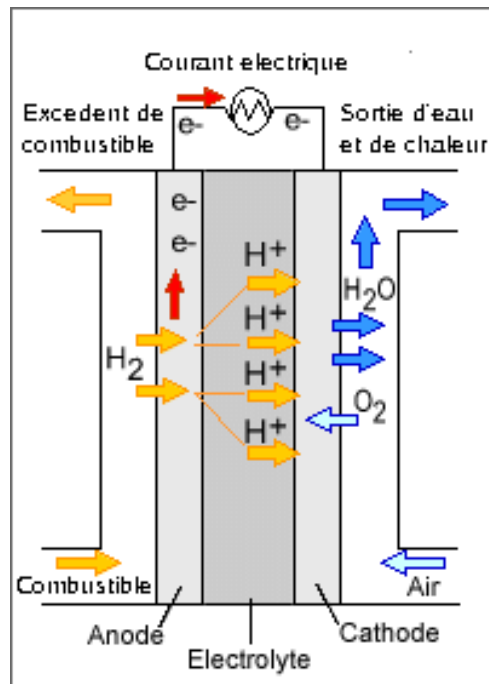


Contrôle d'oxydoréduction- AI3 -Avril 2016

Enseignant (L.Gry)

Exercice 1 : pile à combustible



Une pile à combustible sert à exploiter une partie de l'énergie libérée par la réaction du dihydrogène avec le dioxygène sous forme d'énergie électrique. Elle implique de séparer les deux réactifs gazeux par un dispositif anode-électrolyte-cathode afin qu'ils ne réagissent pas directement ensemble mais par l'intermédiaire d'un circuit.

L'anode et la cathode sont constituées de polymères poreux laissant passer sélectivement les ions H^+ générés à l'anode, et recouverts d'une fine couche de catalyseur de platine.

- 1) Décrire la réaction se produisant à l'anode en précisant le couple redox intervenant et s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction
- 2) Même question à la cathode (attention de bien faire apparaître tous les réactifs intervenant)
- 3) Ecrire l'équation bilan d'oxydo-réduction

Exercice 2 : alcootest

Un éthylotest est constitué d'un tube de verre rempli de dichromate de potassium solide acidifié. En expirant à travers ce tube, l'éthanol contenu dans l'air expiré (si la personne qui

souffle a bu de l'alcool récemment, évidemment) réagit avec le contenu du tube, produisant un changement de coloration de ce dernier qui vire au vert, couleur caractéristique de l'ion chrome III.

On donne les formules chimiques :

Ion chrome III : Cr^{3+}

Ion dichromate : $Cr_2O_7^{2-}$

Ethanol : CH_3CH_2OH

Acide éthanoïque : CH_3COOH

- 1) Rappeler la définition d'un oxydant et d'un réducteur
- 2) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chrome dans l'ion chrome III et dans l'ion dichromate. En déduire quel est l'oxydant et le réducteur
- 3) Retrouver le résultat précédent en écrivant la demi-équation d'échange électronique entre l'ion dichromate et l'ion chrome III.
- 4) Mêmes questions 2) et 3) avec le couple formé par l'éthanol et l'acide éthanoïque. On donnera pour ce faire une formule développée faisant apparaître les polarisations des diverses liaisons.
- 5) Ecrire l'équation bilan d'oxydo-réduction.
- 6) Quel réactif indispensable, autre que l'ion dichromate et l'éthanol, fait elle apparaître ?

Exercice 3 : étude d'une pile fer argent-Formule de Nernst

On considère une pile faisant intervenir les couples $(Fe_{(aq)}^{2+}, Fe_{(s)})$ et $(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)})$

On donne les potentiels standards de Nernst à 25 °C :

$$E^0(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = 0,80 V$$

$$E^0(Fe_{(aq)}^{2+}, Fe_{(s)}) = -0,44 V$$

- 1) Faire un schéma légendé de la pile, en faisant apparaître les différents éléments, demi-piles, pont salin, circuit extérieur, borne positive, borne négative, sens positif du courant.
- 2) Définir précisément la cathode et l'anode et établir les réactions qui s'y produisent en précisant s'il s'agit de réduction ou d'oxydation.
- 3) Expliquer le rôle du pont salin

