

## Correction – TD – Réactions d'oxydoréduction

### I Principe du titrage suivi par potentiométrie [●○○]

1 - À l'équivalence,  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont introduits en proportions stoechiométriques :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = n_{\text{MnO}_4^-} \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{c_0 V_0}{5} = c_b V_{\text{éq.}}}$$

2 - Sur le graphique on estime  $V_{\text{éq}} = 18 \text{ mL}$ .

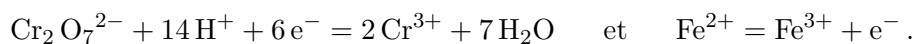
D'après la question précédente, on a  $\boxed{c_0 = \frac{5c_b V_{\text{éq}}}{V_0} = 0,18 \text{ mol/L}}$ .

3 - On ne peut mesurer le potentiel de la solution,  $E_{\text{solution}}$ , que par rapport à une référence  $E_{\text{réf}}$  de potentiel. En effet, un voltmètre mesure une différence de potentiel. On utilise donc :

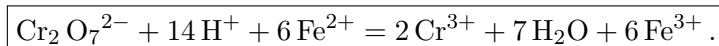
- Une électrode qui prend le potentiel  $E_{\text{solution}}$  de la solution.  
Elle est choisie en fonction des couples redox en jeu, par exemple on prend une électrode de platine ou de carbone si le couple en jeu est  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , ou bien une électrode de cuivre si le couple en jeu est  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ , etc.
- Une électrode de référence, dont le potentiel est connu et reste fixe par construction, par exemple l'électrode à  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  décrite dans le cours.

### II Principe d'un titrage en retour ou indirect [●●○]

1 - Demi-équations :



D'où en ajoutant la 1<sup>re</sup> et 6 fois la 2<sup>e</sup>, l'équation bilan du titrage direct :



2 -  $K^\circ \gg 1$ , donc la réaction est **quantitative** (quasi-totale), ce qui la rend bien adaptée à un titrage (à condition qu'elle soit aussi rapide).

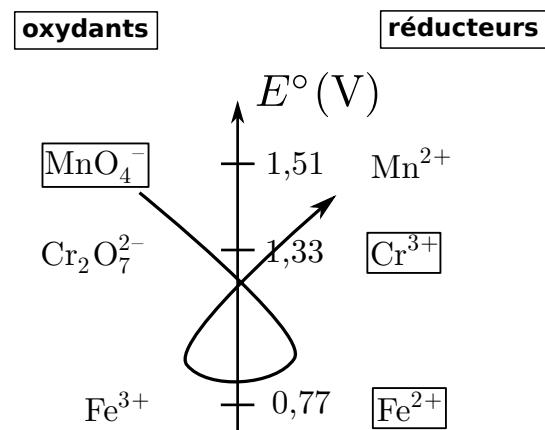
Cependant, elle consomme une espèce orange et une espèce verte et forme une espèce orange et une espèce verte : **le changement de couleur à l'équivalence risque d'être peu visible.**

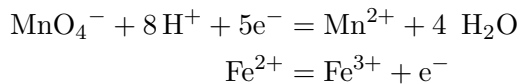
3 -

Une échelle des  $E^\circ$  montre que le permanganate  $\text{MnO}_4^-$  peut réagir avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$  qui sont tous deux présents.

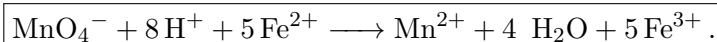
Toutefois, le gamma est plus grand avec les ions fer (dit autrement, la différence des  $E^\circ$  est plus importante), donc c'est avec eux qu'ils réagissent.

L'équation du titrage concerne donc les couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , de demi-équations :

