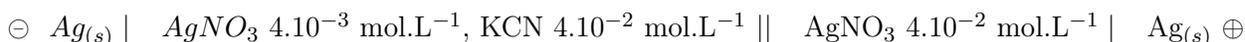


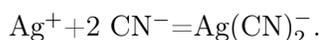
Exercices de Thermodynamique de l'oxydoréduction

1. Détermination d'une constante de réaction

On réalise la pile suivante :



La fem de la pile vaut 1,08 V. En déduire la constante globale de formation du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ dont l'équation bilan est la suivante :



2. Dosage des ions fer II par les ions bichromate

A $V_0=20$ mL de solution de sulfate de fer II de concentration C on ajoute une solution acidifiée de bichromate de potassium de concentration $C'=4.10^{-2}$ mol/L. L'équivalence est obtenue pour $V_{eq}=12$ mL.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
- Déterminer la concentration de ion fer II.
- Soit E le potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) d'une électrode de platine plongeant dans la solution lors du dosage. Exprimer $E = f(V)$ où V est le volume de solution titrante versé. Tracer l'allure de $E = f(V)$.

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,77\text{V}$ et $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1,33\text{V}$

3. Diagramme E-pH de l'iode

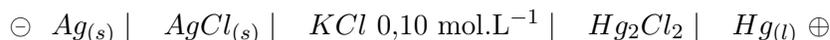
Etablir le diagramme E-pH de l'iode pour une concentration de l'iode atomique dissous de $c_0=0,1$ mol/L.

On supposera que I_2 est soluble dans l'eau quelle que soit sa concentration.

$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-)=0,62\text{V}$ et $E^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)=1,20\text{V}$

4. Thermodynamique d'une pile

On réalise la pile suivante :



- Schématiser cette pile. Préciser le sens du courant, de circulation des électrons et des ions libres dans un mode générateur. Ecrire les équations aux électrodes.
- Déduire l'équation-bilan. Montrer que la f.é.m de la pile ne dépend que de la température.

On mesure à $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ la f.é.m $e^0=46\text{mV}$ et sur un certain intervalle de température :

$$k = \frac{de}{dT} = 0,346 \text{ mV.K}^{-1}$$

- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de fonctionnement de la pile à 25°C .
- Calculer l'entropie standard et l'enthalpie standard de réaction dans l'approximation d'Ellingham.

5. Pile au lithium

(a) Réactivité du Lithium avec l'eau

Le lithium (solide) réagit avec l'eau avec un dégagement de dihydrogène; la solution obtenue devient fortement basique.

- i. Equilibrer la réaction d'oxydoréduction correspondante.
- ii. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction, relative à la décomposition de l'eau par le lithium. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température dans l'approximation d'Ellingham.
- iii. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298K.
- iv. Ecrire les formules de Nernst relatives aux deux couples mis en jeu.
- v. Relier la constante d'équilibre aux potentiels standard de ces couples et en déduire le potentiel standard du couple (Li⁺/Li).

(b) Pile au Lithium

Les piles au Lithium équipent de nombreux appareils électroniques, notamment les téléphones portables et appareils photographiques. Ce type de pile est constitué d'une borne positive en dioxyde de manganèse MnO₂ et d'une borne négative en lithium; l'électrolyte est un sel de lithium (LiPF₆) dissous dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li⁺ (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement MnO₂/MnO(OH) et Li⁺/Li_(s).

- i. Ecrire les demi-équations intervenant à chaque borne de la pile. En déduire la réaction globale de la pile ainsi que sa fem initiale. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique?
- ii. Déterminer la quantité de matière de Li_(s) disponible ainsi que le nombre n_e de moles d'électrons que peut transférer la pile, connaissant la masse de l'électrode en lithium $m=2,0$ g. En déduire la quantité d'électricité exprimée en A.h qu'elle peut fournir.
- iii. Exprimer la capacité massique C_m , c'est à dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Positionner la capacité d'une pile au lithium par rapport à des piles pour lesquelles les capacités massiques (en A.h.kg⁻¹) s'élèvent à 480 (Cd), 500 (Zn) ou 820 (Ag).
- iv. Calculer l'autonomie en années de la pile connaissant l'intensité du courant débité : $I=0,1$ mA. Quand est-elle usée?