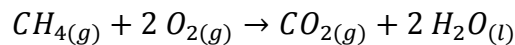
- 4) Exprimer la force électromotrice de la pile à l'aide de la formule de Nernst
- 5) Donner une valeur numérique de cette fém pour les activités des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ et $Ag_{(aq)}^+$ égales à 1 (activités assimilées aux concentrations molaires)
- 6) Etablir l'équation bilan d'oxydo-réduction et calculer sa constante d'équilibre. En déduire que la réaction est totale.
- 7) Quelle est la quantité d'électricité qui a circulé dans la pile après une durée de fonctionnement de 3 h pendant laquelle elle a débité un courant constant de 1,3 mA ?
- 8) Calculer la variation de masse de chacune des électrodes

Données :

$$M(Ag) = 108 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(Fe) = 55,8 \text{ g mol}^{-1}, \quad 1 F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$$

Exercice 4 : température de flamme

On réalise la combustion isobare d'une mole de méthane avec une mole de dioxygène et on souhaite évaluer la température des gaz en fin de combustion. Pour cela on va utiliser les données de la réaction à pression standard et à 25°C :



La variation d'enthalpie associée à cette réaction qui est totale, est :

$$\Delta H_r^\circ(298 \text{ K}) = -891 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La combustion étant très rapide, on néglige pendant cette dernière, l'échange thermique du système formé par le mélange gazeux avec l'extérieur, et on considère ce système comme étant, en fin de combustion, dans un état d'équilibre temporaire à une température T_f , dite température de flamme. Pour déterminer T_f , on utilise le fait que l'enthalpie est une fonction d'état et donc, que sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On envisage donc un autre chemin constitué de deux transformations. La première est une combustion isobare à pression ambiante où les produits de réaction sont revenus dans les mêmes conditions de température et de pression que les réactifs. A cette transformation est associée la variation d'enthalpie $\Delta H_r^\circ(298 \text{ K})$ précédente. La seconde transformation chauffe à pression constante les produits de la température 298 K à la température T_f et produit une variation d'enthalpie ΔH_2

- 1) Rappeler à quoi correspond la variation d'enthalpie d'un système dans une transformation isobare qui n'échange de travail que via la pression exercée par le milieu extérieur.

- 2) Expliquer pourquoi la variation d'enthalpie est nulle entre le début et la fin de la combustion
- 3) Exprimer, en fonction de T_f , la variation d'enthalpie ΔH_2 associée à la seconde transformation (On prendra garde à tenir compte de l'échange de chaleur lié au passage de l'eau de l'état liquide à l'état gazeux à 100°C , donc à découper la transformation en deux, une de 298 K à 373 K et une de 373 K à T_f)
- 4) En déduire une équation du second degré vérifiée par la température de flamme T_f (il n'est pas demandé le calcul de T_f sauf si vous avez le temps)

Données :

Fonctions décrivant les capacités thermiques molaires isobares sur la plage de température considérée :

$$C_P(\text{CO}_{2(g)}) = 30,5 + 20 \times 10^{-3} T \quad (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

$$C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 30,3 + 9,6 \times 10^{-3} T \quad (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

$$C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

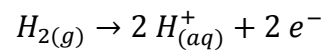
Chaleur latente de vaporisation de l'eau à pression standard :

$$L_V(\text{eau}) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Corrigé

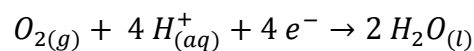
Exercice 1 :

1) Réaction à l'anode



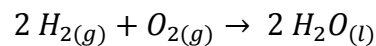
Il s'agit d'une oxydation de l'élément hydrogène et le couple redox est $(H_{(aq)}^+, H_{2(g)})$

2) Réaction à la cathode



Il s'agit d'une réduction de l'élément oxygène et le couple redox est $(O_{2(g)}, H_2O_{(l)})$

3) Equation bilan



Exercice 2

- 1) Un oxydant est un élément susceptible de capter un ou plusieurs électrons soit de façon totale soit par polarisation d'une liaison chimique l'impliquant
Un réducteur est un élément susceptible de céder un ou plusieurs électrons soit de façon totale soit par polarisation d'une liaison chimique l'impliquant
- 2)

