

TD25 : Réactions d'oxydo-réduction

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

- ▷ Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant : TLB1
- ▷ Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique : TLB2
- ▷ Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple : TLB2,3, ex4
- ▷ Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode : TLB4, ex1,2
- ▷ Déterminer la capacité électrique d'une pile : ex2,3
- ▷ Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires : TLB5,6
- ▷ Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples : TLB5,6,7

1 Questions de cours

QC1 : Oxydants et réducteurs.

QC2 : Donner la nature (oxydante ou réductrice) et la formule des ions thiosulfate, des ions permanganate, des ions hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.

QC3 : Nombre d'oxydation.

QC4 : Formule de Nernst.

QC5 : Piles électrochimiques.

QC6 : Électrodes de référence.

2 Tester les bases

TLB1 : Caractère oxydant ou réducteur des corps simples

1 1,0 H Hydrogène								2 4,0 He Hélium
3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium	5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 18,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon	
11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium	13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 40,0 Ar Argon	

1. En vous appuyant sur leur position dans le tableau périodique, prévoir le caractère oxydant ou réducteur des atomes :

- de sodium ;
- de magnésium ;
- d'aluminium ;
- d'oxygène ;
- de chlore ;
- d'argon.

2. Déterminer les nombres d'oxydation extrêmes de ces éléments chimiques.

TLB2 : Oxydant et réducteur d'un couple

1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément manganèse (Mn) dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{MnO}_{4(aq)}^-$, $\text{MnO}_{2(s)}$.

2. En déduire les couples oxydant/réducteur possibles, et décrire le rôle des différentes espèces chimiques dans ces couples. Quel adjectif pourrait qualifier MnO_2 du point de vue des réactions d'oxydo-réduction ?

TLB3 : Pile au méthanol (CCINP 2022)

Une pile à combustible au méthanol ($CH_3OH_{(l)}$) est une solution pour stocker de l'électricité à bord d'un bateau. L'entretien du dispositif est très basique. Le méthanol se stocke sous forme liquide et la recharge de la pile s'en trouve donc très aisée.

Le méthanol peut être utilisé dans une pile à combustible dont le schéma de principe est décrit dans la figure ci-dessous.

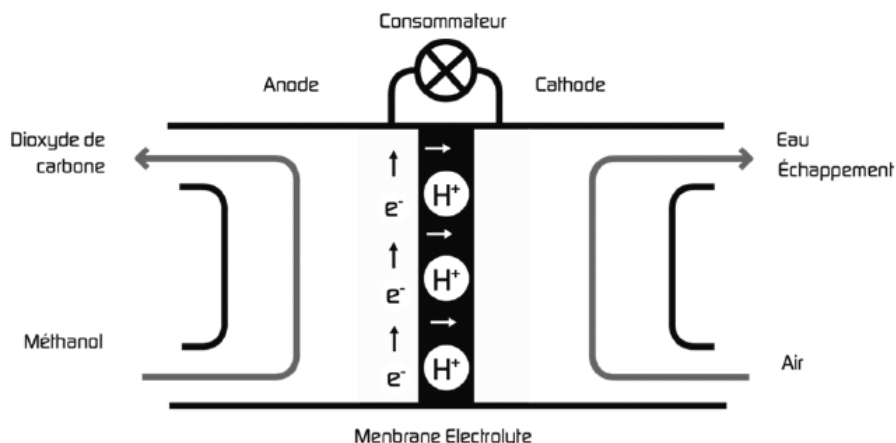


FIGURE 1 – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible au méthanol

1. Identifier les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette pile.
2. En utilisant un sens d'écriture conforme au sens réel de réaction, écrire les demi-équations d'oxydo-réduction à chaque électrode. Préciser s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
3. En déduire que l'équation globale de fonctionnement de cette pile est identique à celle de la combustion du méthanol.

Un extrait de la fiche de sécurité du méthanol est rapporté ci-dessous.