Données : masses molaires : $M(\text{Li})=6,94$ g.mol⁻¹, $M(\text{Cl})=35,5$ g.mol⁻¹

TABLE 1 – données thermodynamiques à 298 K

Elément ou composé	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	S_m^0 (J/mol/K)
Li _(s)	0	29,1
H _{2(g)}	0	131
H _{2O(l)}	-285	69,9
(Li ⁺ ,OH ⁻) _(aq)	-508	2,70

6. Batterie Soufre/Sodium

Les batteries soufre/sodium ont été développées en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques : elles présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré.

TABLE 2 – Potentiels standard d’oxydoréduction à 298 K, classés par ordre croissant

Couple	Li ⁺ /Li _(s)	H ⁺ /H ₂	MnO ₂ /MnO(OH)
$E^0(V)$?	0	1,01

(a) Nous allons tout d’abord déterminer s’il est possible de constituer cette pile en milieu aqueux à 298K.

- i. Qu’advient-il du sodium solide placé dans l’eau ? Ecrire l’équation bilan de la réaction correspondante équilibrée en milieu basique pour une mole de sodium. Exprimer sa constante thermodynamique d’équilibre. Faire l’application numérique et conclure.
- ii. On place du soufre solide ainsi que 0,1 mol de pentasulfure de sodium Na₂S₅ dans un litre d’une solution aqueuse de pH constant (pH=10) dans laquelle la concentration en ion hydrogénosulfure HS⁻ vaut initialement 0,10 mol/L. Le pentasulfure se dissocie totalement dans l’eau en ses ions constitutifs (2Na⁺, S₅²⁻).

Exprimer le potentiel standard E_6^0 du couple S_(s)/S₅²⁻ en fonction des potentiels standard E_4^0 et E_5^0 définis dans les données, puis calculer sa valeur numérique.

- iii. La réaction la plus favorisée qui peut se produire dans le mélange ainsi constitué est une rétrodis-mutation : action du soufre sur HS⁻ pour produire des ions pentadisulfure S₅²⁻. Ecrire cette réaction en milieu acide puis en milieu basique.

(b) La batterie soufre-sodium fonctionne en réalité à haute température (T=600K). A une telle température, tous les réactifs et produits sont à l’état liquide. Elle comporte deux compartiments C₁ et C₂ séparés par un électrolyte solide : C₁ contient du soufre liquide et C₂ du sodium liquide. L’électrolyte est une solution solide d’alumine β et d’aluminat de sodium contenant 5 à 10 % d’oxyde de sodium. A T=600K, cette paroi est perméable aux seuls ions sodium.

Lors de la décharge de la pile, il y a d’abord formation de pentasulfure de sodium (non miscible avec le soufre liquide) qui se dissocie en ses ions constitutifs.

L’équation bilan de la réaction de fonctionnement de la batterie s’écrit : 2Na_(l)+5S_(l)=??? pour laquelle on donne à T=600K $\Delta_r H^0 = -540$ kJ/mol et $\Delta_r S^0 = -250$ J/mol/K.

- i. Préciser quelle électrode correspond au pôle plus de la pile et écrire les deux demi-équations puis compléter l’équation bilan rendant compte du fonctionnement de la pile en phase de décharge.
- ii. La fem standard de la pile vaut à 600K, $e^0=2,00$ V. pouvez-vous le justifier d’après la thermodyna-mique ?
- iii. Quelle est la fem de la pile lorsque [Na⁺]=0,50 mol/L et [S₅²⁻]=0,40 mol/L ?

