

ELCHIMIE1 - Approche thermodynamique de l'électrochimie

Travaux dirigés

Exercice 1: Calculs de potentiels d'électrodes ★

On donne ci-après quelques couples rédox, en précisant l'état physique ci-besoin. Pour chacun de ces couples, on demande de déterminer le nombre d'oxydation de l'élément principal, d'identifier l'oxydant et le réducteur, d'écrire la demi-équation électronique et la formule de Nernst associée pour le potentiel de l'électrode, et de faire l'application numérique en prenant si besoin la concentration des espèces solubles - sauf H^+ - égales à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le pH égal à 4 et les pressions partielles en gaz égales à 0,1 bar.

1. Ni^{2+} et $\text{Ni}(\text{solide})$ ($E^\circ = -0,23 \text{ V}$)
2. $\text{NO}_2(\text{gaz})$ et NO_3^- ($E^\circ = -0,80 \text{ V}$)
3. BrO_3^- et $\text{HBrO}(\text{aq})$ ($E^\circ = 1,45 \text{ V}$)
4. $\text{Cu}_2\text{O}(\text{solide})$ et $\text{Cu}(\text{solide})$ ($E^\circ = -0,36 \text{ V}$)

Exercice 2: Transformation rédox spontanée ★

On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure d'étain (II) à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de fer (III) également à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

1. Déterminer la réaction modélisant la transformation spontanée qui se produit, en justifiant son sens. Déterminer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ de cette transformation, en déduire la valeur de la constante d'équilibre K° .
2. Déterminer la composition du système (en concentration) à l'équilibre chimique.
3. En déduire la valeur du potentiel de la solution à l'équilibre.

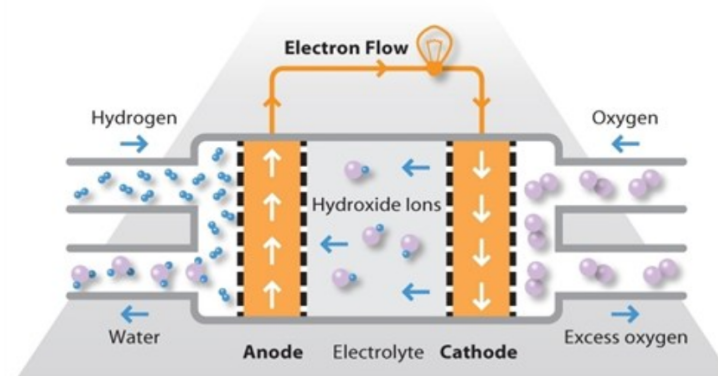
Exercice 3: Pile à combustible ★★

Document : Alkaline fuel cells

Extrait de <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>

Alkaline fuel cells (AFCs) were one of the first fuel cell technologies developed, and they were the first type widely used in the U.S. space program to produce electrical energy and water on-board spacecraft. These fuel cells use a

solution of potassium hydroxide in water as the electrolyte and can use a variety of non-precious metals as a catalyst at the anode and cathode. In recent years, novel AFCs that use a polymer membrane as the electrolyte have been developed. **These fuel cells are closely related to conventional PEM fuel cells, except that they use an alkaline membrane instead of an acid membrane.** The high performance of AFCs is due to the rate at which electro-chemical reactions take place in the cell. They have also demonstrated efficiencies above 60% in space applications.



Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$

1. Écrire les demi-équations modélisant le processus se déroulant à chaque électrode.
2. Qu'est-ce qui joue ici le rôle de pont salin ? Quels ions assurent la conduction au sein de celui-ci ?
3. Traduire la phrase du document en gras.
4. Écrire l'équation de la réaction chimique qui modélise la transformation qui se déroule lorsque la pile fonctionne. En déduire un avantage de cette pile à combustible.
5. Calculer la force électromotrice de la pile dans les conditions de fonctionnement du schéma. En déduire la valeur de $\Delta_r G$ de la réaction.
6. Cette cellule doit délivrer une intensité de $0,1 \text{ A}$ pendant 1 heure. Déterminer les masses minimales de dihydrogène et de dioxygène nécessaires en faisant l'hypothèse d'un rendement de 60% pour cette pile.

Exercice 4: Titrage indirect d'un comprimé d'acide ascorbique ★★

La vitamine C, ou acide ascorbique, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, dont les sources principales sont les légumes et les fruits frais, intervient dans l'assimilation des

glucides et la synthèse du glycogène musculaire ; elle a un rôle anti-hémorragique et anti-infectieux. Sa carence provoque le scorbut. La vitamine C est aussi utilisée comme additif alimentaire (sous le code E300), pour ses propriétés anti-oxydantes.