Mention d'avertissement	Danger
Pictogrammes	
	
Mentions de danger	
H225	Liquide et vapeurs très inflammables.
H301+H311+H331	Toxique par ingestion, par contact cutané ou par inhalation.
H370	Risque avéré d'effets graves pour les organes.

FIGURE 2 – Étiquetage sur une bouteille de méthanol

4. Donner trois conseils de prudence relatifs au maniement du méthanol.

5. Donner au moins un conseil supplémentaire quant à l'utilisation de la pile à combustible au méthanol dans un espace confiné tel qu'un bateau.

TLB4 : Étude d'une pile

On considère à 298K la pile constituée :

- ▷ d'un bécher contenant une solution d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_4^{2-}$ (aq) à $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans de la potasse ($K_{(aq)}^+, HO_{(aq)}^-$) à $\text{pH} = 14$;
- ▷ d'un fil de zinc ;
- ▷ d'un barreau de graphite recouvert d'un mélange d'oxyde de manganèse (IV) $MnO_{2(s)}$ et d'hydroxyde de manganèse (II) $Mn(OH)_{2(s)}$.

On donne $E^\circ_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(s)} = 0,47\text{V}$ et $E^\circ_{MnO_{2(s)}/Mn(OH)_{2(s)}} = 0,79\text{V}$.

1. Déterminer la réaction de fonctionnement de la pile, sa représentation conventionnelle et sa tension à vide.
2. Identifier l'anode, la cathode, et la réaction de fonctionnement de la pile.

TLB5 : Oxydation du cuivre par l'acide nitrique

On plonge une lame de cuivre dans de l'acide nitrique dilué. Prévoir la réaction d'oxydo-réduction qui aura lieu.

On donne : $E^\circ(H^+/H_{2(g)}) = 0,00\text{V}$; $E^\circ(NO_3^-/NO_{(g)}) = 0,96\text{V}$; $E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = 0,34\text{V}$.

TLB6 : Échelle des potentiels

On donne les potentiels standard :

$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80\text{V}$; $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00$.

Prévoir la réaction thermodynamiquement favorisée (ou son absence) dans les cas suivants :

1. Du zinc $Zn_{(s)}$ est plongé dans une solution d'acide chlorhydrique.
2. On place de l'argent $Ag_{(s)}$ dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

TLB7 : Constante d'équilibre

On donne $E^\circ(Ag^+/Ag_{(s)}) = E_1^\circ = 0,80\text{V}$ et $E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = E_2^\circ = 0,34\text{V}$.

Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre les ions argent et le cuivre. Commenter.

TLB8 : Demi-équations électroniques

1. Écrire la demi-équation électronique associée au couple Cu^{2+}/Cu .
2. Déterminer la demi-équation électronique associée au couple IO_3^-/I_2 en milieu basique.
3. Déterminer la demi-équation électronique associée au couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ en milieu acide.
4. Établir l'équation d'oxydo-réduction entre $Cr_2O_7^{2-}$ et Cu en milieu acide.

TLB9 : Composés azotés

1. Placer sur une échelle des nombres d'oxydation pour l'élément azote les divers composés : N_2 (diazote), NH_3 (ammoniac), NO (monoxyde d'azote), NO_2 (dioxyde d'azote), HNO_2 (acide nitreux, $pK_A = 3,2$), NO_2^- (ion nitrite), HNO_3 (acide nitrique, acide fort), NO_3^- (ion nitrate).
2. Écrire les demi-équations électroniques, puis l'équation d'oxydo-réduction, correspondant à la dismutation de N^{+III} en N^{+II} et N^{+V} :
 - a) en milieu acide ;
 - b) en milieu basique.

