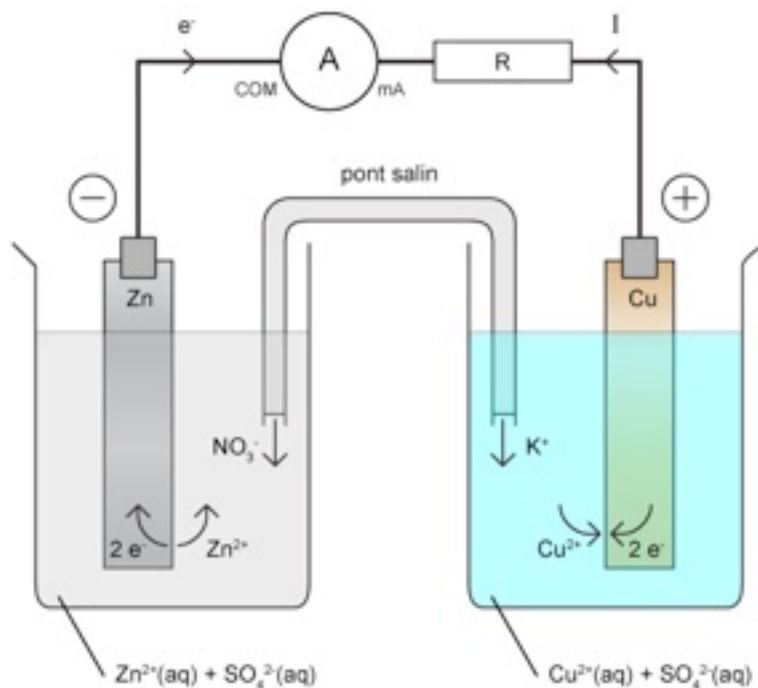
Oxydoréduction

Notions et contenus	Capacités exigibles
Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
Diagrammes de prédominance ou d'existence.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médismutation.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. <i>Capacité expérimentale : mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</i> <i>Capacité expérimentale : réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</i>

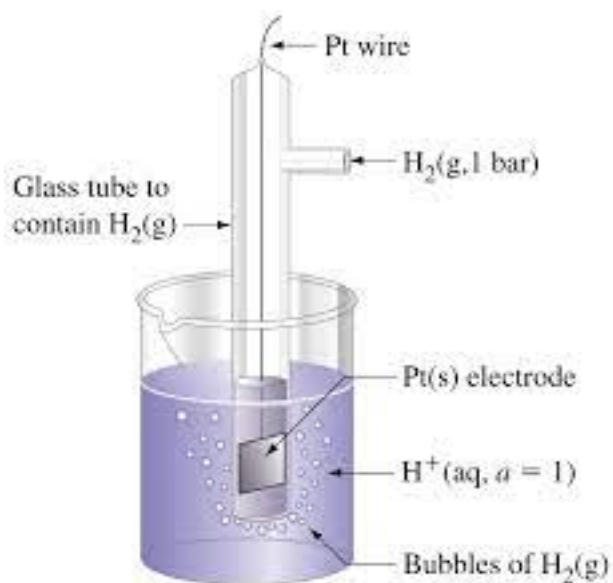
Questions de cours

- Définir le nombre d'oxydation. Indiquer les valeurs extrêmes théoriques pour un élément donné.
- Énoncer la formule de Nernst.
- Représenter la structure générale d'une pile électrochimique. Indiquer la nature des réactions aux électrodes et le mouvement des différentes particules chargées lors de son fonctionnement.
- Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction en fonction des potentiels redox standards des couples mis en jeu. À quelle condition la réaction est-elle thermodynamiquement favorisée ?

Document 1. Principe de fonctionnement de la pile Daniell



Document 2. Électrode Standard à Hydrogène (ESH)