On souhaite doser l'acide ascorbique présent dans un comprimé grâce à un titrage d'oxydoréduction indirect. Pour cela on écrase un comprimé de vitamine C et on place la poudre obtenue dans une fiole jaugée de 200,0 mL. Après dissolution du solide, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit S_1 la solution obtenue. On prélève alors $V_1 = 50,0$ mL de la solution S_1 à laquelle on ajoute $V = 30,0$ mL d'une solution contenant des ions triiodure I_3^- à la concentration $c = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Après 20 minutes d'agitation sur agitateur magnétique, on titre l'excès d'ions triiodures par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A proximité de l'équivalence, on introduit quelques gouttes d'empois d'amidon dans le milieu réactionnel pour mieux repérer le virage de couleur. L'équivalence du titrage est observée pour un volume de solution versée égal à $V_E = 19,6$ mL.

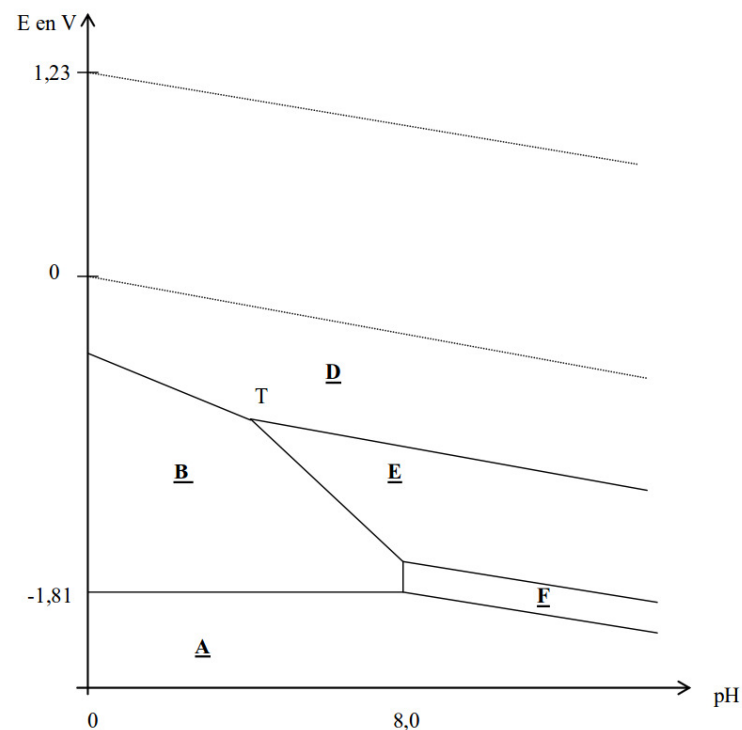
1. Pourquoi ce titrage est-il qualifié de titrage « indirect » ?
2. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu entre les ions triiodure et l'acide ascorbique. En utilisant les enthalpies libres standard de réaction associées à chaque demi-équation électronique, calculer la valeur de sa constante d'équilibre K_1° .
3. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu lors du titrage. Calculer la valeur de sa constante d'équilibre K_2° en passant par les formules de Nernst.
4. Déterminer numériquement la masse d'acide ascorbique présent dans le comprimé étudié.

Données :

- L'empois d'amidon forme un complexe bleu sombre avec les ions triiodure I_3^- .
- $E^\circ(I_3^-/I^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$; $E^\circ(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,13 \text{ V}$
- Masses molaires : $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 5: Application du titane **

Pour le diagramme E-pH du titane, les espèces prises en comptes sont : Ti ; Ti^{2+} ; TiO ; TiO_2 ; Ti_2O_3 . La concentration de tracé est de $c = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



1. En justifiant, identifier soigneusement les espèces présentes sur le diagramme fourni ci-dessus. S'agit-t-il de domaine de prédominance ou d'existence ?
2. Établir les équations des deux frontières des couples redox de l'eau ($\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$). Placer les espèces correspondantes sur le diagramme.
3. Déterminer la valeur de la pente du domaine séparant les espèces B et E.
4. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction $\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}^{2+} + 2\text{OH}^-$.
5. Définir sur le diagramme les zones de corrosion, passivation et immunité du titane.
6. L'emploi du titane est recommandé lorsqu'on doit utiliser un métal en atmosphère acide : peut-on expliquer simplement cette résistance à la corrosion ?