3 Exercices

Exercice 1 : MOXIE (CCINP 2023)

Mars Oxygen ISRU Experiment, littéralement "expérience d'utilisation in situ des ressources en oxygène de Mars", ou MOXIE, est un instrument du rover Perseverance. Il est destiné à démontrer la faisabilité de la production de dioxygène sur Mars par électrolyse à oxyde solide, appelée SOEC en anglais, du dioxyde de carbone qui constitue 95% de l'atmosphère martienne.

Le 20 avril 2021, MOXIE a produit un total de 5,4 g de dioxygène en une heure, ce qui peut permettre à un astronaute de respirer normalement pendant une dizaine de minutes. MOXIE aspire, compresse et chauffe les gaz atmosphériques martiens au travers d'un filtre, d'un compresseur à spirale et d'éléments chauffants isolés thermiquement, puis scinde le dioxyde de carbone CO_2 en dioxygène O_2 et monoxyde de carbone CO par électrolyse à oxyde solide.

Une SOEC présente le fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxyde solide, appelée SOFC.

Nous commencerons par l'étude d'une pile électrochimique classique pour comprendre le principe de fonctionnement de la pile à combustible, puis du module d'électrolyse MOXIE.

La pile classique considérée est constituée de demi-piles séparées par un pont salin : une électrode de zinc solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ et une électrode de cuivre solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$.

1. Réaliser un schéma de la pile électrochimique classique précédente.
2. Écrire les demi-équations se produisant à l'anode et à la cathode en précisant à chaque fois s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
3. Indiquer le sens de circulation et la nature des porteurs de charge dans les fils électriques.
4. Quelle est la nature des porteurs de charge dans le pont salin ? Préciser le rôle de ce pont.

La pile à combustible considérée est alimentée en dihydrogène gazeux $\text{H}_{2(g)}$ et dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$. Les couples oxydo-réducteurs sont : $\text{H}^{+}_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Le cœur de la pile est composé de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte.

5. Le réactif oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
6. Écrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction.
7. Écrire les formules de Nernst associées à ces deux couples (on considérera un fonctionnement à la température ambiante de 298K).
8. Déterminer l'expression de la force électromotrice de cette pile.

Une variante de la pile à combustible étudiée ci-dessus est une pile à oxydes solides (SOFC en anglais), dans laquelle les ions oxyde O^{2-} migrent de la cathode alimentée en air vers l'anode alimentée en dihydrogène et où l'eau est produite.

Une telle pile à combustible de type SOFC utilise comme oxyde solide la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ en anglais) correspondant à une substitution partielle d'ion zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2 .

