

TD 29 : Thermodynamique de l'oxydoréduction
Révisions MPSI (E - pH)

Pour tout le TD on prendra (sauf mention du contraire) :

$$F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1} \text{ (constante de Faraday) et } \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

1

Équilibrer les réactions suivantes en milieu acide. Calculer dans chaque cas les nombres d'oxydation : $\text{ClO}_4^- + \text{I}^- = \text{HIO} + \text{Cl}^-$ et $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{Pb}^{2+}$

2

Équilibrer les réactions suivantes en milieu basique. Calculer dans chaque cas les nombres d'oxydation : $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- = \text{MnO}_4^{2-} + \text{IO}_3^-$ et $\text{ClO}^- + \text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Cl}^- + \text{Fe}(\text{OH})_3$

3 Potentiel de Nernst

Écrire les demi - équations électroniques pour les couples ci-dessous et en déduire les potentiels de Nernst correspondants à 25°C : $\text{HgCl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}$; $\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$; $\text{ClO}_4^-(aq)/\text{Cl}_{2(g)}$

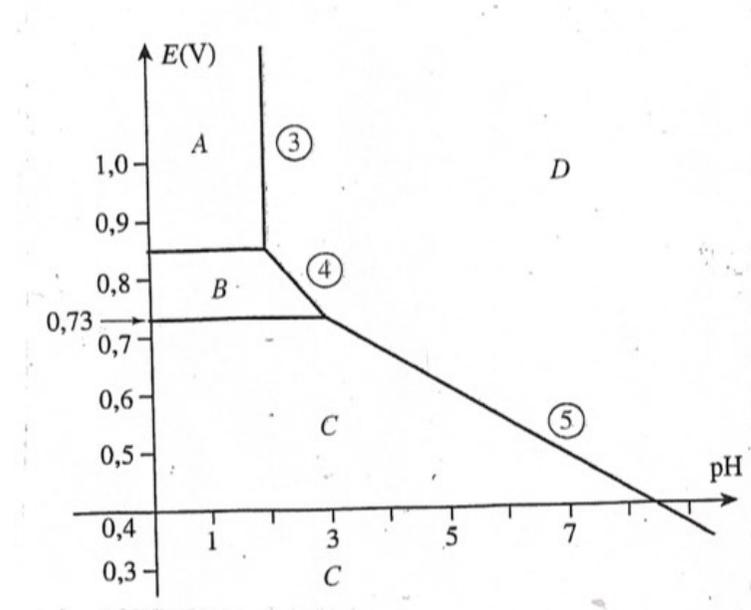
Révisions diagrammes potentiels - pH

4 Diagramme E - pH du mercure

Le document ci-dessous représente le diagramme E - pH de l'élément mercure à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- La concentration de tracé est $C_{tra} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$

- La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atome de mercure.
- En ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : $\text{Hg}_{(l)}$ (liquide pur), $\text{HgO}_{(s)}$ (oxyde de mercure), $\text{Hg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Hg}_{(aq)}^+$.



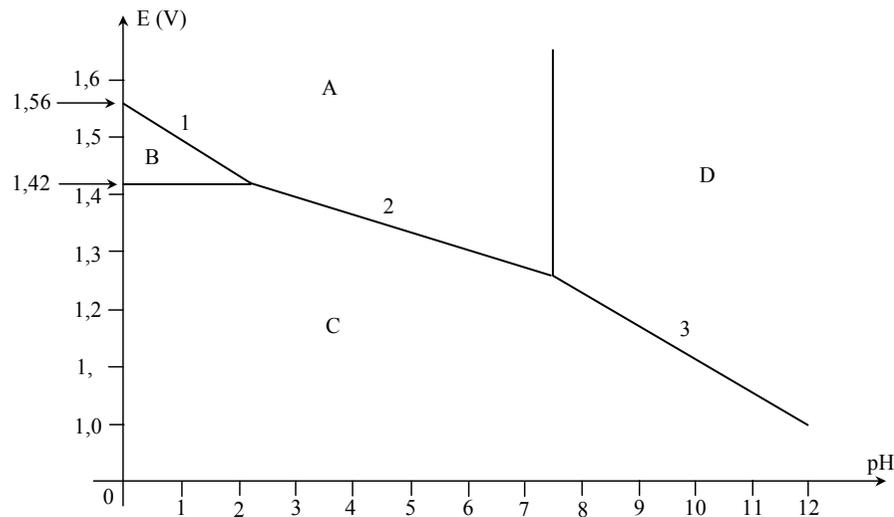
1. Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'un domaine d'existence.
2. Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standards E_1^0 et E_2^0 des couples $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^+$ et $\text{HgO}_{(s)}/\text{Hg}_{(l)}$ et $\text{Hg}^+/\text{HgO}_{(s)}$?
3. Déterminer l'équation - bilan de la réaction $A \rightarrow D$ et déterminer le produit de solubilité correspondant.
4. Quelles sont les pentes des segments 4 et 5 ? Vérifier la concordance sur le diagramme.

