

Chapitre 7 : Oxydoréduction

1 **1 Potentiel d'électrode, force électromotrice**

1. À 298 K, calculer le potentiel d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre(II) de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Calculer la force électromotrice de la pile constituée de l'électrode précédente et d'une électrode au calomel saturée (ECS) à 298 K.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}) = 0,34 \text{ V}$; $E_{ref}(\text{ECS}) = 0,25 \text{ V}$.

2 **2 Détermination d'un produit de solubilité**

Dans un bécher contenant à 298 K une solution de chlorure de sodium de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on plonge une électrode d'argent et une électrode au sulfate mercurieux, notée SM. Après ajout d'une goutte de nitrate d'argent (qui ne modifie pas le volume de la solution initiale), le chlorure d'argent précipite et la force électromotrice mesurée ($e = E_{\text{Ag}} - E_{ref}$) vaut $e = -0,33 \text{ V}$.

Déterminer le produit de solubilité du chlorure d'argent(I) AgCl(s) à 298 K.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag (s)}) = 0,80 \text{ V}$; $E_{ref}(\text{SM}) = 0,65 \text{ V}$.

3 **3 Réaction d'oxydoréduction**

Dans un bécher sont introduits à 298 K une solution de nitrate de fer (III) de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de l'argent métallique en excès.

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction pour les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu.

2. Écrire la réaction chimique se déroulant dans le bécher.

3. Exprimer de deux façons différentes le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution.

4. Calculer la constante de la réaction chimique qui se déroule dans le bécher à 298 K.

5. Calculer les concentrations à l'équilibre chimique. Commenter.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag (s)}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

5 4 Titrage potentiométrique

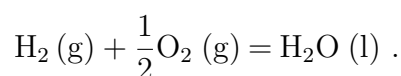
On réalise à 298 K le titrage d'une solution (volume $v_0 = 20,0$ mL) contenant des ions étain (II) Sn^{2+} (concentration c_0) par une solution d'ions fer (III) Fe^{3+} (concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On désire suivre ce titrage par potentiométrie.

1. Décrire le dispositif expérimental nécessaire, en particulier la nature des électrodes utilisées. Comment repérer expérimentalement l'équivalence ?
2. Écrire la réaction de titrage, calculer numériquement la constante d'équilibre.
3. On mesure un volume équivalent $v_{eq} = 20,0$ mL. En déduire la valeur de c_0 .
4. Exprimer la valeur du potentiel E de l'électrode de mesure au cours du titrage en fonction de v , volume de titrant ajouté. On distinguera les cas $v < v_{eq}$, $v > v_{eq}$ et finalement $v = v_{eq}$.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$.

6 5 Pile à combustible

Dans certaines piles à combustible, on utilise le dihydrogène comme combustible et le dioxygène comme comburant. La réaction globale de la pile a pour équation bilan :



1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K° correspondant à cette réaction (en fonction des activités des constituants).

Cette réaction est en fait l'association de deux demi-équations d'oxydoréduction mettant en jeu les couples oxydant-réducteur $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$.

2. Écrire l'expression des deux demi-équations d'oxydoréduction.
3. Les deux demi-réactions ont lieu sur deux électrodes. Indiquer la réaction cathodique et la réaction anodique.
4. Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction pour les deux couples (à 298 K).
5. Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard des couples $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$. Calculer sa valeur à 298 K et commenter.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

7 6 Étude d'une pile de concentration

Le système réactionnel est une pile électrochimique à 298 K utilisant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Dans le bécher A, on a initialement 50 mL d'une solution à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfate ferreux

($[\text{Fe}^{2+}]_{0A} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure ferrique totalement dissous ($[\text{Fe}^{3+}]_{0A} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Dans le bécher B , on a mis au départ 50 mL d'une solution à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfate ferreux ($[\text{Fe}^{2+}]_{0B} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure ferrique totalement dissous ($[\text{Fe}^{3+}]_{0B} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On utilise des électrodes de platine et un pont salin au chlorure de potassium. R est une très grande résistance. Les phénomènes dissipatifs dus au pont salin ou à la résistance R sont négligés.

1. Déterminer la différence de potentiel $E_A - E_B$ initiale dans cette pile. Dans quel sens les électrons circulent-ils ?
2. En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le bécher correspondant (par exemple Fe_A^{3+} pour les ions ferriques du bécher A), écrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement de la pile (équation de pile).
3. Quelle est la valeur de la différence de potentiel lorsque le système n'évolue plus ?
4. Déterminer les concentrations finales en ions ferreux et en ions ferrique à l'équilibre.
5. Déterminer la capacité de la pile (quantité d'électricité délivrée dans le circuit extérieur entre l'instant initial et l'état d'équilibre).

Données à 298 K : Dans la relation de Nernst, on prendra $RT \ln(10)/F = 0,059V$.

À titre indicatif, le potentiel d'électrode standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est $E^\circ = 0,77V$.

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9 7 Pile à combustible à méthanol direct

Des piles à combustible sont développées actuellement à partir de méthanol, nous étudierons celle à méthanol direct dans laquelle le méthanol est utilisé tel quel en tant que réducteur, l'oxydant étant du dioxygène. Ces piles ne sont pas très puissantes mais elles ont de grandes autonomies et peuvent être utilisées dans des appareils portables (microordinateurs, téléphones ou autres). Elles fonctionnent à des températures relativement basses autour de 70°C . Le bio-méthanol est obtenu à partir de la biomasse lignocellulosique en deux étapes : conversion en gaz de synthèse (mélange de CO et H_2) puis recombinaison en méthanol CH_3OH . Les électrodes sont en graphite, métal ou en matériaux composites. La membrane séparant les deux compartiments est une membrane échangeuse d'ions. Le méthanol est susceptible d'être oxydé en dioxyde de carbone. On note $e^\circ = RT \ln(10)/F$ à la température de fonctionnement de la pile.

1. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile (1) contenant le méthanol et en déduire l'expression du potentiel de Nernst E_1 correspondant. Remarque : la situation étudiée correspond à un mélange eau/méthanol en quantités proches, leurs activités sont alors égales à leurs fractions molaires.
2. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile (2) contenant le dioxygène

et en déduire l'expression du potentiel de Nernst E_2 .

3. Le courant circule dans le circuit, à l'extérieur de la pile, en partant de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1. En déduire les polarités attendues de la pile et exprimer sa force électromotrice.

4. Indiquer en justifiant, quelle électrode est la cathode et laquelle est l'anode. En déduire la réaction qui se produit lorsque la pile débite.

5. Si on admet que le rendement d'une pile est de 80 %, exprimer la quantité d'électricité formée à partir de 10 mL de méthanol.

6. Pendant combien de temps pourrait fonctionner la pile, en admettant toujours un rendement de 80 %, lorsqu'elle délivre un courant d'intensité supposée constante de 10 A ? Conclure.

Données à 298 K :

Densité du méthanol liquide : $d = 0,80$. Masse molaire du méthanol : $M = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Potentiels standard à 298 K : $E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}) = 0,02 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.