

1. Définitions

Une réaction d'oxydo -réduction est un transfert

Oxydant : c'est une espèce chimique capable un (ou des) électron(s) ;

Réducteur : c'est une espèce chimique capable de un (ou des) électron(s)

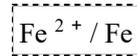
Oxydation : l'oxydation est une d'électrons.

Réduction : la réduction est un d'électrons

On résume ceci de la façon suivante :
$$\text{Oxydant} + n e^- \begin{matrix} \xrightarrow{\text{réduction}} \\ \xleftarrow{\text{oxydation}} \end{matrix} \text{Réducteur}$$

On résume les deux possibilités précédentes dans l'écriture d'une **demi-équation électronique** :
$$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe} (s)$$

Cette demi-équation électronique caractérise alors un couple oxydant / réducteur (on dit, pour abrégé, **redox**) que l'on note (l'oxydant est cité en premier)



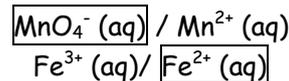
Pour avoir toujours la même présentation, on placera l'oxydant d'un couple à gauche et le réducteur de ce couple à droite

2. Ecrire une équation d'oxydo-réduction.

On peut avoir une réaction d'oxydo- réduction quand on a en présence l'oxydant d'un couple (Ox1) et le réducteur d'un autre couple (Red2).

exemple : on fait réagir les ions permanganate MnO_4^- avec les ions fer(II) Fe^{2+}

Ecrire les couples en entourant les réactifs (d'après l'énoncé)



Ecrire comme précédemment les demi-équations **en mettant les réactifs à gauche**

.....

.....

Multiplier les demi-équations pour avoir le même nombre d'électrons dans chaque

.....

Ajouter membre à membre les deux demi-équations

.....

Rque : on remplace alors le signe égale par une flèche.

3. Construction d'une pile et prévision des réactions redox

1. Notion de potentiel d'oxydo-réduction

On peut attribuer à chaque couple oxydant-réducteur un potentiel redox standard E^0 (en volt).

Le terme standard (symbolisé par le 0 en exposant) signifie que cette valeur de potentiel est uniquement valable lorsque l'on est dans des conditions où les concentrations des solutés sont égales à la concentration standard égale à 1 mol.L⁻¹.

Par convention on attribue la valeur zéro au potentiel standard du couple (H⁺/H_{2(g)}), ceci à toute température.

Quelques potentiels redox standard à 25°C :

Plus l'oxydant d'un couple est puissant, plus son potentiel redox est

Oxydant	Réducteur	E° (V)
F ₂	F ⁻	2,87
S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01
H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
Au ³⁺	Au	1,50
PbO ₂	Pb ²⁺	1,45
Cl _{2(g)}	Cl ⁻	1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
MnO ₂	Mn ²⁺	1,23
O _{2(g)}	H ₂ O	1,23
Br _{2(aq)}	Br ⁻	1,08
NO ₃ ⁻	NO(g)	0,96
Hg ²⁺	Hg	0,85
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	0,84
Ag ⁺	Ag	0,80
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77
O _{2(g)}	H ₂ O ₂	0,68
I _{2(aq)}	I ⁻	0,62
Cu ²⁺	Cu	0,34
CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	0,19
SO ₄ ²⁻	SO _{2(aq)}	0,17
S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
H ⁺	H _{2(g)}	0,00
CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	-0,12
Pb ²⁺	Pb	-0,13
Sn ²⁺	Sn	-0,14
Ni ²⁺	Ni	-0,23
Co ²⁺	Co	-0,29
Cd ²⁺	Cd	-0,40
Fe ²⁺	Fe	-0,44
Zn ²⁺	Zn	-0,76
Al ³⁺	Al	-1,66
Mg ²⁺	Mg	-2,37
Na ⁺	Na	-2,71
K ⁺	K	-2,92

↑ pouvoir oxydant croissant

↓ pouvoir réducteur croissant

• Classement des couples rédox

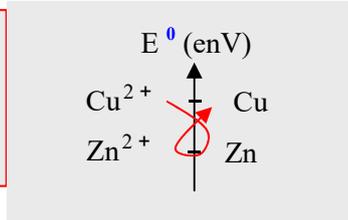
La pile précédente a permis le classement des deux couples rédox impliqués :

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) > E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

Règle empirique du « gamma »

Pour simplifier l'étude précédente, il est commode de classer les couples et d'appliquer la règle suivante :

La réaction naturelle entre deux couples rédox se produit entre l'**oxydant le plus fort** et le **réducteur le plus fort** (règle empirique du "γ").



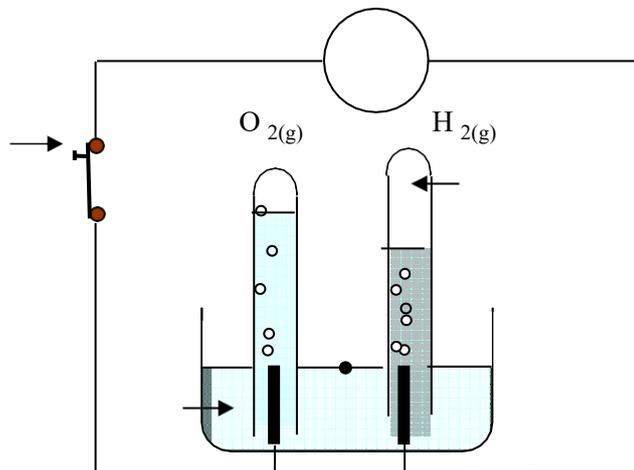
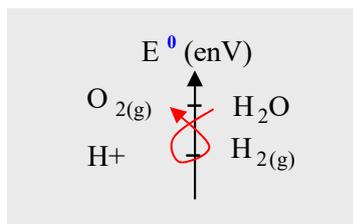
4. - Réactions non naturelles

1. Electrolyse :

La réaction non naturelle entre les deux couples (cette réaction nécessite un apport d'énergie !) a lieu en sens inverse de la règle empirique du « gamma ».

Exemple :

L'électrolyse de l'eau nécessite de l'énergie (présence du générateur) ; cette réaction se traduit par la décomposition de l'eau en dihydrogène et en dioxygène.



2. Liens entre intensité, quantité d'électron et durée du phénomène

► Le faraday

Une mole d'électrons porte une charge de un faraday (1 F) :

Rappels : la charge portée par un électron est : $-e$

une mole d'électrons comporte $N_A = 6,02 \times 10^{23}$

$$1F = N_A \times e$$

$$1 F \cong 96500 \text{ C.Kmol}^{-1}$$

► Intensité, charge et durée

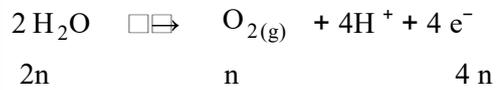
En régime continu, l'intensité d'un courant I représente le débit de la charge électrique à travers une section quelconque d'un circuit électrique ; on écrit :

$$\begin{array}{ccc} & & \text{en C} \\ \text{en A} & \leftarrow \boxed{I = \frac{Q}{\Delta t}} & \rightarrow \\ & & \text{en s} \end{array}$$

► et les quantités !

Les demi-équations électroniques permettent de faire le lien entre la quantité d'électrons mise en jeu et les quantités de réactifs et/ou de produits formés.

Exemple :



Le passage de $4n$ moles d'électrons (donc $4n \times 96500 \text{ C}$) dans le circuit permet de produire n moles de dioxygène et de faire disparaître $2n$ moles d'eau !

Bien entendu, on peut en déduire les masses de réactifs disparues, les volumes de gaz formés, ...

