

Travaux dirigés du chapitre : 4.2 Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Partie : 4 Transformation chimique de la matière

1 Étude de réaction rédox

1.1 Dosage rédox

On réalise le dosage d'un volume $V = 10$ mL d'une solution de diiode de concentration C_1 inconnue par une solution de thiosulfate de sodium (2 Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 0,05$ mol/L.

A l'équivalence le volume versé est de 15 mL.

On donne : Les potentiels standard, à 298 K : $E_1^0 = E^0(I_2/I^-) = 0,62$ V ; $E_2^0 = E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09$ V.

1. Faire un schéma du montage réalisé.
2. Écrire la réaction de dosage. Sans calcul, dire qualitativement si on peut la considérer comme totale.
3. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.
4. Qu'appelle-t-on équivalence ?
5. Déterminer la concentration C_1 .
6. Calculer le potentiel de la solution à la demi-équivalence. Quel intérêt voyez-vous à ce résultat ?

1.2 État final d'un mélange

Les chlorures de fer et d'étain sont des sels qui, en solution, aux concentrations considérées, sont totalement dissociés en ions. On mélange $V_1 = 10,0$ ml d'une solution de chlorure d'étain (II) ($\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$) à $C_1 = 0,100$ mol/L et $10,0$ ml d'une solution de chlorure de fer (III) ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) à $0,100$ mol/L.

1. Écrire les réactions de mise en solution des 2 sels.
2. En supposant qu'il n'y ait pas de réaction, déterminer la concentration des différentes espèces présentes en solution dans le mélange.
3. En pratique il se produit une réaction : écrire son équation bilan.
4. Est-elle quantitative (c'est-à-dire, peut-on la considérer comme totale) ?
5. Quelle est la composition finale du système ?
6. En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

On donne : $E_1^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ V ; $E_2^0 = E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15$ V.

1.3 Calcul d'un produit de solubilité

On considère à 25 °C la pile suivante :



1. Écrire les réactions aux électrodes et la réaction globale.
2. Calculer le produit de solubilité de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s})$.

Données : tension à vide de la pile, $u = 0,70 \text{ V}$, $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,80 \text{ V}$

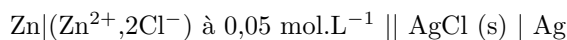
2 Étude du fonctionnement de pile

2.1 Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction

Il est possible de démontrer que $\Delta_r G = -nFE = \Delta_r H - nFT \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p$. Par identification, on a $\Delta_r S = nF \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p$. Le terme $\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p$ est appelé coefficient de température de la pile.

On définit également le facteur de conversion d'une pile comme le ration $r = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 1 - T \frac{\Delta_r S}{\Delta_r H}$.

On considère à 25 °C la pile suivante :



dont la force électromotrice est de 1,01 V et le coefficient de température $-4,92 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$.

1. Écrire la réaction globale de cette pile.
2. Calculer l'ensemble des grandeurs thermodynamiques ($\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) et calculer le facteur de conversion.

Données : $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,80 \text{ V}$.

2.2 Pile de concentration

On considère la pile formée par deux demi-piles constituées d'un fil de cuivre plongeant dans deux volumes V de 50 mL de sulfate de cuivre (II) de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Représentation de la pile :
 - (a) Schématiser la pile
 - (b) Préciser le rôle du pont salin et donner un exemple expérimental de pont salin.
2. Fonctionnement de la pile :
 - (a) Déterminer la tension à vide de la pile.
 - (b) Préciser le sens de déplacement des porteurs de charge dans le circuit et dans le pont salin.
3. Calculer le potentiel et les concentrations quand la pile est usée.
4. Calculer la quantité d'électricité totale susceptible d'être débitée par cette pile.

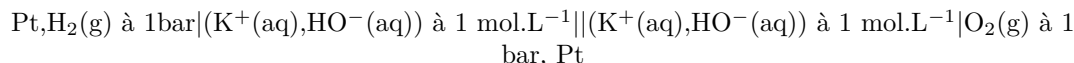
Données : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$.

2.3 Pile à combustible

2.3.1 Pile à hydrogène

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est basé sur la réduction du dioxygène de l'air et l'oxydation d'un élément fortement réducteur comme le dihydrogène. Ainsi, dans un milieu aéré, seul le dihydrogène serait à apporter car il serait possible d'utiliser l'air ambiant dans le fonctionnement de la pile. Le produit formé serait de l'eau pure ce qui est un avantage d'un point de vue écologique.

Une pile à combustible peut être modélisée par la chaîne électrochimique :



1. Écrire les réactions aux électrodes et préciser la polarité de la pile.
2. Calculer sa tension à vide.
3. Pour une pile de 10 kW, calculer la charge débitée en une heure. En déduire la consommation en g/h en dihydrogène, puis en oxygène.

2.3.2 Pile à méthanol

Toutefois, le stockage du dihydrogène posant de nombreuses contraintes techniques, d'autres réducteurs sont envisagés. Nous allons étudier une pile à combustible utilisant du méthanol.

1. Étude du couple $\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$
 - (a) En supposant l'oxydation du méthanol en carbonate, écrire la demi-équation de transfert électronique correspondante.
 - (b) Pour pouvoir débiter un courant de 0,1 A pendant 30 minutes, quelle masse de méthanol doit être oxydée ?
 - (c) Pour des raisons de maîtrise des rejets, est-il préférable de travailler en milieu acide ou basique ?
2. La pile construite utilise le couple $\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}$ et un couple de l'eau.
 - (a) Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu en précisant l'anode et la cathode.
 - (b) Schématiser la pile en mettant en jeu des électrodes de platine.
 - (c) Écrire le bilan chimique de la pile. Calculer sa force électromotrice et justifier qu'elle fonctionnera mieux en milieu basique.

Données : $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $E_{\text{CO}_3^{2-}/\text{CH}_3\text{OH}}^\circ = 0,18 \text{ V}$, $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V}$, $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ = 0,00 \text{ V}$