

TD23 : CM6 – Oxydoréduction

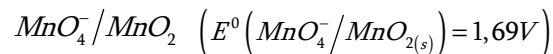
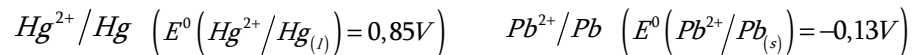
Exercice 1 : Réactions d'oxydoréduction

1. Demi-piles :

Pour chacun des couples suivants :

→ Ecrire les demi-équations électroniques

→ Exprimer le potentiel correspondant avec la formule de Nernst



2. Réaction d'oxydoréduction

En supposant que toutes les concentrations sont égales à 1 mol.L⁻¹, on considère les couples suivants dont les espèces oxydantes et réductrices sont présentes dans la solution.

→ Cu²⁺/Cu et Ag⁺/Ag

→ H₂/H⁺ et Sn²⁺/Sn

→ Sn²⁺/Sn et Pb²⁺/Pb

→ MnO₄⁻/Mn²⁺ et O₂/H₂O

→ MnO₄⁻/Mn²⁺ et Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺

2.a) Ecrire les équations d'oxydoréduction correspondantes

2.b) Calculer les constantes d'équilibres correspondantes à ces réactions

2.c) Dire si les réactions sont quantitatives ou non

Exercice 2 : Pile Cuivre / Zinc

On construit la pile suivante (en milieu acide) :

- 1/2-pile 1 : couple Cu²⁺/Cu avec [Cu²⁺] = 1 mol.L⁻¹ (E⁰(Cu²⁺/Cu_(s)) = 0,34V)

- 1/2-pile 2 : couple Zn²⁺/Zn avec [Zn²⁺] = 1 mol.L⁻¹

On mesure la fém : e = 1,10V et on constate que l'électrode de Cuivre est le pôle +.

1. Représenter la pile, et préciser le sens du courant, des e⁻, des ions.
2. Donner les équations aux électrodes puis l'équation bilan
3. Déterminer E⁰(Zn²⁺/Zn_(s))
4. Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.
5. Quelle quantité d'électricité totale a été débitée si la pile fait 10mL ? Pendant combien de temps si I = 1A ?

Exercice 3 : Pile Saline

Le magnésium sert à la fabrication de piles amorçables à l'eau de mer, très utilisées dans la marine. Ce type de pile est constitué d'une demi-pile AgCl_(s)/Ag_(s) et d'une demi-pile MgCl_{2(s)}/Mg_(s). La pile est étanche, mais peut être activée par ouverture d'un opercule permettant le contact entre l'eau de mer et les électrodes. En milieu chlorure, le potentiel standard du couple MgCl_{2(s)}/Mg_(s) vaut -1,71V, celui du couple AgCl_(s)/Ag_(s) vaut 0,22V. On

donne $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06V$ à 298K.

1. Comparer les potentiels des deux couples, en déduire quelle est l'anode et quelle est la cathode. Quelle est la réaction de fonctionnement de la pile ?
2. Faire un schéma de la pile en fonctionnement en précisant la polarité des électrodes et le sens de déplacement des électrons. Quel est le rôle de l'eau de mer ?
3. Calculer la fém théorique de la pile. Montrer qu'elle ne dépend pas de la concentration des ions chlorure.

Exercice 4 : Pile à combustible

L'extraction du pétrole s'accompagne de libération de méthane. L'exploitation terrestre permet la récupération de ce gaz et son acheminement par gazoduc, ce qui n'est pas possible à partir d'une plate-forme d'exploitation off-shore. Aujourd'hui, le méthane ainsi libéré s'échappe dans l'atmosphère. Pour diminuer les rejets de ce gaz qui contribue à l'effet de serre, les pétroliers envisagent de le recueillir pour le convertir en méthanol, liquide plus facile à transporter. Le méthanol CH_3OH peut ensuite être utilisé en synthèse organique. Il peut aussi servir de combustible thermique, ou encore alimenter une pile d'oxydoréduction.