Dans Cr^{3+} : $no(Cr) = III$

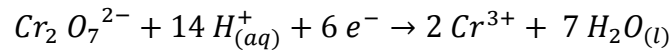
Dans $Cr_2 O_7^{2-}$: $2 no(Cr) + 7 no(O) = -2$

donc : $no(Cr) = \frac{(-2 - 7 \times (-2))}{2} = VI$

L'élément Chrome dans l'ion $Cr_2 O_7^{2-}$ doit capter 3 électrons pour se transformer en l'ion Cr^{3+} , c'est donc l'oxydant et le couple redox est $(Cr_2 O_7^{2-}, Cr^{3+})$

3)

Il faut faire apparaître l'élément oxygène dans un produit de réaction, on fait donc figurer la molécule d'eau, puis en réactifs, des ions oxonium $H_{(aq)}^+$



4)

Dans l'éthanol, le carbone portant la fonction alcool est lié par une seule liaison à l'oxygène. Son nombre d'oxydation est donc I.

Dans l'acide éthanoïque, le carbone portant la fonction acide carboxylique est lié par trois liaisons à l'oxygène, une simple et une double. Son nombre d'oxydation est donc III.

C'est donc le carbone fonctionnel de l'acide éthanoïque qui doit capter deux électrons par dépoléarisation de ses liaisons pour devenir le carbone fonctionnel de l'éthanol.

L'acide éthanoïque est donc l'oxydant, l'éthanol, le réducteur.

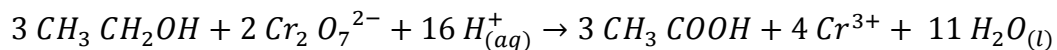
La demi-équation d'échange électronique confirme ce fait :



A noter que dans cette transformation, l'élément carbone fonctionnel cède deux électrons mais deux éléments hydrogène fixé sur ce carbone cèdent également chacun 1 électron ce qui fait apparaître en tout 4 électrons au second membre de l'équation.

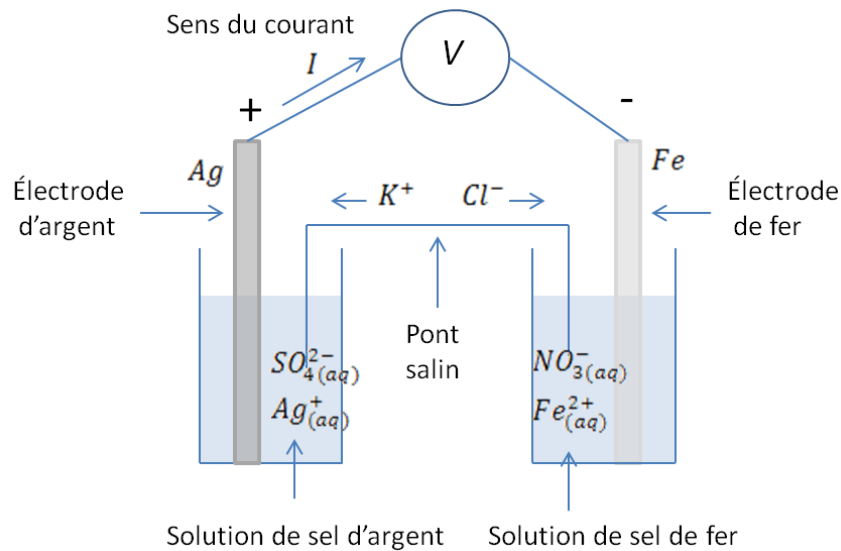
5) Equation bilan

On élimine les électrons en combinant les demi-équations, la première multipliée par 2 et la seconde par 3 :



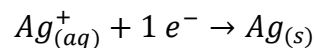
6) L'ion oxonium $H_{(aq)}^+$ apparaît comme étant un réactif indispensable. La réaction doit donc se faire en milieu acide.

