

Exercice n°1: alcootest

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 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.



Potentiels standard :

couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$;

couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: $E^\circ = 0,19 \text{ V}$;

Masses molaires atomiques :

$M_{\text{H}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}} = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{K}} = 39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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.

Exercice n°2: Sens d'une réaction

♦ On met en contact du cuivre solide et les ions Cu^+ et Cu^{2+} . Écrire l'équation de réaction la plus probable spontanément.

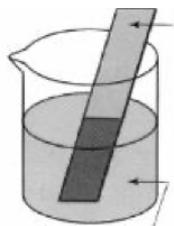
Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,16 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$.

♦ On met en contact du fer solide et les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Même question que précédemment.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,44 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

♦ Ces réactions sont-elles des dismutations, des médiamutations ou aucune des deux ?

◆ Parmi les cas suivants, écrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit lorsque cela est possible.



	Ag ⁺	Ag	
	Cu ²⁺	Cu	
	H ⁺	H ₂	
	Sn ²⁺	Sn	
	Ni ²⁺	Ni	
	Fe ²⁺	Fe	
	Zn ²⁺	Zn	
	Mg ²⁺	Mg	
Pouvoir oxydant croissant ↑			Pouvoir réducteur croissant ↓

Echelle des potentiels d'oxydoréduction.

- lame de fer dans une solution de Zn²⁺
- lame de fer dans une solution de Ag⁺
- lame de zinc dans une solution de Fe²⁺
- lame de zinc dans une solution de Cu²⁺

◆ L'acide chlorhydrique attaque l'étain métal Sn en produisant un dégagement de dihydrogène.

Couples : H⁺/H₂ et Sn²⁺/Sn. (voir échelle des potentiels d'oxydoréduction).

Écrire l'équation bilan de cette réaction. Pourquoi se produit-elle dans ce sens?

Quelle masse d'étain est oxydée par 100 mL d'une solution acide de concentration 1 mol.L⁻¹? M(Sn) = 118,7 g.mol⁻¹.

Quel est le volume de dihydrogène dégagé dans les conditions normales (Volume molaire: 22,4 L.mol⁻¹).

Calculer la concentration en ions étain Sn²⁺ dans la solution lorsque la réaction, supposée quasi totale, est terminée?

◆ On mélange 10,00 mL de solution de sulfate de manganèse (MnSO₄) et 10,00 mL de solution de permanganate de potassium (K⁺, MnO₄⁻), toutes deux à 0,10 mol · L⁻¹.

Calculer la constante de la réaction et en déduire la composition finale de la solution obtenue à pH nul.

On donne : E°(MnO₄⁻(aq)/MnO₂(s)) = 1,70 V et E°(MnO₂(s)/Mn²⁺(aq)) = 1,23 V.

Exercice n°3: pile à hydrogène

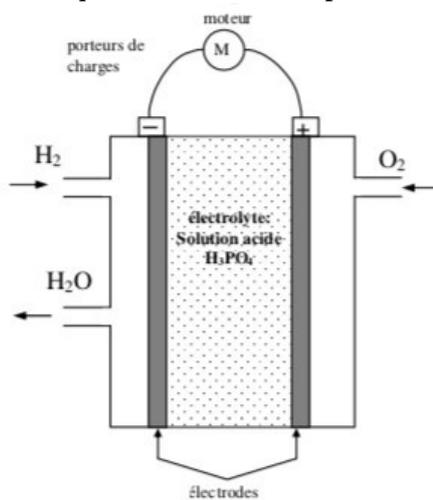
L'électrolyseur et la pile à hydrogène (4min) <https://youtu.be/AFZZoMc8PjU>

Voiture . hydrogène (8 min) <https://youtu.be/AlrmFv9KYmk>

Le principe des piles à combustible a été découvert par l'électro-chimiste William Grove en 1839, mais leur utilisation réelle ne date que des années 1960, à l'occasion des programmes spatiaux de la NASA.

Ces piles alimentaient en électricité les ordinateurs de bord des vaisseaux Gemini et Appolo et fournissaient l'eau de consommation.

En effet, par comparaison aux piles salines et alcalines, les piles à combustible, type hydrogène/oxygène, présentent deux avantages: faire appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et être non polluantes car libérant de l'eau.



Le principe de fonctionnement est simple: la cellule de réaction est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte (exemple: l'acide phosphorique H₃PO₄). Elle est alimentée en dihydrogène et en dioxygène en continu.

Le fonctionnement de la pile repose sur une réaction d'oxydoréduction au niveau des électrodes.

Données:

Masses molaires atomiques : M(H) = 1,0 g.mol⁻¹ M(O) = 16,0 g.mol⁻¹

Constante d'Avogadro: N_A = 6,02. 10²³ mol⁻¹

Charge électrique élémentaire: e = 1,6 . 10⁻¹⁹ C

Faraday: 1 F = 96500 C.mol⁻¹

1. Schéma de la pile à combustible

1.1. Quelle est la nature des porteurs de charges à l'extérieur de la pile?

1.2. Légender le schéma de la pile en indiquant le sens conventionnel de circulation du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges, à l'extérieur de la pile (en ajoutant des flèches bien orientées).

2. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont: H⁺_(aq) / H_{2(g)} et O_{2(g)} / H_{2O(l)}

2.1. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

2.2. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

3. Le réactif qui est réduit est appelé le "combustible" de la pile.

3.1. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible? Justifier la réponse en définissant la réaction de réduction.