5. On donne $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(g)) = 0 \text{ V}$. Représenter les deux droites limitant le domaine de stabilité de l'eau. Le mercure est-il stable en solution aqueuse ?

5 Diagramme E - pH du chlore

Le document ci - dessous représente le diagramme potentiel - pH de l'élément chlore à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- La concentration totale en atomes de chlore dans la phase aqueuse est $C_{tra} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore ;
- en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes, toutes dissoutes : Cl_2 , acide hypochloreux HClO , ion hypochlorite ClO^- et ion chlorure Cl^- ;



1. Identifier chacun des domaines repérés de A à D ; préciser le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacun d'entre eux.
2. Déterminer à l'aide du diagramme le potentiel standard E_1^0 du couple A / B.
3. Écrire l'équation - bilan de la réaction $A \rightarrow D$ et déterminer la constante d'équilibre correspondante (on équilibrera l'équation avec des H_3O^+).
4. Quelles est la pente du segment 2 ? Vérifier la concordance sur le diagramme.
5. Tracer sur ce diagramme les deux droites délimitant le domaine de stabilité de l'eau. Le chlore Cl_2 est - il stable dans une solution aqueuse ? Quelle est la seule espèce contenant l'élément Cl qui peut exister de manière stable en solution aqueuse ?

6 Couplage entre oxydoréduction et acidobasicité

Considérons le couple acide - base HClO/ClO^- (acide hypochloreux et ion chlorate) dont le $\text{p}K_A$ est égal à 7,5 (à 25°C), ainsi que le couple rédox ClO^-/Cl^- . On donne : $E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,50 \text{ V}$ (à 25°C). En déduire le potentiel standard du couple ClO^-/Cl^- .

7 Réactions en solution aqueuse

1. À une solution de chlorure de cadmium à $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un excès de fer solide réduit en poudre. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit, déterminer sa constante d'équilibre, ainsi que la composition de la solution à l'équilibre chimique. On donne à 25°C :

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = - 0,44 \text{ V} ; E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)}) = - 0,40 \text{ V}$$

2. On mélange 10 mL de solution de sulfate de manganèse (Mn^{2+} ; SO_4^{2-}) et 10 mL de solution de permanganate de potassium (K^+ ; MnO_4^-), toutes les deux à $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution et la masse de solide formé à $\text{pH} = 0$. Masse molaire de $\text{MnO}_{2(s)}$: $M = 86,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

Données à 25°C :

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)}) = 1,70 \text{ V}; E^0(\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

3. Un excès de cuivre est ajouté à une solution de Cu^{2+} à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne à 25°C :

$$E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,520 \text{ V} \text{ et } E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,345 \text{ V}$$

Déterminer l'équation - bilan de la réaction se produisant et calculer la concentration en ions Cu^+ à l'équilibre chimique.

8 Fonctionnement d'une pile

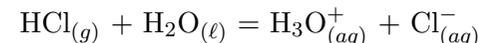
On considère la cellule : (1) $\text{Ag}_{(s)} | \text{Ag}^+ (\text{C}) || \text{Zn}^{2+} (\text{C}') | \text{Zn}_{(s)}$ (2) avec $C = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C' = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$, les deux compartiments ayant le même volume $V = 50 \text{ mL}$.

- Déterminer la force électromotrice e de cette cellule ainsi que l'équation-bilan de fonctionnement de celle-ci lorsqu'elle débite un courant i à travers une résistance R (réaction naturelle).
- Quelle est la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus? Quelle quantité d'électricité a traversé la résistance R reliant les deux pôles de la pile?

