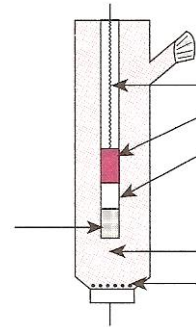


TD ECh1 - Thermodynamique de l'oxydoréduction

Exercice 1*♥ : Electrode au calomel saturée

- 1) Décrire cette électrode (compléter la légende du schéma ci-contre).
- 2) Elle fait intervenir le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg(l)}$. Ecrire la demi-équation électronique correspondante.
- 3) Calculer le potentiel de cette électrode et expliquer pourquoi cette électrode est une électrode de référence.



Données à 298K: $E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg(l)}} = 0,27 \text{ V}$
 produit de solubilité de KCl : $K_s = 7,0$

Exercice 2**♥ : Dismutation de l'acide nitreux

L'acide nitreux HNO_2 est une espèce instable. Sa dismutation conduit à la formation de monoxyde d'azote $\text{NO}_{(g)}$ et d'ions nitrate NO_3^- .

- 1) Ecrire la réaction d'oxydoréduction engagée lors de cette réaction (avec un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour l'ion nitrate).
- 2) Calculer les potentiels standard des deux couples oxydant-réducteur engagés.
- 3) Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ de la réaction à 298K.
- 4) Pour quelle valeur de la pression partielle en monoxyde d'azote une solution décimolaire d'acide nitreux serait-elle stable en présence d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$) de concentration $c=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

Données à 298K : Constante d'acidité $\text{p}K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,35$
 $E^0(\text{NO}_2^-/\text{NO}_{(g)}) = 1,18 \text{ V}$
 $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,85 \text{ V}$

Exercice 3**♥ : Pile au lithium métal

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques. Ce type de pile est constitué d'une borne positive en dioxyde de manganèse MnO_2 et d'une borne négative en lithium. L'électrolyte est un sel de lithium (LiPF_6) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li^+ (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$ et Li^+/Li .

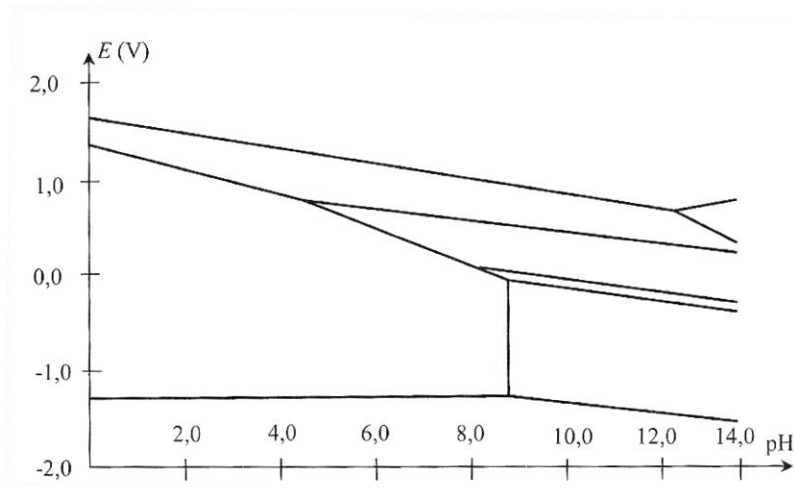
- 1) Ecrire les réactions intervenant à chaque électrode en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile ainsi que l'expression de sa force électromotrice (tension à vide) théorique initiale (en fonction des concentrations...). Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ? On donne $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,30 \text{ V}$.
 - 2) La masse de l'électrode en lithium est de 2,0 g. Déterminer la quantité de matière de Li disponible. En déduire la capacité de cette pile.
- On donne la masse molaire du lithium : $M = 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 3) Calculer la capacité massique de cette pile, c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter cette pile par kilogramme de lithium. La comparer à celle d'une pile au cadmium : 480 A.h.kg^{-1} .
 - 4) Calculer l'autonomie, en années, de cette pile pour un courant débité de $I=0,10 \text{ mA}$.

Exercice 4***♥ : Fonctionnement d'une pile Leclanché

Les piles « bâton » du commerce sont basées sur un transfert d'électrons entre deux membres d'un des couples du manganèse découvert par Leclanché en 1867. L'un des pôles de la pile est constitué de zinc au contact d'un gel de chlorure de zinc ZnCl_2 de concentration 1 mol.L^{-1} et de chlorure d'ammonium NH_4Cl . L'autre pôle est constitué d'une électrode en graphite entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse MnO_2 et de carbone en poudre. L'ensemble est imprégné par la solution de chlorure d'ammonium. Le carbone ne donne pas de réaction chimique.

1) Etude du diagramme E-pH :

Le diagramme simplifié du manganèse ci-contre a été tracé pour une concentration en manganèse dissous égale à $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On ne tient compte que des espèces suivantes : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4_{(s)}$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{MnO}_{2(s)}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$.



- Déterminer les nombres d'oxydation du manganèse dans ces différentes espèces. Placer ces espèces sur le diagramme.
- Quelle est la pente de la frontière séparant les deux espèces MnO_2 et $\text{MnO}(\text{OH})$?

2) Principe de fonctionnement :

- En considérant que les seuls couples qui interviennent sont ceux de potentiels standard d'oxydoréduction suivants : $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$, $E^0_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})} = 1,51 \text{ V}$, $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V}$, $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$, détailler les réactions aux électrodes.
- Quel est le bilan global de la réaction ? Dans quelles gammes de pH et de potentiels cette réaction peut-elle avoir lieu ?
- Schématiser cette pile. Faire apparaître la polarité de chaque électrode et le sens de circulation des porteurs de charges. Quel est le rôle du carbone ?
- Comment nomme-t-on la jonction entre les deux demi-piles ?

3) Fonctionnement idéal de la pile :

- Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement.
- Calculer la force électromotrice (ou tension à vide) de la pile pour $\text{pH}=10$.
- On met en contact une masse $m_1=0,97 \text{ g}$ de MnO_2 et une masse $m_2=20 \text{ g}$ de Zn . On donne les masses molaires $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$. Calculer la capacité de cette pile.
- Cette pile débite un courant de 50 mA pendant $1 \text{ h}30 \text{ min}$. Calculer la diminution de masse de l'électrode de zinc.

Ex 1 : 3) $E_{\text{ECS}} = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - 0,06 \log([Cl^-]) = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - 0,03 \log(K_s) = 0,24 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$

Ex 2 : 2) $E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98 \text{ V}$ et $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,95 \text{ V}$ 3) $\Delta_r G^0 = -5,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 4) HNO_2 stable si $P(\text{NO}) > 10,2 \text{ bar}$

Ex 3 : 2) $n(Li) = 0,29 \text{ mol}$ $\tilde{Q} = F n(Li) = 7,7 \text{ A.h}$ 3) $\tilde{Q}_m = 3,9.10^3 \text{ A.h.kg}^{-1}$ 4) $\Delta t = \tilde{Q}/I = 8,8 \text{ ans}$

Ex 4 : 2) $2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}(\text{OH}) + \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$ 3) a) $K = 10^{25}$ en milieu acide $K = 10^{10}$ en milieu basique

b) $E_{\text{pile}}(I=0) = 1,68 \text{ V}$ c) $\tilde{Q} = F n(MnO_2) = 0,30 \text{ A.h}$ d) $\Delta m(\text{Zn}) = M(\text{Zn})/2F = -9,1 \text{ mg}$