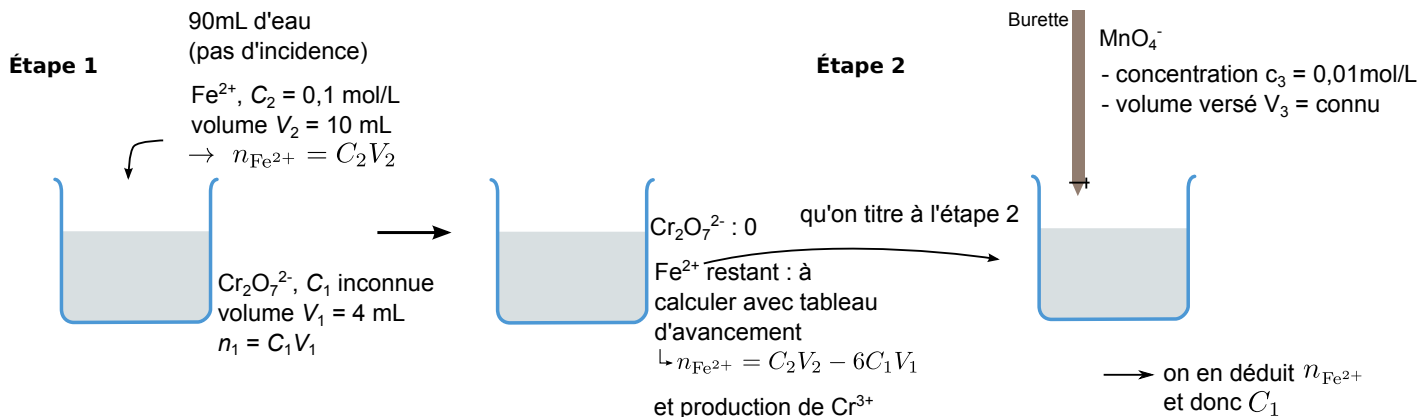




ce qui donne



4 - Il faut bien comprendre chacune des étapes. On s'aide au besoin de schémas comme ci-dessous.



\* L'étape 1 fait réagir tous les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (en excès), donc à l'issue de cette étape on a :

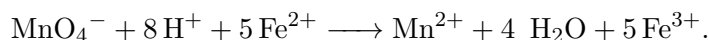
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	$6 \text{ Fe}^{2+}$	+	$14\text{H}^+$	=	$2\text{Cr}^{3+}$	+	$6\text{Fe}^{3+}$	+	$7\text{H}_2\text{O}$
EI	$C_1 V_1$		$C_2 V_2$								
$\xi$	$C_1 V_1 - \xi$		$C_2 V_2 - 6\xi$								
EF	0		$C_2 V_2 - 6C_1 V_1$								

Pour compléter la dernière ligne on a utilisé le fait que c'est  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui est limitant, donc  $\xi_f = \xi_{\max} = C_1 V_1$ .

On n'a pas rempli les autres colonnes car elles sont inutiles pour la suite.

On en déduit qu'à la fin de l'étape 1, il y a dans le bécher  $n_{\text{Fe}^{2+}} = C_2 V_2 - 6C_1 V_1$ .

\* Étape 2 : ces  $n_{\text{Fe}^{2+}}$  moles sont titrées par  $\text{MnO}_4^-$  selon la réaction écrite à la question précédente :



À l'équivalence de ce titrage, on a donc :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-, \text{versé}}}{1}, \quad \text{soit} \quad \frac{C_2 V_2 - 6C_1 V_1}{5} = \frac{C_3 V_{3E}}{1}.$$

On isole ensuite la concentration  $C_1$  en ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  :

$$C_1 = \frac{C_2 V_2 - 5 C_3 V_{3E}}{6 V_1} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

5 - On reprend le tableau d'avancement qui décrit l'étape 1, mais cette fois ce sont les  $\text{Cr}^{3+}$  produits qui nous intéresse :

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	$6 \text{ Fe}^{2+}$	+	$14\text{H}^+$	=	$2\text{Cr}^{3+}$	+	$6\text{Fe}^{3+}$	+	$7\text{H}_2\text{O}$
EI	$C_1 V_1$		$C_2 V_2$				0				
$\xi$	$C_1 V_1 - \xi$		excès				$2\xi$				
EF	0		excès				$2C_1 V_1$				

Pour compléter la dernière ligne on a utilisé le fait que c'est  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui est limitant, donc  $\xi_f = \xi_{\max} = C_1 V_1$ .