3.2. Préciser le nom de l'électrode où se produit la réduction. Cette électrode est-elle le pôle positif ou négatif de la pile?

4. Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

4.1. Calculer la quantité de matière de dihydrogène $n(\text{H}_2)$ correspondant à cette masse, puis le volume de dihydrogène $V(\text{H}_2)$ en mètre-cube (m^3), dans les conditions où le volume molaire V_m est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.2. Justifier le fait que les piles à combustible ne soient pas encore utilisées dans les voitures, en utilisant la réponse à la question 4.1.

Remarque: si l'hydrogène est l'élément le plus abondant sur Terre, l'hydrogène gazeux pur est beaucoup moins courant. Il doit être produit selon un procédé énergivore, souvent par séparation de l'hydrogène du gaz naturel, ce qui produit du dioxyde de carbone comme sous-produit. C'est un gaz très inflammable qui peut provoquer des incendies et des explosions s'il n'est pas manipulé correctement. C'est ce qui en fait son coût prohibitif (15 €/kg).

4.3. Rappelons la loi des gaz parfaits: $P\cdot V = n\cdot R\cdot T$ avec: P (pression du gaz); V (volume du gaz); n (quantité de matière de gaz) ; R (constante des gaz parfaits) ; T (température du gaz) .

Proposer un moyen de réduire l'espace occupé par ce gaz, à température ambiante, pour la quantité de matière n de gaz calculée précédemment. Justifier la réponse à l'aide de la loi précédente.

5. Dans la navette spatiale, les piles à combustibles débitent un courant d'intensité $I = 200 \text{ A}$.

5.1. Calculer la charge électrique Q libérée en 24 heures.

5.2. En déduire la quantité de matière n_p des porteurs de charge, ayant circulé dans le circuit de la navette, pendant 24 heures et la quantité de matière $n(\text{H}_2)$ de dihydrogène consommée.

Exercice n°4: anode sacrificielle

La corrosion est un phénomène bien connu des marins. Les bateaux dont la coque est en acier en sont victimes et doivent en être protégés. Une méthode de protection consiste à poser à la surface de la coque des blocs de métal que l'on appelle « anodes sacrificielles ».



Image provenant du site www.hisse-et-oh.com

L'objectif de l'exercice est d'évaluer, à l'aide des documents ci-après, la masse de l'anode sacrificielle nécessaire à la protection d'un bateau.

Document 1. Le phénomène de corrosion

La corrosion d'un métal M est sa transformation à l'état de cation métallique M^{k+} par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau.

Le métal perd un ou plusieurs électrons, il est oxydé selon la demi-équation rédox : $\text{M} = \text{M}^{k+} + k e^-$.

Une mole de métal oxydé produit k moles d'électrons.

Document 2. Potentiels standard de différents métaux

Pour prévoir les réactions d'oxydoréduction, on peut s'appuyer en première approche sur l'échelle suivante, appelée échelle des potentiels standard. Tous les couples oxydant/réducteur peuvent être classés par leur potentiel standard.

Échelle des potentiels standard E° de quelques couples à 20°C :

Élément	Couple	Potentiel standard (V)
Plomb	Pb^{2+} / Pb	-0,126
Étain	Sn^{2+} / Sn	-0,138
Nickel	Ni^{2+} / Ni	-0,257
Fer	Fe^{2+} / Fe	-0,447
Zinc	Zn^{2+} / Zn	-0,760
Aluminium	Al^{3+} / Al	-1,67
Magnésium	Mg^{2+} / Mg	-2,37

Lorsque deux métaux sont en contact et peuvent être oxydés par le dioxygène, c'est celui dont le couple a le potentiel standard le plus faible qui s'oxyde : il constitue l'anode et protège l'autre métal qui ne réagira pas.

Document 3: protection d'un bateau avec coque en acier

Lors de l'oxydation de l'anode sacrificielle, il s'établit un courant de protection au niveau de la surface S de la coque immergée. Sa densité de courant moyenne, intensité de courant par unité de surface, vaut: $j = 0,1 \text{ A.m}^{-2}$.

Ce courant a son origine dans la charge électrique échangée lors de la réaction d'oxydo-réduction. L'intensité I d'un courant électrique peut s'exprimer en fonction de la charge électrique Q échangée au cours de la réaction pendant une durée Δt :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

où, dans le système international, I s'exprime en ampère (A), Q en coulomb (C) et Δt en seconde (s).

Questions préalables

Un bateau possède une coque en acier donc composée essentiellement de fer. Écrire la demi-équation de l'oxydation du fer métallique en considérant uniquement les couples du **document 2**. Citer en justifiant votre réponse, les métaux du tableau du **document 2** susceptibles de protéger la coque en acier d'un bateau. Pourquoi l'anode utilisée est-elle qualifiée de «sacrificielle» ?

Problème

On désire protéger pendant une année la coque en acier d'un bateau par une anode sacrificielle en zinc. La surface de coque immergée dans l'eau de mer vaut $S = 40 \text{ m}^2$. Une anode sacrificielle sur une coque de bateau doit être remplacée quand elle a perdu 50 % de sa masse.

Quelle est la masse totale d'anode sacrificielle en zinc qu'on doit répartir sur la coque pour la protéger pendant une année ? Exercer un regard critique sur la valeur trouvée.

Données:

- Masse molaire du zinc: $M = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$
- Une mole d'électrons possède une charge électrique $q = 9,65 \times 10^4 \text{ C}$