Exercice 3 :

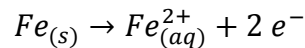


2)

La cathode est l'électrode où a lieu la réduction, ici c'est l'électrode d'argent car l'oxydant du couple de plus fort potentiel est l'ion $Ag_{(aq)}^+$. La réaction qui s'y produit est :



L'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation, ici c'est l'électrode de fer. La réaction qui s'y produit est :



3)

Le rôle du pont salin est d'assurer la neutralité électrique des électrolytes

4)

Les potentiels de Nernst associés aux deux couples redox sont respectivement :

$$E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = 0,80 + \frac{R T}{1 F} \ln([Ag_{(aq)}^+])$$

$$E(Fe_{(aq)}^{2+}, Fe_{(s)}) = -0,44 + \frac{R T}{2 F} \ln([Fe_{(aq)}^{2+}])$$

La fém est :

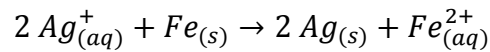
$$e = E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) - E(Fe_{(aq)}^{2+}, Fe_{(s)}) = 1,24 + \frac{R T}{2 F} \ln\left(\frac{[Ag_{(aq)}^+]^2}{[Fe_{(aq)}^{2+}]}\right)$$

Soit, pour des activités (concentrations molaires) des ions égales à 1 :

$$e = 1,24 \text{ V}$$

6)

Equation bilan :



Constante d'équilibre : elle s'obtient en écrivant que la fém est nulle.

$$K = \frac{[\text{Fe}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Ag}_{(aq)}^+]^2} = \exp\left(\frac{2 \times 1,24 \times F}{R T}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 1,24 \times 96500}{8,31 \times 293}\right) \approx 4,9 \times 10^{42} \text{ mol}^{-1}$$

La valeur très élevée de cette constante montre que la réaction est totale.

7)

La quantité d'électricité débitée en 3 h est :

$$Q = I \Delta t = 1,3 \times 10^{-3} \times 3 \times 3600 = 14,04 \text{ C}$$

8)

Le nombre de moles d'électrons ayant été échangé est :

$$n_{e^-} = \frac{Q}{F}$$

Le nombre de moles d'argent déposé est :

$$n_{\text{Ag}} = n_{e^-} = \frac{Q}{F}$$

La masse d'argent déposée est donc :

$$m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} M(\text{Ag}) = \frac{Q M(\text{Ag})}{F} = \frac{14,04 \times 108}{96500} \approx 15,7 \text{ mg}$$

Le nombre de moles de fer consommé est :

$$n_{\text{Fe}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{Q}{2F}$$

La masse d'argent déposée est donc :

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} M(\text{Fe}) = \frac{Q M(\text{Fe})}{2F} = \frac{14,04 \times 55,8}{2 \times 96500} \approx 4,1 \text{ mg}$$

Exercice 4

1)

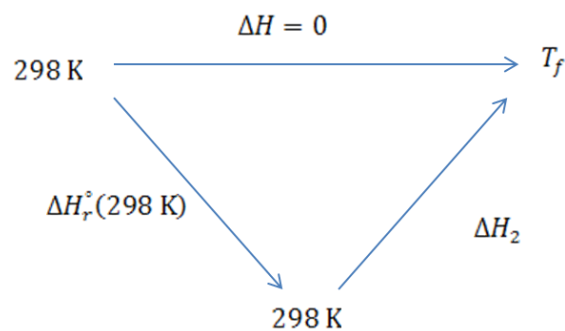
Dans une transformation isobare, la variation d'enthalpie d'un système est égale à la chaleur échangée avec le milieu extérieur.

2)

La combustion étant rapide, l'échange de chaleur avec le milieu extérieur pendant celle-ci peut être négligé. La transformation pouvant être considérée comme isobare, la variation d'enthalpie peut être considérée comme nulle.

3)

Le diagramme de transformation est :



On a alors :

$$\Delta H_r^{\circ}(298 \text{ K}) + \Delta H_2 = 0$$

avec :

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \int_{298}^{T_f} C_P(\text{CO}_{2(g)}) dT + \int_{298}^{T_f} 2 C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) dT + 2 L_V(\text{eau}) + \int_{373}^{T_f} 2 C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) dT \\ &= [30,5 T + 10 \times 10^{-3} T^2]_{298}^{T_f} + 2 [75,3 T]_{298}^{T_f} + 2 [30,3 T + 4,8 \times 10^{-3} T^2]_{298}^{T_f} \end{aligned}$$

D'où l'équation du second degré vérifiée par T_f :

$$1,96 \times 10^{-2} T_f^2 + 241,7 T_f - 819000 = 0$$

On trouve :

$$T_f \approx 2267 \text{ K}$$