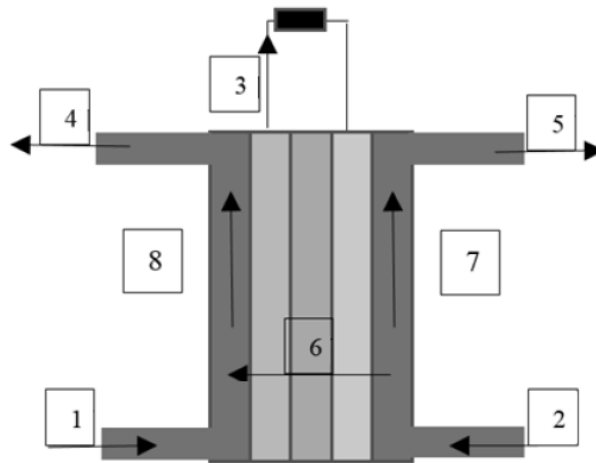


FIGURE 3 – Schéma de la pile à combustible SOFC

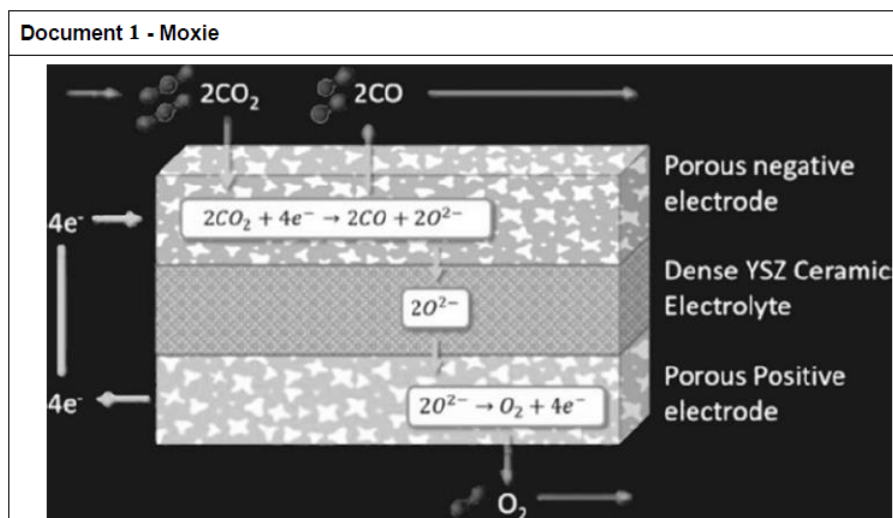
9. Établir la correspondance entre les huit numéros du schéma de la figure ci-dessus et la liste suivante : $H_{2(g)}$, air (dont $O_{2(g)}$), O^{2-} , électrons, anode, cathode, $H_2O(l) + H_{2(g)}$, air appauvri.
10. La cathode constitue-t-elle le pôle positif ou négatif ? Justifier.

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.

11. En considérant le dihydrogène comme un gaz parfait, calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à $20^\circ C$ sous pression atmosphérique ($p_{atm} = 1,0 \times 10^5 Pa$). Commenter la valeur obtenue.

On considère maintenant l'électrolyse de l'eau $H_2O(l)$ qui correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire à la formation par voie électrochimique d' $H_{2(g)}$, ainsi que d' $O_{2(g)}$, par l'application d'un courant électrique au travers de deux électrodes séparées par un électrolyte.

12. Donner l'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau.



13. À partir du document 1, écrire l'équation de la réaction bilan de l'électrolyseur utilisant le CO_2 de l'atmosphère martienne.

14. Dans quel but l'électrolyse du dioxyde de carbone peut-elle être mise en oeuvre sur Mars ou dans la station spatiale internationale ?

Données :

Potentiels standards : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34\text{V}$; constante des gaz parfaits : $R = 8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; constante de Faraday : $9,65 \times 10^4\text{C}$.

Exercice 2 : Pile à combustible (CCINP 2018)

Le dihydrogène peut être utilisé en tant que combustible dans une pile à hydrogène selon une réaction d'oxydo-réduction. Les deux réactifs sont le dihydrogène et le dioxygène présent dans l'air. Les couples d'oxydo-réduction mis en jeu sont ceux de l'eau : $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$ (ou $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$).

Pour mettre en oeuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. La réaction est favorisée par la présence d'un catalyseur dont on ne mentionnera plus la présence par la suite. La pile débite dans une charge résistive modélisée par une résistance R .

1. Écrire les demi-équations électroniques relatives au fonctionnement de la pile.
2. En déduire l'équation de la réaction ayant lieu lorsque la pile débite.
3. Recopier et compléter le schéma de la pile à hydrogène présenté ci-dessous en repérant les espèces en présence à l'anode et à la cathode. Indiquer le sens conventionnel du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges. Indiquer les polarités des électrodes.

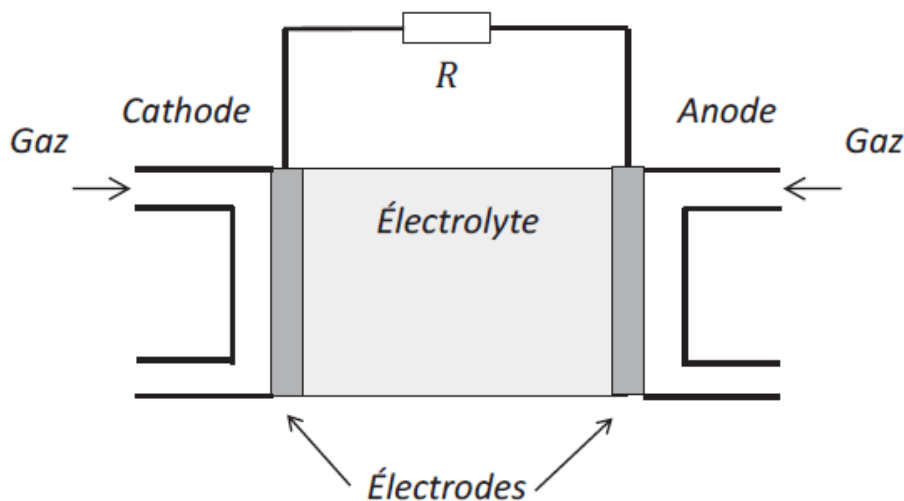


FIGURE 4 – Pile à combustible débitant sur une résistance R

4. Quelle est l'utilité de l'électrolyte ?

On estime à 500 moles la quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour faire rouler une voiture sur une distance de 100 kilomètres.

5. Quelle est la quantité de matière de porteurs de charge n_{e^-} nécessaire pour parcourir 100 kilomètres ?

6. Quelle est la charge électrique Q libérée par ces porteurs de charge ? On donne le nombre de Faraday $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

7. En réalité, la pile à hydrogène est constituée de 256 cellules câblées en série, délivrant une tension de 0,7V chacune. Elle développe par ailleurs une puissance totale de 20 kW. Déterminer le temps nécessaire pour parcourir la distance désirée de 100 kilomètres. Votre démarche sera clairement exposée.

8. Calculer la vitesse en $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ du véhicule équipé d'une telle pile à hydrogène. Conclure sur les améliorations à apporter à ce projet pour voir les voitures rouler à l'acide formique.

Exercice 3 : Nettoyage par électrolyse d'une piscine (CCINP 2017)

On s'intéresse à un système de désinfection de l'eau de piscine par électrolyse au sel.

Document 1 - Électrolyse de sel

« L'électrolyse de sel » est un système de désinfection de l'eau de piscine dont le principe est de fabriquer du « chlore actif » à partir du sel préalablement dissous dans l'eau de la piscine. Une petite quantité de chlore est libérée de façon permanente, ce qui assure la désinfection de l'eau. Conseil : adjoindre à l'électrolyseur une régulation de pH automatique car le procédé d'électrolyse fait monter le pH de l'eau.

D'après <http://www.piscine-clic.com/>

Document 2 - Fonctionnement de « l'électrolyse de sel »

Du sel est mis directement dans la piscine (environ $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ - la mer étant 9 fois plus salée).

Dès que le système de filtration est en marche, le cycle de transformation en 3 étapes peut commencer :

1. Formation de « chlore actif »

Une cellule d'électrolyseur, munie d'électrodes en titane, est placée sur le circuit de filtration, en aval, sur le circuit « retour piscine ».

Ces électrodes sont polarisées par un courant continu à basse tension (4 à 7 V).

Quand l'eau passe entre les électrodes, il se produit :

- sur l'électrode positive (+) l'oxydation des ions chlorure qui aboutit à la formation de dichlore ;

- sur l'électrode négative (-) la réduction des molécules d'eau qui donne, entre autres espèces, des ions HO^- ;

- en réagissant sur les ions HO^- , le dichlore se transforme en ion hypochlorite.

2. Action désinfectante du « chlore actif »

Comme le dichlore, l'ion hypochlorite ClO^- en solution aqueuse est un puissant désinfectant qui élimine les micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, algues...) avec une grande efficacité.