Document 3. Potentiels redox standards à 25 °C

Oxydant	E° / V	Réducteur
$\text{F}_2(\text{g})$	2,87	F^-
$\text{O}_3(\text{g})$	2,08	$\text{O}_2(\text{g})$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,01	SO_4^{2-}
H_2O_2	1,77	H_2O
MnO_4^-	1,69	MnO_2
HClO	1,61	Cl_2
MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}
Cl_2	1,39	Cl^-
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1,33	Cr^{3+}
$\text{MnO}_2(\text{s})$	1,23	Mn^{2+}
$\text{O}_2(\text{g})$	1,23	H_2O
IO_3^-	1,19	I_2
$\text{Br}_2(\ell)$	1,08	Br^-
NO_3^-	0,96	$\text{NO}(\text{g})$
Ag^+	0,80	Ag
Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}
O_2	0,68	H_2O_2
I_2	0,62	I^-
Cu^{2+}	0,34	Cu
SO_4^{2-}	0,17	$\text{SO}_2(\text{g})$
Sn^{4+}	0,16	Sn^{2+}
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,09	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
CH_3COOH	0,05	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
H^+	0,00	$\text{H}_2(\text{g})$
Pb^{2+}	-0,13	Pb
Sn^{2+}	-0,14	Sn
Ni^{2+}	-0,23	Ni
Cd^{2+}	-0,40	Cd
Fe^{2+}	-0,44	Fe
Zn^{2+}	-0,76	Zn
Al^{3+}	-1,66	Al
Mg^{2+}	-2,37	Mg
Na^+	-2,71	Na
K^+	-2,92	K
Li^+	-3,04	Li

Exercice de cours A. Réactions d'oxydoréduction

On donne les couples redox : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Cl_2/Cl^- , HClO/Cl_2 , ClO^-/Cl_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, H^+/H_2 .
Le couple acide / base HClO/ClO^- a pour $\text{p}K_A = 7,5$.

Écrire les équations de réaction :

1. entre les ions permanganate et les ions Fe^{2+} en milieu acide,
2. entre le dihydrogène et le dioxygène,
3. de dismutation du dichlore, en milieu acide puis basique.

Exercice de cours B. Nombres d'oxydation

1. En se munissant d'une classification périodique, prévoir les valeurs extrêmes de nombre d'oxydation des éléments suivants : chlore Cl, soufre S, manganèse Mn, chrome Cr.
2. Déterminer les nombres d'oxydations des atomes présents dans les espèces suivantes (dont il faut connaître la **formule** et le **nom**).
 - permanganate MnO_4^-
 - dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 - hypochlorite ClO^-
 - peroxyde d'hydrogène H_2O_2
 - thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Exercice de cours C. Pile zinc-nickel

On réalise la pile constituée par une lame de nickel dans une solution de 100 mL de Ni^{2+} à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ reliée à une lame de zinc dans une solution de 50 mL de Zn^{2+} également à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les solides sont supposés présents en excès.

1. Calculer le potentiel de chacune des électrodes. En déduire la polarité de la pile et sa f.e.m.
2. Écrire l'équation bilan de la réaction ayant lieu dans cette pile.
3. Cette réaction est supposée quasi-totale. En déduire sa capacité.

Exercice de cours D. Couples du manganèse

Le manganèse intervient dans trois couples dans la classification du document 3.

1. Écrire la formule de Nernst pour ces trois couples.
2. À l'aide d'une combinaison linéaire appropriée, montrer que les potentiels redox de ces couples sont reliés entre eux. Vérifier avec les valeurs fournies.

Exercice de cours E. Réaction

1. Tracer le diagramme de prédominance de l'étain pour une concentration dissoute de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Les ions Sn^{2+} sont-ils stables ?

On place de l'étain solide en excès dans une solution de chlorure d'étain (Sn^{4+} , 4 Cl^-) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Écrire la réaction susceptible de se produire. Comment la qualifie-t-on ?
4. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter.
5. Déterminer l'état d'équilibre du système.

Exercice 1. Equations de réaction (★)

Équilibrer les réactions suivantes. On ajoutera au besoin des molécules d'eau et des ions H^+ .

1. $S_2O_3^{2-} + I_2 \neq S_4O_6^{2-} + I^-$
2. $H_2O_2 \neq O_2 + H_2O$
3. $ClO_4^- + I^- \neq HIO + Cl^-$
4. $NO_3^- + Al \neq NH_3 + Al^{3+}$
5. $Cr_2O_7^{2-} + CH_3OH \neq Cr^{3+} + HCOOH$
6. $Na + H_2O \neq Na^+ + H_2$

Exercice 2. Pile de concentration (★)

Deux demi-piles réalisant le couple Cu^{2+}/Cu sont associées :

- pour la première demi-pile on a $[Cu^{2+}]_0 = C_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $V_1 = 50 \text{ mL}$;
- pour la seconde demi-pile on a $[Cu^{2+}]_0 = C_2 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $V_2 = 100 \text{ mL}$.