Données :

- Masses molaires : $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
- Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$
- Couple $\text{CO}_3^{2-} / \text{CH}_3\text{OH}$, de potentiel standard à pH = 0 : $E_1^0 = 0,18 \text{ V}$
- Couple $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, de potentiel standard à pH = 0 : $E_2^0 = 1,78 \text{ V}$
- Couple $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_2$, de potentiel standard à pH = 0 : $E_3^0 = 0,68 \text{ V}$

1. Le fonctionnement de la pile envisagé suppose l'oxydation du méthanol en carbonate. Ecrire la demi-équation correspondante, et calculer la masse de méthanol oxydée par heure pour un courant de 1A. Compte tenu des objectifs, pourquoi faudra-t-il effectuer la réaction en milieu basique ?
2. On réalise une pile utilisant des électrodes de platine, les combustibles étant le méthanol et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée). Faire un schéma de principe de la pile. On placera en justifiant : anode / cathode / pôles + et -.
3. Ecrire les demi équations mises en jeu dans cette pile, ainsi que les potentiels de Nernst correspondants.
4. Ecrire la réaction du fonctionnement de la pile, en milieu basique. Se fera-t-elle d'autant mieux que le milieu sera plus ou moins basique ?
5. Calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

Exercice 5 : Pile de concentration

→ Voir TP Oxydoréduction 2 : Piles de Concentration

Exercice 6 : Dosage par oxydoréduction

Présentation : → Voir TP Oxydoréduction 3 : Suivi d'un dosage par potentiométrie.

On se rappelle que l'objectif d'un titrage (ou d'un dosage) est de déterminer la quantité d'un ion en présence dans la solution. On cherche à mesurer la concentration molaire C_0 d'une solution aqueuse de sulfate de fer (II) : $\text{FeSO}_4 = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à l'aide d'une solution de permanganate de potassium $\text{KMnO}_4 = \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ de concentration connue $C_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH sera maintenu constamment à 0, pour éviter que n'interviennent d'autres types de réactions non étudiées dans cet exercice.

Données :

- Couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$, de potentiel standard à pH = 0 : $E_1^0 = -0,44 \text{ V}$
- Couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, de potentiel standard à pH = 0 : $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$
- Couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, de potentiel standard à pH = 0 : $E_3^0 = 1,51 \text{ V}$
- Couleur des ions : MnO_4^- est violet, Mn^{2+} est presque transparent, légèrement rosée, Fe^{3+} est couleur rouille et Fe^{2+} est de couleur verte.
- On prendra $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$ pour $T = 298 \text{ K}$ (25°C)

Etude la réaction de titrage :

1. Effectuer l'inventaire des espèces chimiques présentes en début de dosage dans la burette graduée et dans le bécher.
2. Ecrire les demi équations de chaque couple redox
3. A l'aide d'une échelle des potentiels, prévoir la réaction du dosage, et calculer sa constante de réaction (à l'équilibre, les potentiels des couples présents sont égaux).
4. Va-t-on obtenir du fer solide à la fin de cette réaction ?
5. Construire un tableau d'avancement (en mol, à l'EI et à t quelconque avant et après V_E)
6. Définir l'équivalence. En déduire la concentration molaire en ions fer (II) dans la solution dosée en fonction du volume V_E de permanganate ajouté à l'équivalence.
7. Déterminer, à l'équivalence, les concentrations molaires de tous les ions en présence.
8. Pour $V < V_E$, les ions Fe^{2+} sont en excès. Exprimer le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ en fonction des volumes ajouté, initial et des concentrations de la solution.
9. Faire de même pour $V > V_E$, en exprimant le potentiel du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.
10. Tracer la courbe de l'évolution du potentiel de la solution en fonction du volume V ajouté, à l'aide du logiciel de votre choix ou à la main...