3. Régénération des ions chlorure

Une fois sa mission désinfectante accomplie et sous l'effet des UV, les ions hypochlorite sont à nouveau transformés sous forme d'ions chlorure. C'est pourquoi on n'a

jamais cette sensation désagréable de chlore dans la piscine.

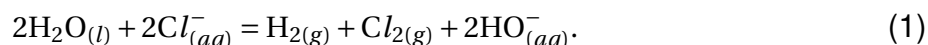
1. Les ions chlorure, la molécule de dichlore... correspondent à l'élément chlore. Qu'est-ce qui caractérise l'élément chlore ?

2. Donner la définition d'un oxydant.

3. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction se produisant à l'électrode positive de l'électrolyseur.

4. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction se produisant à l'électrode négative en milieu basique sachant qu'il s'y produit aussi un dégagement de dihydrogène gazeux.

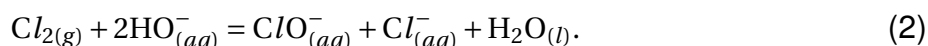
5. Montrer que l'équation bilan de l'électrolyse est :



La tension aux bornes de la cellule d'électrolyse est de 7,0V et l'intensité du courant est de 15A. Sur la notice de la cellule d'électrolyseur, on peut lire : « production de dichlore : 19 g/h ».

6. Montrer que la masse de dichlore produite est conforme à l'information indiquée sur la notice.

Les ions hydroxyde et le dichlore formés sont consommés lors d'une nouvelle transformation chimique, supposée rapide et totale, dont l'équation est :



7. Déterminer les nombres d'oxydation du chlore dans Cl_2 , ClO^- et Cl^- .

8. En déduire le nom donné à la réaction (2).

Données :

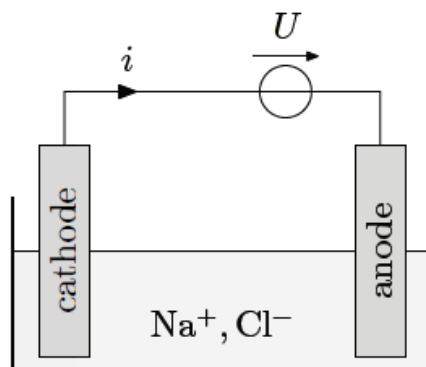
▷ $1\mathcal{F} = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

▷ Couples rédox : $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$; $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$

▷ Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{Na}) = 23,0$; $M(\text{Cl}) = 35,5$

Exercice 4 : Étude d'une cellule d'électrolyse (CCS 2018)

Un 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 $\text{H}_{2(g)}$ et de $\text{Cl}_{2(aq)}$. L'électrolyseur est placé en amont d'un système de filtrage de l'eau.

1. Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode.

L'eau d'une piscine est maintenue à un pH compris entre 7,0 et 7,4.

2. Écrire l'équation modélisant la réaction chimique qui, à partir de $\text{Cl}_{2(aq)}$ en solution aqueuse, forme $\text{Cl}^-_{(aq)}$ et $\text{ClO}^-_{(aq)}$.

3. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

On envisage dans la suite une piscine de particulier de contenance $V_0 = 150 \text{ m}^3$.

4. Avant la mise en fonctionnement de l'électrolyseur, l'eau de la piscine doit être salée avec une teneur en sel d'environ $c_s = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (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 ?

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 $\dot{m}_{max} = 26 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ de Cl_2 . Pour ce modèle, $U = 7,5 \text{ V}$.

5. Calculer la valeur de i correspondant au fonctionnement maximal. On supposera le fonctionnement idéal.

6. Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale. Commenter le résultat.

Données :

Masse molaire atomique de Cl : $M_{Cl} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Constante de Faraday $F = N_A \cdot e = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4 Question ouverte :

La réaction $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)} + \text{Br}^-_{(aq)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{AgBr}_{(s)}$ est spontanée dans le sens direct.

Décrire une pile où elle peut avoir lieu. Préciser la polarité de cette pile et donner sa représentation conventionnelle.