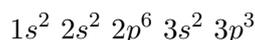


Correction d'exercices de la feuille 27 : Oxydoréduction

Exercice 1 : Nombres d'oxydation de l'élément phosphore :

1) En utilisant les règles de Klechkowski, Hund et Pauli, on obtient la configuration électronique :



Les nombres d'oxydation extrêmes du phosphore sont donc $+V$ (il perd tous les électrons de la couche $n = 3$) et $-III$ (il complète la couche $n = 3$).

2) En prenant que le n.o. de l'oxygène est de $-II$ et celui de l'hydrogène est $+I$, et en tenant compte du fait que la somme des n.o. doit être égale à la charge totale de l'édifice, on obtient pour le n.o. du phosphore :

- dans H_3PO_4 : $+V$
- dans PCl_5 : $+V$ (le chlore est plus électronégatif que le phosphore)
- dans P_4 : 0
- dans P_2O_5 : $+V$
- dans PH_3 : $-III$

ce qui confirme bien ce que l'on disait à la question précédente.

Exercice 6 :

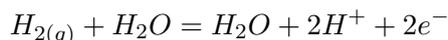
1) Fait en cours.

2) Par la même méthode que celle que l'on a utilisée en cours pour faire la question 1, on trouve (faites-le!) que :

$$E_3^0 = \frac{3E_1^0 - E_2^0}{2} \simeq 0,95V$$

Exercice 7 :

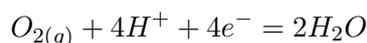
1) À l'anode a lieu l'oxydation du dihydrogène :



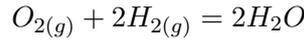
ou, en simplifiant :



tandis qu'à la cathode a lieu la réduction du dioxygène :



La réaction de fonctionnement de la pile s'obtient en combinant ces deux demi-équations (c'est la réaction de synthèse de l'eau) :



2)

3) On écrit la formule de Nernst pour chacun des deux couples :

$$E_{H_2O/H_2} = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) = -0,06$$

et :

$$E_{O_2/H_2O} = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \log(p_{O_2}[H^+]^4) = 1,17$$

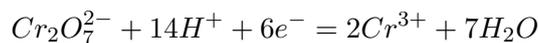
La f.e.m de la pile est la différence de potentiel entre les deux demi-piles qui la constituent, soit :

$$E = 1,17 - (-0,06) = 1,23V$$

4) Puisque $P = UI$, pour générer une puissance de $50kW$ avec une fém de $1,23 V$, la pile doit débiter un courant $I = \frac{50000}{1,3} = 40650A$ (ça paraît énorme, mais bon...), soit une charge débitée de 40650 Coulombs par seconde, ce qui donne un nombre de moles d'électrons débités par secondes de $\frac{40650}{eN_A} \simeq 0,42mol$. Or, vu l'équation qui a lieu à l'anode, deux électrons sont libérés pour une molécule de H_2 consommée. La pile consomme donc $0,21$ mol de H_2 par seconde, soit $0,42$ g de H_2 par seconde puisque la masse molaire de H_2 est de $2g/mol$. Ainsi, la quantité de H_2 consommée par heure sera de $0,42 \times 3600 \simeq 1,5kg$, ce qui paraît à peu près raisonnable.

Exercice 10 :

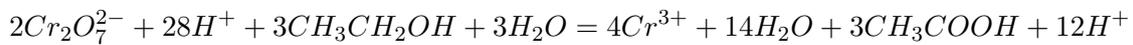
1) Écrivons la demi-équation traduisant la réduction des ions dichromate :



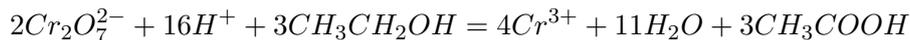
ainsi que la demi-équation traduisant l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque :



Combinons à présent ces deux équations de façon à éliminer les électrons :



soit, après simplification :



2) Comme on l'a dit à la question précédente, l'éthanol est oxydé et le dichromate est réduit.

3) On écrit la formule de Nernst pour chacun des deux couples (le faire) et on dit qu'à l'équilibre les potentiels des deux couples sont égaux, ce qui donne (après calculs) :

$$K = 10^{\frac{12}{0,06}(E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - E^0(CH_3CH_2OH/CH_3COOH))} = 10^{228}$$

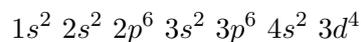
La réaction est totale!

4)a) Calculons tout d'abord la concentration molaire d'éthanol dans le sang. Pour cela, il suffit de diviser la concentration massique par la masse molaire de l'éthanol (46 g.mol^{-1}). On obtient donc une concentration molaire $c_m \simeq 0,011 \text{ mol/L}$. Or l'énoncé nous dit que l'air alvéolaire est 2100 fois moins concentré que le sang en éthanol, d'où une concentration molaire dans l'air expiré d'environ $5,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

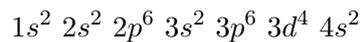
b) D'après la stoechiométrie de la réaction entre le dichromate et l'éthanol, il faut deux moles de dichromate pour réagir avec 3 moles d'éthanol. Une règle de trois nous donne donc que pour oxyder tout l'éthanol contenu dans un litre d'air expiré, il faut un nombre de moles $n = \frac{2}{3} 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \simeq 3,45 \times 10^{-6} \text{ mol}$. Ce qui correspond à une masse de dichromate de $0,745 \text{ mg}$ à mettre avant le trait de jauge.

5)a) Dans Cr^{3+} , le n.o. du chrome est évidemment de $+III$ tandis que dans l'ion dichromate, il est de $+VI$.

b) D'après les règles de Klechkowski, Pauli et Hund, on obtient comme configuration électronique :



soit en écriture corrigée :



Il possède donc 6 électrons de valence (les 2 électrons sur la sous couche 4s et les 4 électrons sur la sous couche 3d). Le nombre d'oxydation $+VI$ du chrome dans l'ion dichromate est donc cohérent.