# TD n°16
## *Thermodynamique de l'oxydoréduction*

### Exercice 1 : Pile calomel-dichlore ★★ | ⚓ 🏝

On étudie la pile suivante à 298 K :

$$\ominus \quad \mathrm{Pt_{(s)}|Hg_{(\ell)}|Hg_2Cl_{2(s)}\|HCl|Cl_{2(g)}|Pt_{(s)}} \quad \oplus$$

On mesure la force électromotrice standard (tension à vide standard) $e^\circ = 1{,}09\,\mathrm{V}$. Le coefficient de température de la pile est $\dfrac{\mathrm{d}e^\circ}{\mathrm{d}T} = -9{,}45 \times 10^{-4}\,\mathrm{V\cdot K^{-1}}$.

1. Écrire la réaction de la pile avec un coefficient stœchiométrique relatif à $Hg_2Cl_{2(s)}$ de 1.
2. Calculer l'entropie molaire standard de réaction associée à la réaction de la pile.
3. Calculer l'enthalpie standard de formation du chlorure mercureux $Hg_2Cl_{2(s)}$ (dit aussi calomel).

---

### Exercice 2 : Pile Fer-Etain ★ | ⚓ 🏝

Dans tout cet exercice, on suppose que l'on se place en milieu très acide, pour n'avoir en solution que des cations solvatés par l'eau.

1. Écrire la réaction d'oxydoréduction ayant lieu entre les ions $Sn^{2+}$ et les ions $Fe^{3+}$ avec un coefficient stœchiométrique relatif à $Sn^{4+}$ de 1.
2. Calculer numériquement l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ ainsi que la constante standard de réaction $K^0$ à 298 K.
3. Calculer numériquement l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ à 298 K.
4. Que vaut alors la constante standard de réaction $K^0$ à 333 K ?

On mélange dans un bécher les espèces suivantes à 298 K : $Fe^{3+}$ ($0{,}2\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$), $Fe^{2+}$ ($0{,}1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$), $Sn^{4+}$ ($0{,}1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$), $Sn^{2+}$ ($0{,}2\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$).

5. Évaluer la concentration en chacun de ces ions lorsque l'équilibre est atteint.

On désire réaliser une pile à l'aide des deux couples $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ et $Sn^{4+}/Sn^{2+}$. Les électrodes sont en platine (on suppose que les surtensions sont nulles). La concentration initiale des ions est la même que celle choisie précédement.

6. Expliquer le principe de fonctionnement de cette pile en précisant les polarités en vous aidant des courbes courant-potentiel.
7. Calculer la force électromotrice (à vide) initiale de cette pile à 298 K.
8. Quels sont les phénomènes observés aux électrodes lorsque la pile débite dans un circuit purement résistant ?
9. Déterminer la composition des solutions lorsque la pile cesse de débiter.

**Données** à 298 K : $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\,\mathrm{V}$, $E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}13\,\mathrm{V}$ et :

| Composé | $Fe^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Sn^{4+}$ | $Sn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^0$ (en $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$) | −48,5 | −89,1 | 30,5 | −8,8 |

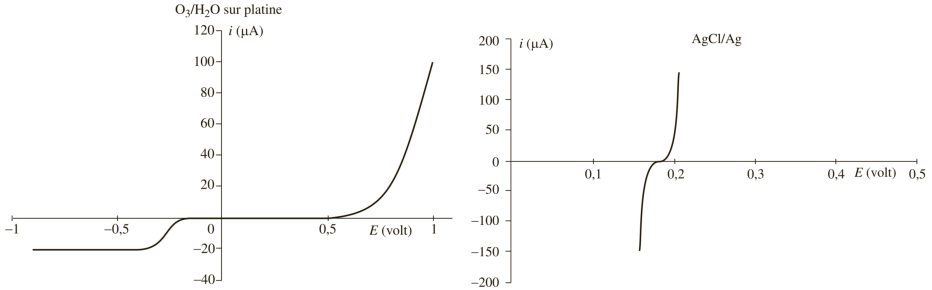
---





### Exercice 3 : Électrode de Clark ★★ | 🏝 💣

Cette sonde est très utilisée en biologie pour la mesure des teneurs en dioxygène. La concentration en dioxygène dissous est déterminée par électrolyse de la solution de KCl à $175\,\mathrm{g\cdot L^{-1}}$ contenue dans la cellule. À la cathode de platine se produit la réduction du dioxygène et à l'anode d'argent l'oxydation de l'argent. Une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), imperméable au solvant et aux ions mais perméable au dioxygène, sépare l'intérieur de la cellule de la solution extérieure étudiée et permet l'apport de dioxygène à la cathode. On applique une tension de 700 mV entre les deux électrodes pour réaliser l'électrolyse. Les courbes intensité-potentiel relatives aux deux systèmes étudiés sont données ci-dessous :




