

## TD Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Pour tous les exercices, on prendra :

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Ex 1 : dismutation de l'acide nitreux (\*)

On donne :  $\text{HNO}_2/\text{NO}_{(g)}$   $E_1^\circ = 0,98 \text{ V}$  et  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$   $E_2^\circ = 0,94 \text{ V}$

- Ecrire la réaction de dismutation de  $\text{HNO}_2$  et calculer la constante d'équilibre correspondante.
- On donne, pour le couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$   $pK_A = 3,2$ . Déterminer le potentiel standard des couples  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  et :  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_{(g)}$ .

### Ex 2 : médiatisation en milieu acide (\*)

- On trouve dans les tables :

$$E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$$

$$E_2^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

$\text{MnO}_2$  est un solide quasi-insoluble dans l'eau.

Calculer le potentiel standard  $E_3^\circ$  du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

On mélange 10,0 mL de solution de  $\text{MnSO}_4$  et 10,0 mL de solution de  $\text{KMnO}_4$ , toutes deux à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

- Ecrire la réaction de  $\text{MnO}_4^-$  sur  $\text{Mn}^{2+}$  en milieu acide.
- Calculer la constante d'équilibre associée.
- Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à  $\text{pH} = 0$ . On donne  $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex 3 : potentiométrie (\*)

On donne à 25°C :  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$   $E_1^\circ = 0,14 \text{ V}$   $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$   $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$

Un bécher contient 100 mL d'un mélange équimolaire d'ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  à la concentration de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  chacun. Une électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturé plongent dans la solution et sont reliées à un millivoltmètre. L'électrode E.C.S., branchée au pôle - de l'appareil a un potentiel constant de 0,245 V à 25°C. Quelle est la tension lue sur le millivoltmètre dans les cas suivants ?

- Dans la solution décrite précédemment.
- Après ajout de 100 mL de sel ferrique  $\text{Fe}^{3+} 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Après un deuxième ajout de 100 mL de sel ferrique  $\text{Fe}^{3+} 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Ex 4 : complexation du cuivre avec l'ammoniac (\*)

Un fil de cuivre plonge dans 50,0 mL d'une solution de cuivre où  $\text{Cu}^{2+}$  a une concentration de  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Quel est le potentiel de l'électrode de cuivre à 298K ? On donne :  $E_1^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,340 \text{ V}$ .

On dissout  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans la solution. Le potentiel varie de 0,360 V.

- Montrer que  $\text{NH}_3$  est en fort excès par rapport à  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans ces conditions, on suppose que seul  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  se forme.
- Calculer la constante globale de formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
- Calculer le potentiel standard du couple  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$  et conclure.

### Ex 5 : influence de la précipitation (\*)

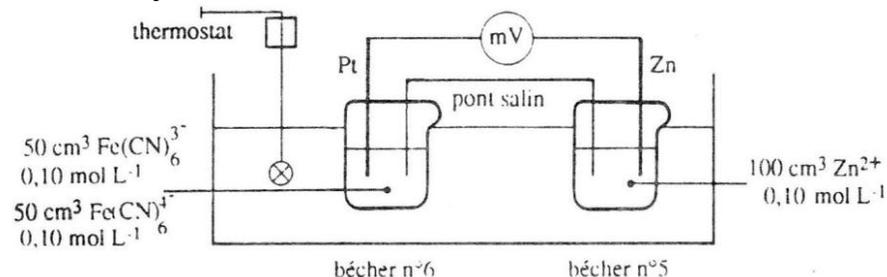
À une solution contenant  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{NaCl}$  telle que  $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cl}^-]}{2} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on ajoute de cuivre en excès.

- Montrer qu'il se produit la réaction :  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^- = 2 \text{CuCl}_{(s)}$ .
- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et en déduire l'état de la solution à l'équilibre.

On donne :  $pK_s(\text{CuCl}) = 7$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) 0,52 \text{ V}$ .

### Ex 6 : étude thermodynamique d'une pile (\*\*)

On réalise le dispositif suivant :



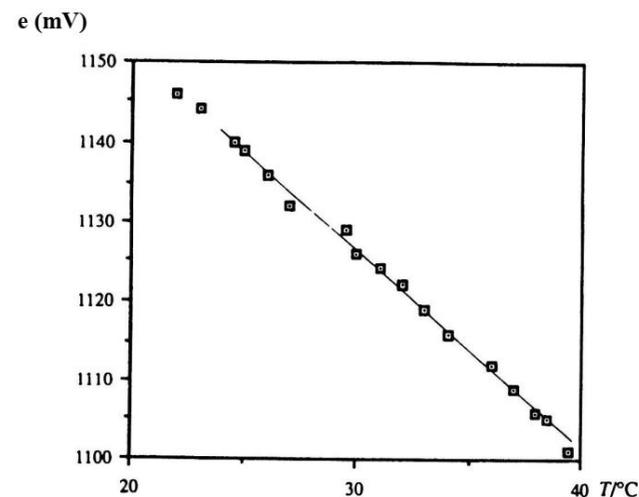
Dans un bain thermostaté, on introduit deux béchers de 100 mL.

La solution dans le bécher n°5 est une solution de nitrate de zinc (II) à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On y plonge une électrode en zinc.

La solution dans le bécher n°6 est constituée de 50 mL de solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de 50 mL de solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On y plonge une électrode en platine.

Les deux béchers sont reliés par un pont salin. On augmente progressivement la température et on mesure la tension à vide de la pile.

On obtient le graphe suivant représentant la tension à vide  $(E_6 - E_5) = e$  en fonction de la température :



Entre 22°C et 40°C, on obtient une droite de caractéristiques suivantes :  
d'ordonnée à l'origine :  $a = 1886 \text{ mV}$  et de coefficient directeur  $b = -2,51 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ .

1. Quelle est la polarité de la pile ? En déduire les noms des électrodes.
2. Ecrire le bilan de la réaction (notée (R)) mise en jeu dans la pile avec des coefficients stœchiométriques entiers minimaux.
3. Donner une relation entre l'enthalpie libre de la réaction (R) et la tension à vide mesurée.
4. Donner les expressions de  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r H$  en fonction de  $\Delta_r G$  et  $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi}$ .
5. En supposant  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r H$  indépendantes de la température entre 22°C et 40°C, déduire des résultats expérimentaux une valeur pour ces deux grandeurs.
6. Sachant qu'avec une bonne approximation, on peut estimer que  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$ , en déduire une valeur de l'enthalpie standard de la réaction (R).
7. Calculer à 25°C la constante d'équilibre de la réaction (R).

### Ex 7 : Etude d'une pile de concentration (\*)

Considérons la pile formée par l'association de deux demi piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, l'une dans un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  à  $C_1 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi-pile 1), l'autre dans un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  à  $C_2 = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi-pile 2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifié assure la jonction électrolytique interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.

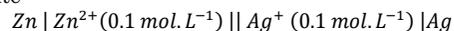
1. Faire un schéma de cette pile.
2. Déterminer la polarité de la pile, les équations des réactions se déroulant dans chaque demi-pile et la réaction globale de fonctionnement de la pile.
3. Commenter l'appellation "pile de concentration" pour cette pile.
4. Déterminer les concentrations finales dans chaque béccher lorsque la pile cesse de débiter ainsi que le potentiel de chaque couple à l'équilibre. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Données

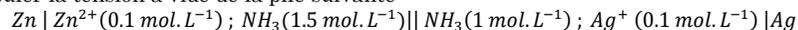
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

### Ex 8 : Pile et complexation (\*\*)

On construit la pile suivante :



1. Préciser les polarités, en indiquant les réactions qui ont lieu. Donner la tension à vide de la pile. Faites un schéma clair de la pile en précisant anode et cathode.
2. On fait débiter la pile. Ecrire sa réaction de fonctionnement. Préciser le sens du courant.
3. On ajoute  $\text{NH}_3$  concentré dans l'un ou l'autre des deux compartiments. Comment évolue la tension à vide dans chaque cas ?
4. Calculer la tension à vide de la pile suivante :



Données :

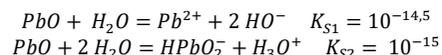
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \quad E^\circ = -0,76 \text{ V}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag} \quad E^\circ = 0,80 \text{ V}$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \quad \log \beta_4 = 9,5$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \quad \log \beta_2 = 7,1$

### Ex 9 : Diagramme E-pH du plomb (\*\*)

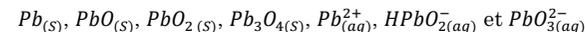
Données :

Potentiel standard :  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

Produits de solubilité :



Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-dessous sont les suivantes :

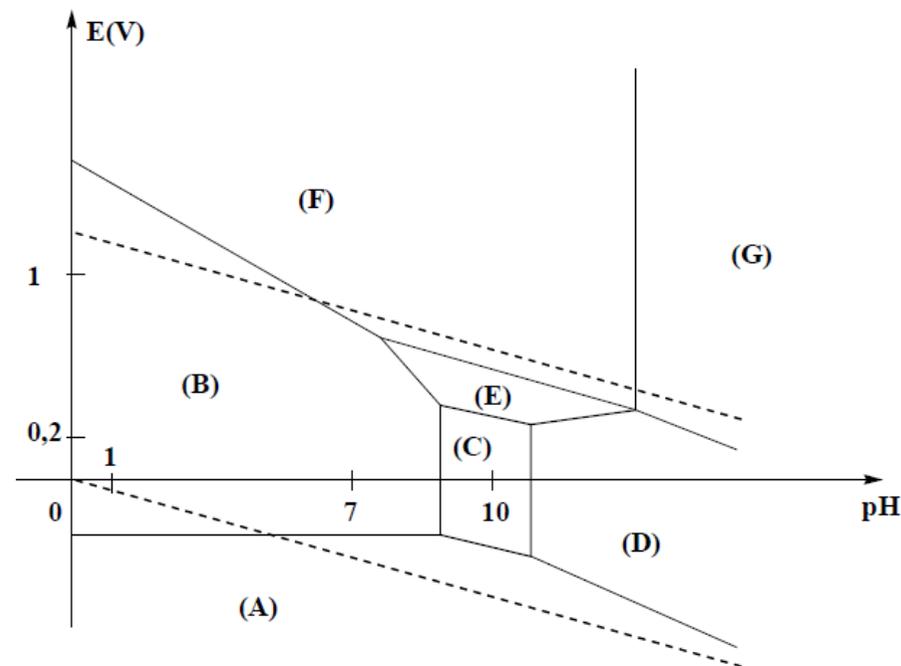


### Conventions de tracé du diagramme E-pH :

La concentration de chaque espèce dissoute est égale à :  $C = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces.

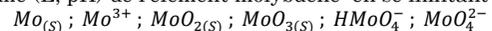
En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.



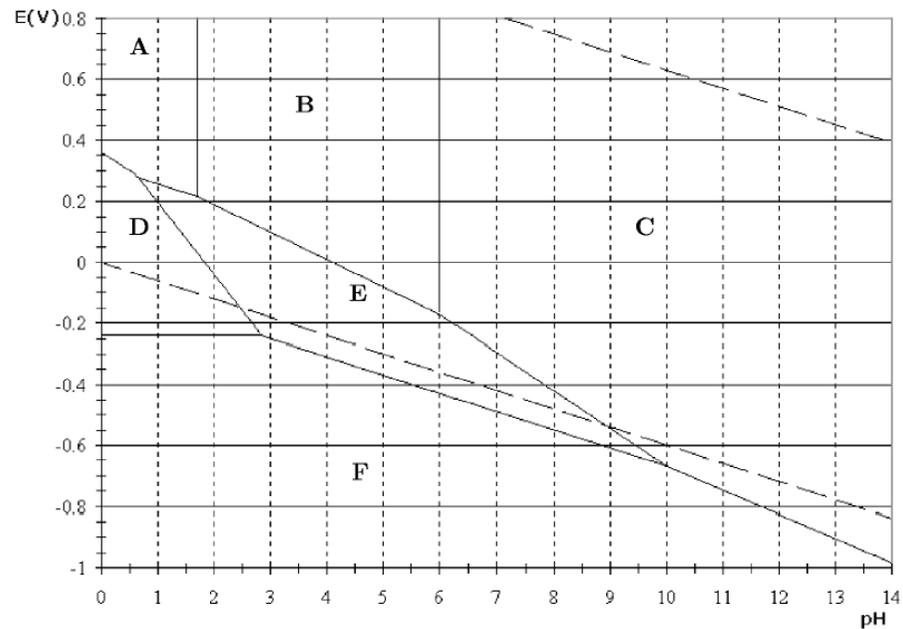
1. Déterminer le nombre d'oxydation du plomb dans chacune des espèces considérées. Attribuer les domaines **A** et **E**.
2. En utilisant les équilibres de solubilité et les conventions de tracé données, déterminer le pH des frontières verticales entre  $\text{PbO}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  d'une part, et entre  $\text{PbO}$  et  $\text{HPbO}_2^-$  d'autre part.
3. Attribuer alors les domaines **B**, **C** et **D**.
4. Donner l'équation bilan de la réaction formant  $\text{PbO}_3^{2-}$  à partir de  $\text{PbO}_{2(s)}$ . Attribuer les domaines **F** et **G**.
5. Déterminer la pente de la frontière entre  $\text{PbO}_{2(s)}$  et  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$ .
6. Dans quelles conditions de pH, le plomb n'est-il pas stable dans l'eau. Donner alors l'équation-bilan de la réaction du plomb dans l'eau.
7. On s'intéresse à une canalisation en plomb dans laquelle circule de l'eau aérée (dioxygène dissout) ayant un pH voisin de 7. Donner le bilan de la réaction ayant lieu. Pourquoi les canalisations en plomb doivent-elles être remplacées ?

**Ex 10 : Diagramme E-pH du molybdène (\*)**

On considère le diagramme (E, pH) de l'élément molybdène en se limitant aux espèces suivantes :



1. Identifier en justifiant la réponse chacune des espèces repérées par les lettres **A** à **F**.
2. Déduire du diagramme la valeur approchée de la concentration de trace  $C_o$  et de la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion molybdate  $MoO_4^{2-}$ .
3. Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée de dioxyde de molybdène? Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation observée.



Données :

Potentiels rédox standard à 298 K et à pH = 0

$$E^\circ(Mo^{3+}/Mo_{(s)}) = -0,20 V$$

$$E^\circ(MoO_{3(s)}/Mo^{3+}) = 0,32 V$$

$$E^\circ(MoO_4^{2-}/Mo_{(s)}) = 0,15 V$$