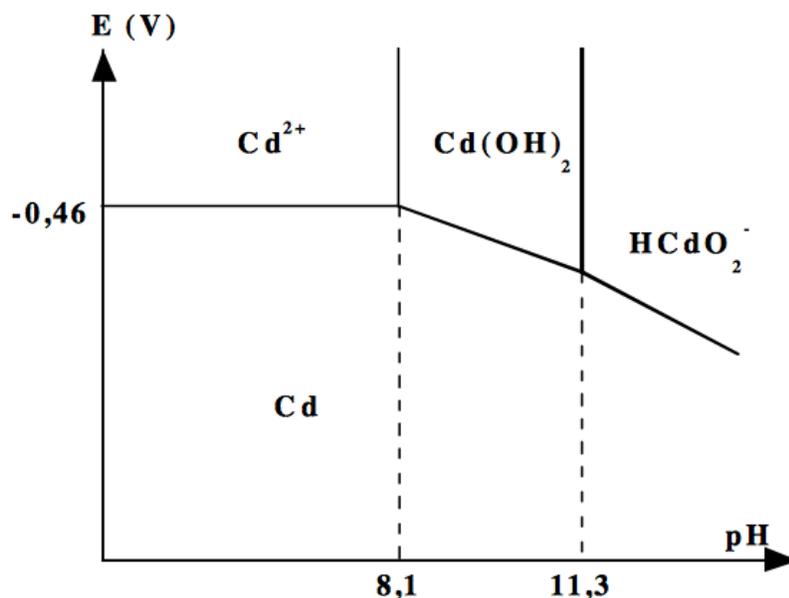
Données : pK_{A1}(H₂S/HS⁻)=7 et pK_{A2}(HS⁻/S²⁻)=13

TABLE 3 – Potentiels standard d’oxydoréduction à 298 K

Couple	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O	Na ⁺ /Na _(s)	S _(s) /HS ⁻	S ₅ ²⁻ /HS ⁻	S _(s) /S ₅ ²⁻	S _(l) /S ₅ ²⁻	Na ⁺ /Na _(l)
E^0	$E_1^0=0$ V	$E_2^0=1,23$ V	$E_3^0=-2,70$ V	$E_4^0=-0,06$ V	$E_5^0=0$ V	E_6^0	E_7^0	E_8^0

7. Le Cadmium

On donne le diagramme potentiel pH suivant tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à 10⁻²mol.L⁻¹.



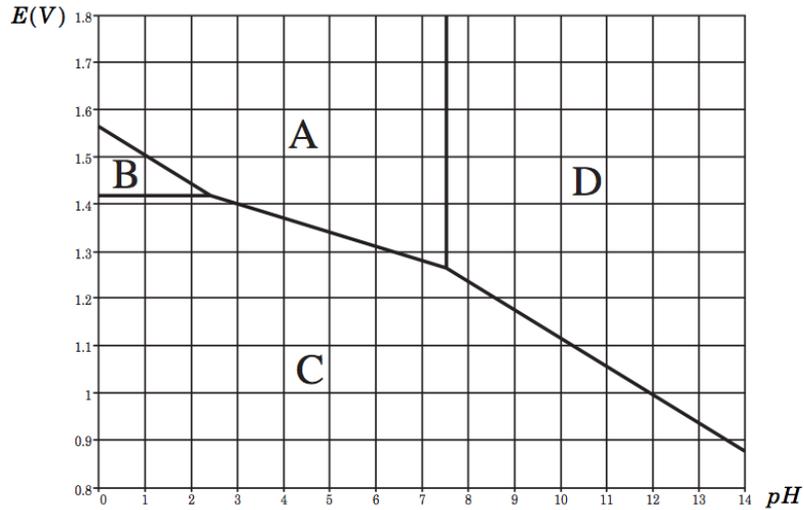
- Déterminer $E^0(Cd^{2+}/Cd_{(s)})$.
- Calculer les produits de solubilité relatifs à $Cd(OH)_{2(s)}$.
- Donner les équations des droites du diagramme.
- Que se passe-t-il en principe si on met du cadmium dans l'eau? Discuter.