BTS AÉRONAUTIQUE	Session 2014
Nom de l'épreuve : Sciences physiques et chimiques appliquées	Code : AE3SCPC
	Page : 3/7

EXERCICE 2 : PILE À COMBUSTIBLE

Airbus a testé avec succès des piles à combustible en vol. Pour la première fois sur un avion commercial, les systèmes de secours des générations électrique et hydraulique étaient commandés par cette source d'énergie innovante. L'essai, s'inscrit dans les objectifs d'Airbus visant à développer une industrie aéronautique éco- efficiente. Il contribue à la recherche actuelle, dans le domaine de l'aviation civile, visant à évaluer l'utilisation potentielle et les bénéfices environnementaux qu'offrent la technologie des piles à combustible et la génération d'énergie "zéro émission".

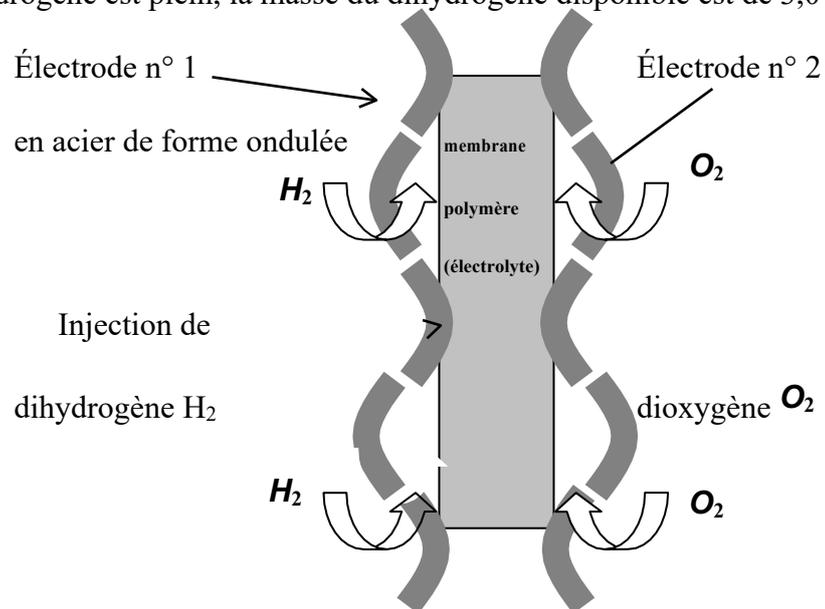


Le principe de la pile à combustible est le suivant : une réaction électrochimique contrôlée, entre du dihydrogène et le dioxygène de l'air, produit simultanément de l'électricité, de l'eau et de la chaleur.

Cette réaction s'opère au sein d'une cellule composée de deux électrodes, de forme ondulée, séparées par un électrolyte (**figure 1**).

L'électrolyte est constitué d'une membrane polymère échangeuse de protons H^+ .

Lorsque le réservoir de dihydrogène est plein, la masse du dihydrogène disponible est de 3,0 kg.



Données :

- masse molaire atomique : $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- charge électrique élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;

1 - Principe de fonctionnement d'une cellule

1.1 - Réactions dans la cellule

1.1.1 - Écrire les demi-équations électroniques des réactions à chaque électrode quand la pile débite.

1.1.2 - Préciser pour chaque demi-équation s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

1.1.3 - Montrer que l'équation de la réaction chimique mise en jeu dans le fonctionnement de la pile est : $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

1.2- Mouvement des porteurs de charge

Sur la figure 2 du document réponse n°1 page 6, indiquer :

- le sens de circulation et la nature des porteurs de charges circulant à l'extérieur de la pile ;
- le sens conventionnel de circulation du courant électrique ;
- la polarité de chaque électrode ;
- le sens de circulation des protons H^+ dans la membrane polymère (électrolyte).

2 - Durée d'autonomie de la pile à combustible

Dans certaines conditions d'utilisation, on peut considérer que le courant circulant dans une cellule est constant, d'intensité $I = 120 \text{ A}$.