1. Représenter le système et écrire les équations des réactions anodique et cathodique. Comment évolue le p$H$ à l'intérieur de la cellule lors de son utilisation ?
2. Définir le terme «surtension». Que peut-on dire, du point de vue cinétique, de chacun des systèmes intervenant dans cette électrolyse ?
3. Justifier la valeur choisie pour la tension d'électrolyse à l'aide des courbes intensité-potentiel fournies.
4. Pourquoi la tension d'électrolyse doit elle rester notablement inférieure à 1 volt ?

---

### Exercice 4 : Accumulateur au plomb ★★★ | ⚠ 💣

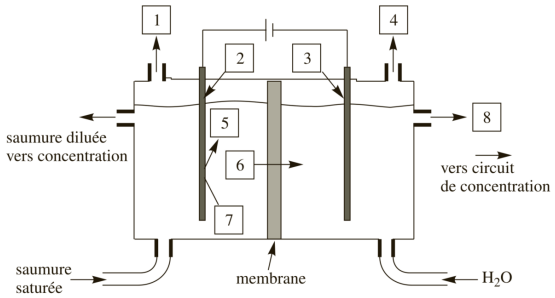
Un accumulateur au plomb fait intervenir les couples $PbO_{2(s)}/PbSO_{4(s)}$ et $PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}$. En pratique, il est constitué initialement de plaques de plomb spongieux d'une part et de plaques de plomb dont les alvéoles sont tapissées d'oxyde de plomb $PbO_{2(s)}$ d'autre part, toutes deux immergées dans une solution d'acide sulfurique (pH très faible) saturée en sulfate de plomb $PbSO_{4(s)}$. On travaille à 298 K et on suppose que le sulfate de plomb est fortement insoluble et que l'activité des ions sulfate vaut 1.

**Données** à 298 K : $pK_s(PbSO_{4(s)}) = 7{,}8$ ; $E^0(PbO_{2(s)}/Pb^{2+}) = 1{,}47\,\mathrm{V}$ ; $E^0(Pb^{2+}/Pb_{(s)}) = -0{,}13\,\mathrm{V}$.

1. Faire un schéma du montage.
2. Décrire la situation de décharge : indiquer les demi-équations rédox aux électrodes, l'équation bilan, le sens du courant, identifier l'anode et la cathode.
3. Estimer la valeur de la force électromotrice (tension à vide) d'un accumulateur chargé.
4. Décrire la situation de charge : indiquer les demi-équations rédox aux électrodes, l'équation bilan, le sens du courant, identifier l'anode et la cathode.

## Exercice 5 : Préparation de dichlore ★★ | 🏭 💣

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). Celle-ci doit être traitée préalablement à l'aide de carbonate ou de chlorure de baryum afin d'éliminer les ions sulfates, puis à l'aide de soude et de carbonate de sodium pour éliminer les ions calcium, magnésium et autres ions métalliques gênants.

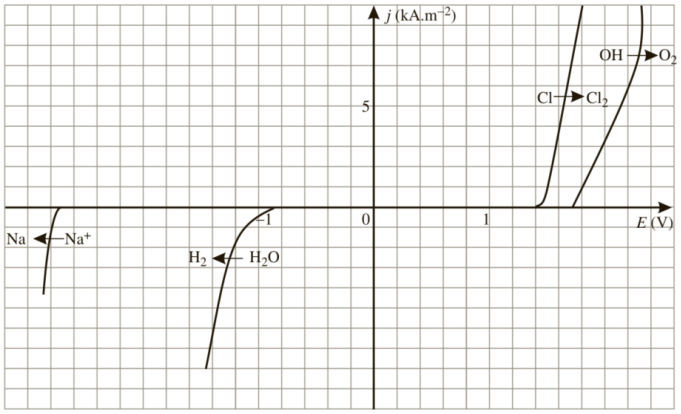



**Données :** potentiels standard à 25 °C et à p$H = 0$ :

$E°(O_2/H_2O) = 1{,}23\,V$; $E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}39\,V$; $E°(H^+/H_2) = 0{,}00\,V$; $E°(Na^+/Na) = -2{,}71\,V$