1. Quelle demi-pile constitue le pôle positif, et laquelle le pôle négatif? Déterminer la f.e.m. initiale de la pile.
2. Que peut-on dire des concentrations des deux solutions lorsque la pile s'arrêtera? En déduire l'avancement final de la réaction.

Exercice 3. Réaction d'oxydoréduction (★★)

On mélange une solution de peroxodisulfate de potassium ($2K^+, S_2O_8^{2-}$) et une solution de sulfate de fer II (Fe^{2+}, SO_4^{2-}) de même volume $V = 10,0 \text{ mL}$ et de même concentration $c = 0,200 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

1. Déterminer la composition initiale du système.
2. Déterminer la (ou les) réaction(s) favorisée(s) thermodynamiquement.
3. Déterminer sa (leur) constante d'équilibre. Commenter.
4. Déterminer la composition finale du système.

Exercice 4. Ethylo test (★★)

Peu après avoir été consommé, l'alcool (l'éthanol de formule CH_3CH_2OH) 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 2100 fois inférieure à celle du sang.

Les alcootest jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromates de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

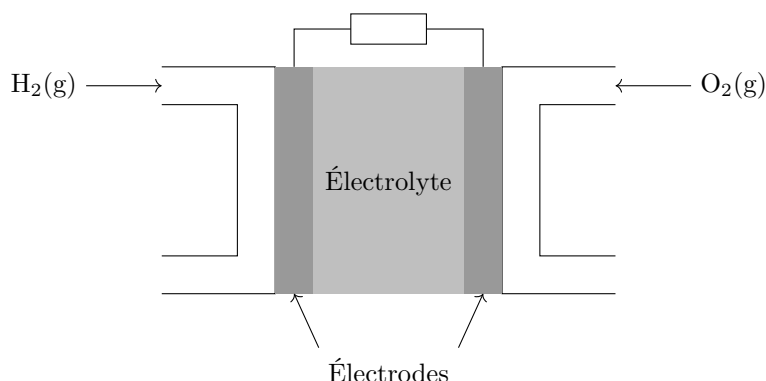
Donnée des potentiels redox standards :

- couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$
- couple CH_3COOH/CH_3CH_2OH : $E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$.

1. Ecrire l'équation responsable du changement de couleur.
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 réglementaire 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.

Exercice 5. Pile à combustible (★★)

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma ci-dessous.



Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène en continu. Les électrodes sont séparées par un électrolyte polymère solide qui laisse passer les protons.

Les couples redox mis en jeu sont ceux de l'eau, dont les potentiels redox standard à la température de fonctionnement de 353 K valent $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,18 \text{ V}$.

1. Attribuer à chaque électrode sa nature et sa polarité. Indiquer le sens conventionnel du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges.
2. Écrire les demi-équations électroniques relatives au fonctionnement de la pile. En déduire l'équation de la réaction ayant lieu lorsque la pile débite.

Pour alimenter le moteur d'une voiture électrique, on peut utiliser une telle pile à hydrogène. Le dihydrogène est stocké dans un réservoir maintenu à température ambiante (288 K) et pressurisé à 350 bars. Un détendeur permet une alimentation de la pile à une pression de 1 bar. L'oxygène provient de l'air à pression ambiante de 1 bar.

La pile globale est un ensemble de piles élémentaires montées en série qui doit pouvoir délivrer une tension de 150 V.

3. En négligeant toute dissipation, combien de piles doivent être montées en série ? On rappelle que l'air atmosphérique contient 21 % de O_2 .
4. Quelle doit être la taille du réservoir pour pouvoir effectuer en autonomie un parcours nécessitant une demande énergétique correspondant à une puissance moyenne 30 kW pendant 6 heures ?

Réponses

Exercice 2 : 1. $e = E_2 - E_1 = 0,03 \text{ V}$; 2. $[\text{Cu}^{2+}]_{eq} = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 3 : 2. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; 3. $K^\circ = 2,15 \times 10^{41}$; $x_{eq} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 4 : 1. $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) = 4\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + 11\text{H}_2\text{O}(\ell)$; 2. $K^\circ = 10^{228}$; 3. $n = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}$; 4. $m' = 1 \text{ mg}$.

Exercice 5 : 2. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$; 3. 128 cellules ; 4. $V(\text{H}_2) = 1,5 \text{ L}$.