2.1 - Quantité de matière de dihydrogène

En utilisant la masse de dihydrogène disponible dans le réservoir plein, calculer la quantité de matière de dihydrogène n_{H_2} correspondante.

2.2 - Quantité d'électricité

On note Δt la durée de fonctionnement d'une cellule.

2.2.1 - Donner l'expression de la quantité d'électricité Q échangée par la pile à hydrogène pendant une durée Δt .

2.2.2 - On note n_{e^-} la quantité de matière d'électrons échangés pendant cette durée Δt . Donner l'expression de Q en fonction de n_{e^-} , N_A et e .

2.2.3 - Donner la relation entre la quantité de matière d'électrons échangés n_{e^-} et la quantité de matière n_{H_2} . Justifier.

2.3 - Durée d'autonomie de la pile à combustible

Par construction, la durée d'autonomie de la pile est égale à la durée de fonctionnement Δt d'une cellule élémentaire.

Montrer que :

$$\Delta t = 2n_{\text{H}_2} \cdot N_A \cdot e / I$$

Calculer la durée théorique Δt en secondes, de fonctionnement de la pile à hydrogène.

DOCUMENT RÉPONSE N° 1

(À rendre avec la copie)

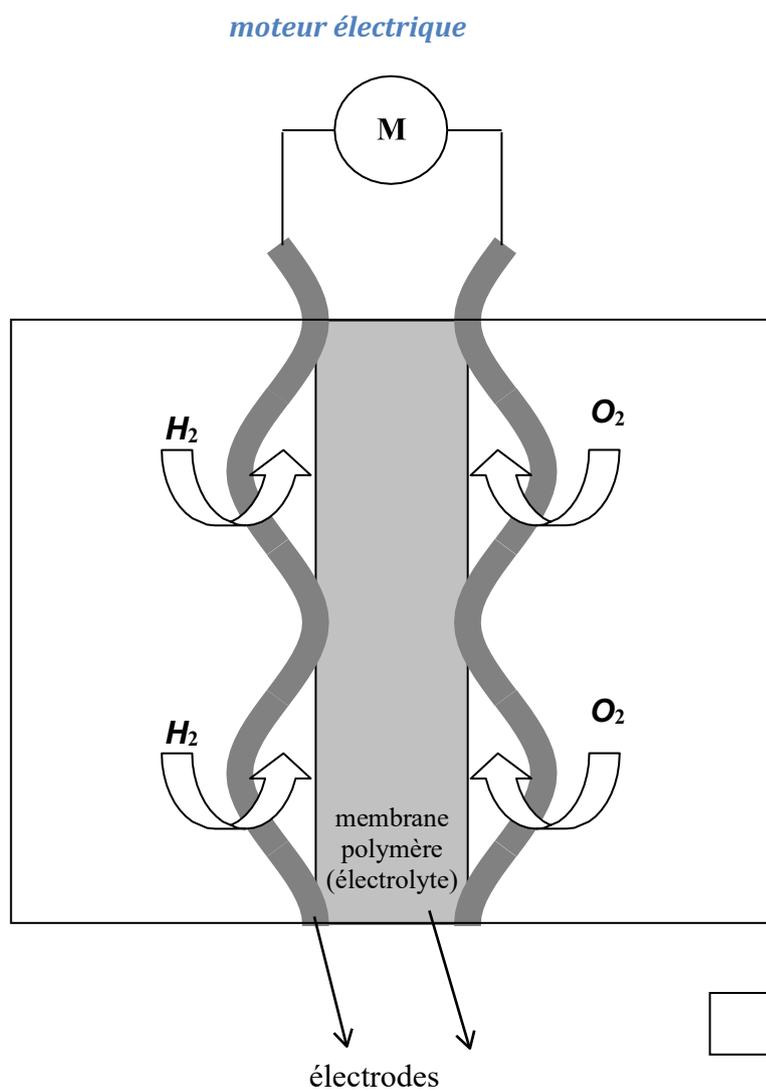


Figure 2