8. Le Chlore

La désinfection des eaux de piscine fait encore largement appel au chlore et à ses dérivés.

Dans les conditions standard, à 298 K, le potentiel chimique du dichlore en solution aqueuse vaut $\mu^0(Cl_{2(aq)} 298 K) = +5,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celui du dichlore gazeux vaut $\mu^0(Cl_{2(g)} 298 K) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Déterminer la concentration en $Cl_{2(aq)}$ d'une eau en présence de dichlore gazeux sous une pression de 1 bar, à 298 K.
- Déterminer les nombres d'oxydation du chlore dans les espèces : $Cl_{2(aq)}$, Cl^- , $HClO$, ClO^- . Identifier les espèces A, B, C, D.
- Le diagramme est tracé pour une concentration totale en élément chlore de $c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer à partir du diagramme et en justifiant la méthode utilisée :
 - le potentiel standard du couple $HClO/Cl^-$
 - le pK_a du couple $HClO/ClO^-$
- Calculer les pentes des différentes frontières du diagramme.
- Ecrire la réaction de dismutation du dichlore en solution aqueuse et calculer sa constante de d'équilibre.



L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'ions Cl^- et ClO^- .

- (f) Quelle est la propriété de l'eau de Javel ?
 (g) Quel risque y a-t-il à verser de l'acide chlorhydrique dans de l'eau de Javel concentrée ?

Le degré chlorométrique désigne le nombre de litres de dichlore qui peuvent être libérés par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression.

- (h) A combien de moles de dichlore correspond un litre d'eau de Javel commerciale à 48 "degrés chlorométriques" ? On donne $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

9. L'Aluminium

On se propose d'étudier le comportement électrochimique de l'aluminium en solution aqueuse à la température de 298K.

- (a) Après avoir rappelé les principes de base de la construction d'un tel diagramme, tracer un diagramme $E = f(pH)$ simplifié de l'élément aluminium. On considère uniquement les espèces chimiques : Al , Al^{3+} , $Al(OH)_3$ solide et $[Al(OH)_4]^-$. Les concentrations en espèces dissoutes seront prises égales à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 (b) Déterminer sur ce diagramme les domaines de passivation, d'immunité et de corrosion.
 (c) Superposer à ce premier diagramme celui de l'eau. Quelles conclusions peut-on en tirer quant à l'attaque éventuelle de l'aluminium par l'eau ?
 (d) Finalement qu'est-ce qui justifie l'emploi de l'aluminium dans de nombreuses constructions extérieures ?

Données à 298K :

$pK_s(Al(OH)_3) = 33$ et $\log \beta_4 = 35$

couple redox	Al^{3+}/Al	O_2/H_2O
$E(V)$	-1,66	1,23

10. Le Brome

La figure représente le diagramme $E - pH$ du brome où seuls les nombres d'oxydation -I, 0 et V sont considérés. Toutes les espèces sont en phase aqueuse. Les courbes ont été tracées pour une même concentration C_0 des espèces.

- (a) A l'aide du diagramme, déterminer la valeur de C_0 .

- (b) Par le calcul, retrouver l'équation de la frontière entre Br^- et BrO_3^- .
- (c) Avec la même convention de tracé que précédemment, déterminer l'équation de la frontière entre H_2O_2 et H_2O . Tracer le segment correspondant sur le graphe et indiquer les domaines de prédominance de chacune des deux espèces.
- (d) En milieu acide, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) oxyde les ions bromure en dibrome. Ecrire l'équation bilan de cette réaction. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction. Cette réaction est-elle cohérente avec la lecture du diagramme $E - pH$?
- (e) Discuter de la stabilité des solutions aqueuses de :
- dibrome
 - bromate de potassium ($KBrO_3$)
 - peroxyde d'hydrogène

Données à 298K :

couple redox	Br_2/Br^-	BrO_3^-/Br_2	H_2O_2/H_2O	$O_{2(g)}/H_2O$
$E(V)$	1,09	1,47	1,76	1,23