L'étape 1 produit donc  $n(\text{Cr}^{3+}) = 2C_1 V_1$ . Par ailleurs on sait que suite à l'étape 2, on a  $n(\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

On en déduit 
$$C_1 = \frac{n(\text{Cr}^{3+})}{2V_1} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

### III Pile à combustible à oxyde solide

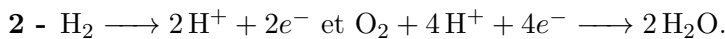
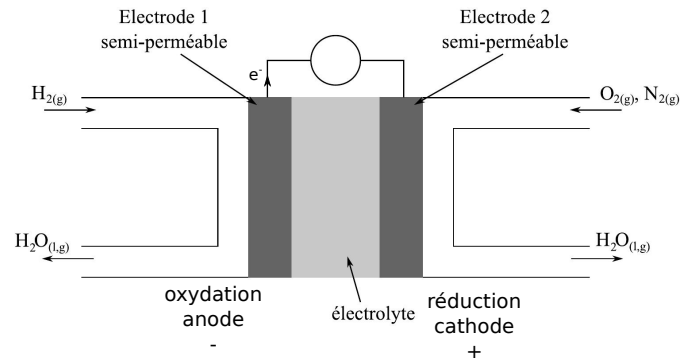


1 -

Électrode 1 :  $\text{H}_2$  est transformé en  $\text{H}_2\text{O}$ , donc il est oxydé. Il s'agit donc de l'anode.

Électrode 2 :  $\text{O}_2$  est transformé en  $\text{H}_2\text{O}$ , donc il est réduit. Il s'agit donc de la cathode.

L'oxydation à l'anode libère des électrons ( $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ ), donc les électrons partent de l'anode et arrivent dans la cathode.



3 - C'est le dihydrogène qui est oxydé. C'est donc lui le combustible.

4 - En combinant les deux demi-équations :  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

5 - Formule de Nernst pour l'anode :  $E_- = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \right) = 0 \text{ V}$ .

Pour la cathode :  $E_+ = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log (p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4) = 1,23 \text{ V}$ .

La tension de la cellule est donc  $U = E_+ - E_- = 1,23 \text{ V}$ .

(Remarque : on ne sait pas quelles sont les conditions exactes de pH et de pression dans les cellules automobiles, mais on gardera ce chiffre pour la suite.)

6 - **Indices** : les  $N$  cellules sont en série, donc la tension totale est la somme des tensions de chaque cellule. Connaissant la puissance, on peut en déduire le courant.

Considérons ensuite une durée  $\Delta t$  de fonctionnement. Le courant doit nous permettre de remonter à la charge débitée pendant  $\Delta t$ , donc au nombre de mole d'électrons, donc au nombre de mole de  $\text{H}_2$  (attention : il y a consommation en série de  $\text{H}_2$  dans les 370 cellules).

#### Réponse complète :

Les  $N$  cellules en série délivrent une tension  $U = NU_1 = 455 \text{ V}$ .

La puissance est  $\mathcal{P} = UI$ , d'où un courant débité  $I = \frac{\mathcal{P}}{NU_1} = 250,5 \text{ A}$ .

Considérons ensuite une durée  $\Delta t$  de fonctionnement. Le courant doit nous permettre de remonter à la charge débitée pendant  $\Delta t$  :

$$Q = I \times \Delta t.$$

Donc la quantité de matière d'électrons débités est :

$$n_{e^-} = \frac{Q}{F} = \frac{I \Delta t}{F}.$$

Il faut ensuite voir à combien de moles de  $\text{H}_2$  ceci correspond.

La demi-équation indique  $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , donc un  $\text{H}_2$  produit deux électrons.

Mais attention : pour deux électrons qui sortent de la pile, il a fallu alimenter simultanément les  $N = 370$  cellules, donc il y a eu consommation de 370 molécules de  $\text{H}_2$ .

On a donc

$$n_{\text{H}_2} = \frac{N}{2} n_{\text{e}^-}, \quad \text{soit en remplaçant} \quad n_{\text{H}_2} = \frac{\mathcal{P}}{2U_1 F} \Delta t.$$

Par exemple pour  $\Delta t = 1 \text{ h}$ , on obtient  $n_{\text{H}_2}/\Delta t = 1720 \text{ mol/h}$ .

