



TD 22 - Équilibre d'oxydoréduction

Compétences et capacités scientifiques mises en œuvre dans ce TD

- ✓ Calculer le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule
- ✓ Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple
- ✓ Écrire le demi-équation d'un couple redox
- ✓ Écrire l'équation bilan d'une réaction redox
- ✓ Savoir utiliser la formule de Nernst
- ✓ Calculer la constante d'équilibre d'une réaction redox à partir des potentiels standards des couples mis en jeu
- ✓ Décrire le fonctionnement d'une pile électrochimique, déterminer la capacité d'une pile

Niveau	Programme d'entraînement
Facile	Exercices 1, 2, 4
Intermédiaire	Exercices 1, 3, 4
Avancé	Exercices 1, 3, 4, 5

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

Exercice n° 1 : Couples de l'élément manganèse (★)

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

Exercice n° 2 : Potentiel de Nernst (★)

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

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

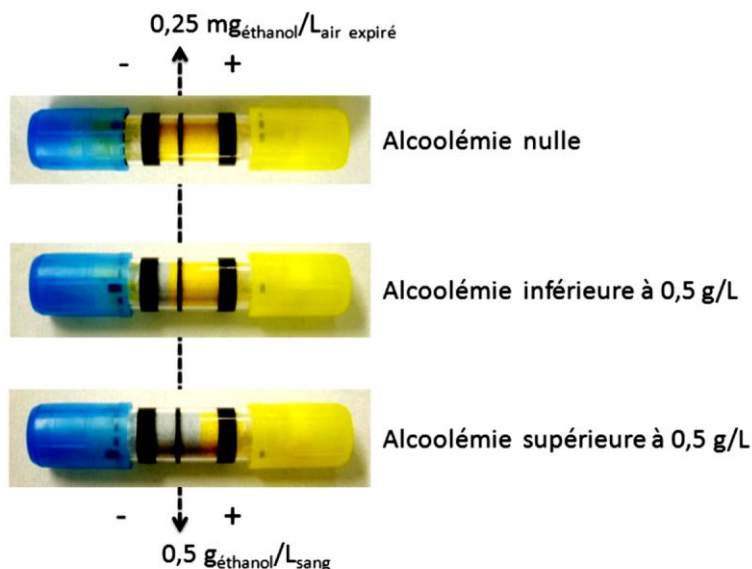
Données :

$$E^\circ(Ag^+/Ag_{(s)}) = 0,80 \text{ V}, \quad E^\circ(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0,44 \text{ V}, \quad E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V},$$

$$E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}, \quad E^\circ(Cl_{2(g)}/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$$

Exercice n° 3 : Principe de l'éthylotest à usage unique (★★)

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'éthylotest est l'oxydation de l'éthanol CH_3CH_2OH par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

- 1) Écrire 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 :

Couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} : E^\circ_1 = 1,33 V$

Couple $CH_3COOH/CH_3CH_2OH : E^\circ_2 = 0,19 V$

Masses molaires atomiques (en $g \cdot mol^{-1}$) : $M_H = 1$; $M_C = 12$; $M_O = 16$; $M_K = 39$; $M_{Cr} = 52 g \cdot mol^{-1}$.

Exercice n° 4 : Pile Nickel Argent (★★)

On étudie une pile électrochimique en associant deux couples redox Ni^{2+}/Ni et Ag^+/Ag de potentiels standards : $E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0,25 V$ et $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 V$. Dans la 1^{ère} demi-pile, une lame de nickel de masse $m_1 = 2 g$ plonge dans 100mL 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 fem 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 Ag^+ et Ni^{2+} ?
 - c) Que vaut la fem au bout d'1 h de fonctionnement ?

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

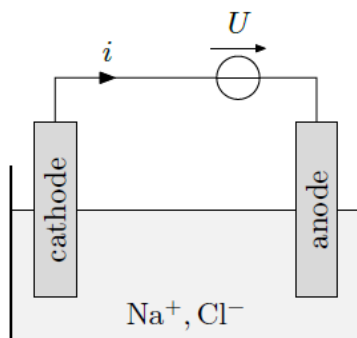
Exercice n° 5 : Traitement d'une eau de piscine par électrolyse (★★★)

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.

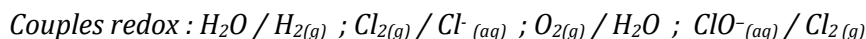
L'électrolyseur est constitué de deux électrodes en titane. Le schéma de principe est donné ci-dessous.



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 $\text{H}_2(\text{g})$ et de $\text{Cl}_2(\text{aq})$. L'électrolyseur est placé en amont du système de filtrage de l'eau.

Données :

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



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

- 1) Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode en milieu basique. (on fera apparaître OH^- au lieu de H^+)
- 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 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ en solution aqueuse basique, forme $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{ClO}^-(\text{aq})$. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

On envisage dans la suite une piscine de contenance $V_0 = 150 \text{ m}^3$. 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 $26 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ de Cl_2 . Pour ce modèle, $U = 7,5 \text{ V}$.

- 3) Avant la mise en fonctionnement de l'électrolyseur, l'eau de la piscine doit être salée avec une teneur en sel d'environ $C_s = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (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 ?
- 4) Calculer la valeur de i correspondant au fonctionnement maximal.
- 5) Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale