

# TD : E\_1 Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

## Exercice 1 : Calcul de constante thermodynamique d'équilibre (\*)

1. Pour chacune des réactions suivantes, exprimer  $\Delta_{1/2}G^\circ$  pour chaque demi-équation électronique puis  $\Delta_rG^\circ$  pour la réaction :

- $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} = \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$
- Réaction de  $\text{KMnO}_4$  sur  $\text{Ag}$  en milieu acide

En déduire les constantes thermodynamiques d'équilibre  $K^\circ$  pour ces deux réactions, à 298 K.

2. Écrire la réaction de dismutation de l'ion mercure (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$  (avec un coefficient stœchiométrique 1 devant cet ion).

Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction à 298 K.

L'ion mercure est-il stable en solution aqueuse ?

Données :  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$   
 $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$

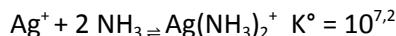
## Exercice 2 : Calcul de potentiel standard $E^\circ$ à partir de données thermodynamiques (\*\*\*)

1. On donne, à 25°C,  $E^\circ_1 = 1,09 \text{ V}$  pour le couple  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  et  $E^\circ_2 = 1,44 \text{ V}$  pour le couple  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ .

a. Calculer le potentiel standard  $E^\circ_3$  du couple  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ .

b. Écrire la réaction entre l'ion bromate  $\text{BrO}_3^-$  et l'ion bromure  $\text{Br}^-$ . Calculer sa constante d'équilibre.

2. A 25°C, pour le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$ , on donne  $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ . En présence d'ammoniac, l'ion  $\text{Ag}^+$  donne le complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . On donne :



Montrer qu'en milieu ammoniacal, on peut définir un nouveau couple rédox dont on déterminera le potentiel standard  $E^\circ$ .

3. Déterminer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{CO}_{2(g)}/\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ .

Données :

- Potentiel standard d'oxydoréduction :  $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)} : E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$ .
- Entropies standard à 298 K en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  :  $\text{CO}_{2(g)} : 213$  ;  $\text{O}_{2(g)} : 205$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} : 69,8$  ;  $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} : 127$ .
- Enthalpie standard de combustion du méthanol liquide en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (l'eau formée est liquide et son nombre stœchiométrique vaut deux) :  $-726 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## Exercice 3 : Étude d'une pile (\*\*)

On réalise une pile en plongeant dans un bêcher contenant une solution à  $10^{-3} \text{ mol/L}$  de sulfate de cobalt un fil de cobalt, et dans un autre bêcher contenant une solution à  $10^{-1} \text{ mol/L}$  de nitrate de nickel un fil de nickel. Les deux fils sont reliés par un voltmètre. Un pont salin contenant du nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  relie les deux bêchers.

1. Donner les demi-équations rédox mises en jeu dans cette pile.
2. Proposer un schéma pour cette pile. Indiquer la polarité des électrodes en justifiant.
3. Écrire l'équation de réaction de fonctionnement de cette pile lorsqu'elle débite.
4. Calculer la tension à vide théorique de cette pile.
5. En déduire l'enthalpie libre de la réaction électrochimique.

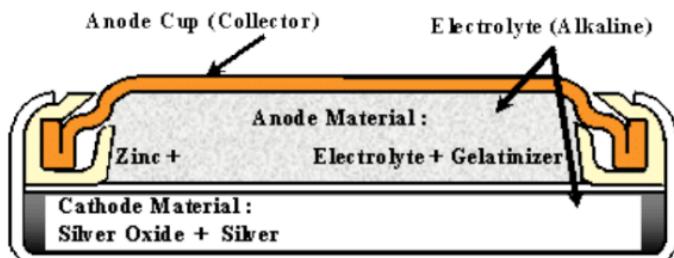
Données à 298 K :

- $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$

#### Exercice 4 : Influence de la température sur une pile bouton (\*\*)

On étudie la pile alcaline, appelée aussi "pile bouton" :  $Zn_{(s)}$  /  $ZnO_{(s)}$  / KOH dissout dans l'eau /  $Ag_2O_{(s)}$  /  $Ag_{(s)}$

Cette pile correspond à une petite pile rond plate (C'est la pile présente dans les montres).



1. Faire un schéma de la pile, indiquer le sens des porteurs de charges et donner les équations aux électrodes

2. Montrer que la mesure de  $e$  se ramène à  $e^\circ$  pour cette pile.

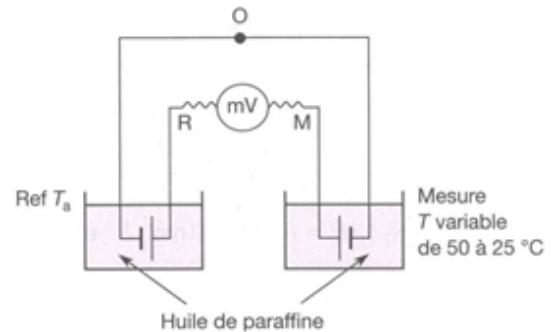
3. A l'aide d'un voltmètre, on mesure la f.e.m. standard d'une pile bouton du commerce à  $25^\circ C$  :  $e^\circ = 1,593$  V. En déduire la valeur de  $\Delta_r G^\circ$  de l'équation-bilan de cette pile à  $298K$ .

On souhaite mesurer l'influence de la température sur  $e^\circ$ . Pour cela, on réalise le montage de comparaison ci-contre :

- On mesure la différence de potentiel entre les cathodes de 2 piles boutons identiques du commerce, notée A et B.

- La première pile A est placée dans un bain d'huile de température constante  $T_A = 25^\circ C$

- La deuxième pile B est placée dans un bain d'huile de température variable  $T$  allant de  $25^\circ C$  à  $50^\circ C$



La mesure de la différence de potentiel  $\Delta e^\circ$  pour différentes températures  $T$  et on donne les résultats suivants :

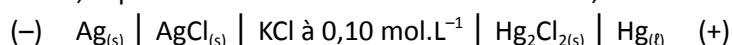
$\Delta e^\circ$ (mV)	0,00	- 0,89	- 1,75	- 2,64	- 3,53	- 4,39
T (°C)	25	30	35	40	45	50

4. A l'aide des données expérimentales, déterminer le coefficient de température de la pile  $k = \frac{de^\circ}{dT}$ .

5. En déduire les grandeurs standard  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  à  $298 K$  de cette pile, en se plaçant dans le modèle d'Ellingham.

#### Exercice 5 : Étude thermodynamique d'une pile pour déterminer des grandeurs thermodynamiques (\*\*\*)

Sous une pression égale à 1,00 bar, la pile suivante a une tension à vide  $e = 46,0$  mV à  $25^\circ C$  :



Des mesures de la tension à vide autour de  $25^\circ C$  ont permis de déterminer que :

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

1. Est-il nécessaire d'utiliser un pont salin dans la fabrication de cette pile ?

2. Écrire l'équation de la réaction globale de fonctionnement de cette pile.

3. Donner l'expression de la f.e.m. de la pile  $e$  en fonction de  $e^\circ$  et des activités des constituants.

4. Établir l'expression de  $K^\circ$  en fonction de la f.e.m. standard de la pile  $e^\circ$  (faire la démonstration) et la calculer.

5. Montrer que l'expression de la f.e.m. standard  $e^\circ$  évolue de façon linéaire avec la température  $T$ . Établir l'expression de  $e^\circ$  en fonction de  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ,  $F$  (constante de Faraday) et  $T$ .

6. Calculer l'enthalpie libre standard, l'entropie standard et l'enthalpie standard de cette réaction à  $298 K$ .

7. Calculer l'entropie molaire standard du calomel  $Hg_2Cl_{2(s)}$

8. Calculer l'enthalpie standard de formation du calomel à  $298 K$ .

Données à  $25^\circ C$  :

- Enthalpie standard de formation de  $AgCl_{(s)}$  :  $- 127,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Entropies molaires standard en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  :  $Hg_{(l)} : 76,0$  ;  $Ag_{(s)} : 42,6$  et  $AgCl_{(s)} : 96,2$ .