Il faut enfin voir que les réservoirs contiennent  $n_{\text{H}_2} = \frac{5 \text{ kg}}{2 \text{ g/mol}} = 2500 \text{ mol}$ , on a donc un fonctionnement assuré pendant

$$\Delta t = \frac{2500 \text{ mol}}{1720 \text{ mol/h}} = 1,45 \text{ h}.$$

On a donc, à pleine puissance, environ 1h30 d'autonomie. La pleine puissance correspond à la vitesse maximale, annoncée à 175 km/h : on parcourt donc 263 km. Ceci semble assez cohérent. Le constructeur indique une autonomie de 500 km, mais ce n'est certainement pas à pleine puissance, et c'est avec l'aide d'une batterie électrique auxiliaire qui se recharge lors des phases de freinage.

- 7 - Le gros avantage de la pile à combustible est qu'elle ne rejette que de l'eau, et aucune substance polluante. Les deux inconvénients majeurs sont le stockage du dihydrogène (qui est explosif), et sa production qui nécessite soit de l'extraire directement (rare aujourd'hui), soit de le produire par électrolyse de l'eau (c'est le processus inverse de la pile), mais ceci nécessite de l'électricité, qu'il faut produire de préférence de façon propre !

#### IV Obtention d'un $E^\circ$ par combinaison d'autres $E^\circ$ \_\_\_\_\_ [• o o]

1 - -  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  :  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ ,  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$ .

-  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  :  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ ,  $E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log[\text{Cu}^+]$ .

-  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ ,  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$ .

- 2 - On remarque que la somme des deux premières demi-équations donne la troisième. Sommons donc les deux premières formules de Nernst :

$$2E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ + 0,06 \log[\text{Cu}^+]$$

Soit :

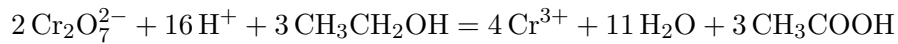
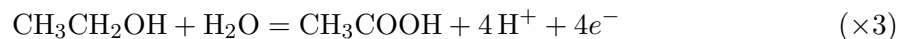
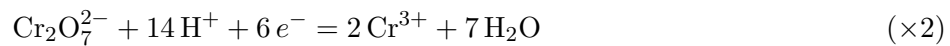
$$E = \frac{E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ}{2} + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

Par identification avec la formule de Nernst du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , on en déduit :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = \frac{E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(\text{s})}}^\circ}{2} = 0,34 \text{ V}.$$

**Remarque :** On ne tombe pas toujours sur la moyenne, cela dépend des coefficients stœchiométriques et de la combinaison effectuée.

- 1 - Les espèces en présence sont l'éthanol et le dichromate. L'équation bilan de la transformation s'obtient à partir des demi-équations.



L'éthanol (réducteur) est oxydé et le dichromate (oxydant) est réduit.

- 2 - La transformation met en jeu un échange de  $6 \times 2 = 4 \times 3 = 12$  électrons. La constante d'équilibre s'écrit donc

$$K^\circ = 10^{\frac{12}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{228} (!!)$$

Il s'agit d'une transformation (quasi) totale.

- 3 - Si la concentration massique sanguine vaut  $\tau_s = 0,50 \text{ g L}^{-1}$  alors la concentration massique dans l'air expiré vaut

$$\tau_a = \frac{\tau_s}{2100} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$$

On en déduit la concentration molaire

$$c_a = \frac{\tau_a}{M_{\text{éthanol}}} = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

- 4 - Dans le ballon de 1 L, il y a  $n_0 = 5,2 \times 10^{-6}$  mol d'éthanol.

Pour que tous les cristaux situés avant le trait de jauge se colorent en vert lorsque l'alcoolémie atteint sa valeur limite, il faut que la quantité de dichromate de potassium qui s'y trouve permette d'oxyder ces  $n_0$  moles d'éthanol.

Soit donc  $n_i$  la quantité de matière de dichromate de potassium présente avant le trait de jauge. Tableau d'avancement :

	$2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	$3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	+	etc.
état initial	$n_i$		$n_0$		
état final	$n_i - 2\xi_f$		$n_0 - 3\xi_f$		

On veut que les deux réactifs soient épuisés en même temps, donc que  $n_i - 2\xi_f = 0$  et  $n_0 - 3\xi_f = 0$ .

Donc  $\frac{n_i}{2} = \xi_f = \frac{n_0}{3}$  (ceci correspond aux proportions stœchiométriques, on aurait pu le dire directement), donc

$$n_i = \frac{2}{3}n_0$$

La masse à placer avant le trait de jauge vaut donc

$$m = \frac{2}{3}n_0 M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1,0 \text{ mg}$$