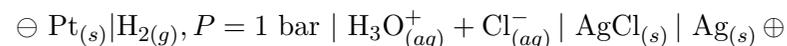
À 25°C : $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$
 Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

9 Mesure d'enthalpie standard de dissolution

On s'intéresse à l'enthalpie standard de dissolution $\Delta_{diss}H^0$ dans l'eau du chlorure d'hydrogène gazeux $\text{HCl}_{(g)}$, définie comme l'enthalpie standard de réaction (supposée indépendante de la température) associée à l'équation-bilan :



Cette enthalpie de dissolution peut se déduire de la mesure de la force électromotrice de la pile ci-dessous :



Données : constante de Faraday : $96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$. Enthalpies standard de formations à 298 K :

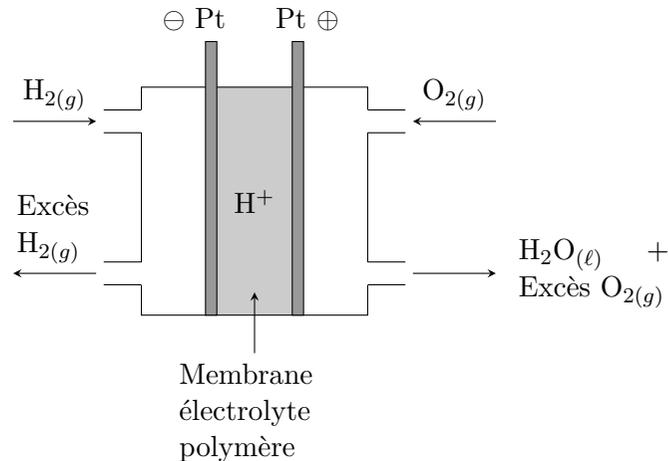
Espèces	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{HCl}_{(g)}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-127,1	-92,3

- Écrire la réaction naturelle de la pile avec un coefficient stœchiométrique de $\text{Ag}_{(s)}$ égal à 1.
- À 298 K on mesure la force électromotrice standard $e^0 = 0,222 \text{ V}$. Par ailleurs, le coefficient de température de la pile est $\frac{de^0}{dT} = -6,00.10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$. En déduire l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction précédente.
- Calculer l'enthalpie standard de dissolution $\Delta_{diss}H^0$ du chlorure d'hydrogène gazeux.

10 Pile à combustible

Une pile à hydrogène est constituée de deux électrodes de platine poreuses séparées par une membrane électrolyte polymère permettant

le passage des protons (H^+). L'une des électrodes est en contact avec un courant d'hydrogène gazeux $\text{H}_2(g)$ à la pression $P^0 = 1$ bar tandis que l'autre électrode est en contact avec un courant de di-oxygène gazeux $\text{O}_2(g)$ à la même pression P^0 .



Données : constante de Faraday : $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. À 25°C :

Espèces	$\text{H}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			- 285,3
S_m^0 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	130,6	205,0	69,9

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Écrire l'équation-bilan de fonctionnement de la pile lorsque celle-ci débite du courant (comportement générateur) en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour H_2O . Déterminer son enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.
2. Déterminer la force électromotrice e de cette pile en fonction de T .

3. Le potentiel standard du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(g)$ est $E^0 = 0$ V. En déduire la valeur numérique du potentiel standard du couple $\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ en fonction de T . Application numérique : le calculer à 25°C .
4. On considère une évolution monotherme et monobare de la pile et on suppose que $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$ à chaque instant.

- a) Montrer que, pour un avancement ξ de la réaction, le travail électrique échangé vérifie l'inégalité : $|W_{él}| \leq \Delta_r G^0(T) \xi$. Dans quelles conditions a-t-on l'égalité? Par la suite, on note $|W_{él}|_{max}$ le travail maximum échangé.
- b) Lorsque la réaction du 1. est effectuée en mélangeant directement les réactifs (sans pile), on note Q_P la chaleur échangée pour ce même avancement.

On appelle alors *efficacité théorique* de la pile le rapport :

$$\eta = \frac{|W_{(él)}|_{max}}{|Q_P|}$$

Déterminer η en fonction de $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r H^0$. Application numérique : calculer η à 25°C .