1. D'après les valeurs des potentiels standard, quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction possibles à l'anode ? à la cathode ?
2. À quelle réaction d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre au cours de l'électrolyse en l'absence de surtension au niveau des électrodes ?

Un schéma de principe d'une cellule à membrane est représenté ci-après. Les anodes en titane sont recouvertes d'oxydes de titane et de ruthénium, les cathodes sont en nickel. La séparation entre les compartiments cathodiques et anodiques est constituée de membranes polymères cationiques (perméables aux cations) très peu conductrices. On obtient les courbes densité de courant-potentiel ci-desous.



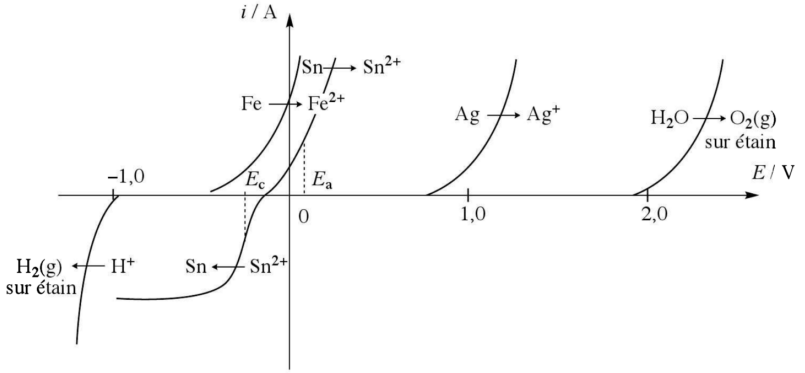

3. Quelle est la réaction qui a effectivement lieu dans ce procédé pour une valeur de densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?
4. À l'aide des courbes densité de courant-potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 du schéma de principe.
5. La densité de courant $j$ utilisée dans ce procédé est égale à $4\,kA \cdot m^{-2}$. Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur pour ce procédé ?





## Exercice 6 : Raffinage électrolytique de l'étain ★★ | 🏭 ⚠

L'étain brut obtenu après pyrométallurgie contient des quantités variables d'impuretés telles que l'argent ou le fer, qu'il convient d'éliminer de façon à satisfaire les exigences du marché. Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Ces deux électrodes plongent dans une solution de pH nul contenant du sulfate stanneux ($Sn^{2+}$ et $SO_4{}^{2-}$). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de 0,3 V et la densité de courant est de $100\,A \cdot m^{-2}$. Les courbes courant-potentiel relatives aux différents couples en présence sont données ci-dessous. On note $E_a$ le potentiel auquel est portée l'anode, $E_c$ celui auquel est portée la cathode.




1. Indiquer la (les) réaction(s) envisageable(s) à l'anode. Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel anodique, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement avoir lieu ?
2. Même question pour la cathode.
3. Sous quelle forme récupère-t-on le fer en fin d'électrolyse ? Et l'argent ?
4. Justifier le terme de procédé à anode soluble.
5. La pression en gaz est prise égale à la pression standard. Évaluer la surtension cathodique du couple $H^+/H_{2(g)}$ sur l'électrode d'étain. Comment appelle-t-on un tel système ?
6. Le rendement en courant de l'opération de raffinage étant de 88%, calculer la masse d'étain qui se dépose sur une plaque d'étain de dimension 2 m sur 3, pendant une durée de 15 minutes.
7. Certaines impuretés présentes peuvent former, lors de l'électrolyse, une couche qui adhère à l'anode et la passive. Ceci entraîne l'accroissement de la tension appliquée à la cellule, il est alors nécessaire de brosser régulièrement celle-ci. Expliciter le terme de passivation.

On donne la masse molaire de l'étain : $M_{Sn} = 118{,}7\,g \cdot mol^{-1}$.