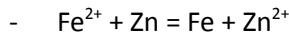


Elements de Correction TD E_1

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

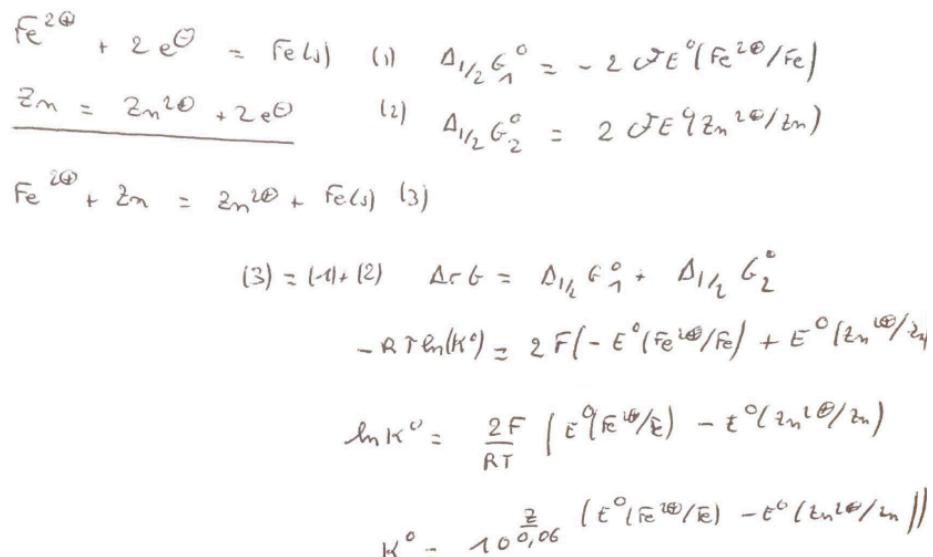
Exercice 1 : Calcul de constante thermodynamique d'équilibre (*)

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



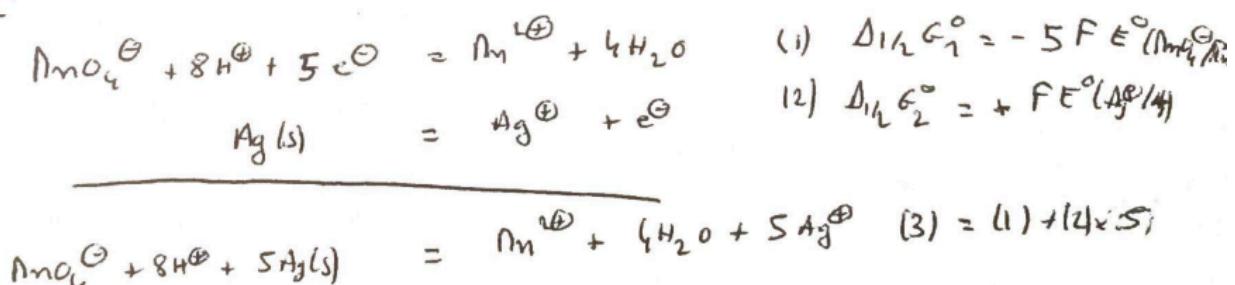
- Réaction de KMnO_4 sur Ag en milieu acide

En déduire les constantes thermodynamiques d'équilibre K° pour ces deux réactions, à 298 K.



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0.06}(-0.44 - (-0.76))} = 10^{10.67} = 4,6 \times 10^{10}$$

Réaction 2 :



$$\begin{aligned} \Delta_rG &= \Delta_{1/2}G_1^\circ + 5 \times \Delta_{1/2}G_2^\circ \\ -RT\ln(K^\circ) &= -5FE^\circ(\text{MnO}_4^\ominus/\text{Mn}^{4+}) + 5FE^\circ(\text{Ag}^\oplus/\text{Ag}) \end{aligned}$$

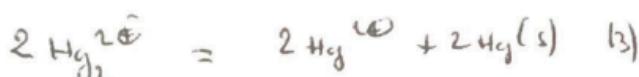
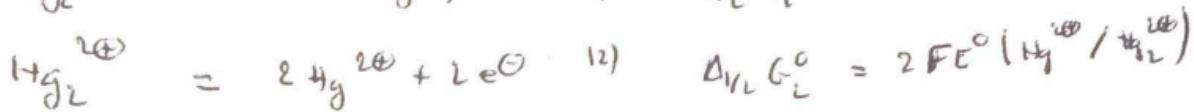
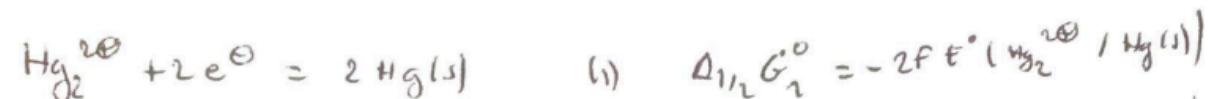
$$K^\circ = \exp\left(\frac{5F}{RT} (E^\circ(\text{MnO}_4^\ominus/\text{Mn}^{4+}) - E^\circ(\text{Ag}^\oplus/\text{Ag}))\right)$$

$$K^\circ = 10^{\frac{5}{0.06} (E^\circ(\text{MnO}_4^\ominus/\text{Mn}^{4+}) - E^\circ(\text{Ag}^\oplus/\text{Ag}))}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{-5}{0,06}(1,51-0,80)} = 10^{59,17} = 1,48 \times 10^{59}$$

2. Écrire la réaction de dismutation de l'ion mercure (I) 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 ?

Dismutation : réaction chimique dans laquelle une espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.



$$(3) = (1) + (2)$$

$$\Delta_f G = \Delta_{112}G_1^\circ + \Delta_{112}G_2^\circ .$$

$$-RT\ln(K^\circ) = -2FE^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(s)) + 2FE^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})$$

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(s)) - E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}))}$$

$$K^\circ = 2,2 \times 10^{-4}$$

La constante thermodynamique de la réaction de dismutation est inférieure à 1 donc cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorable : l'ion Hg_2^{2+} est stable en solution.

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

Exercice 2 : Calcul de potentiel standard E° à partir de données thermodynamiques (*)**

1. On donne, à 25°C, $E_1^\circ = 1,09$ V pour le couple Br_2/Br^- et $E_2^\circ = 1,44$ V pour le couple $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$.

a. Calculer le potentiel standard E_3° du couple $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$.

$$\begin{array}{l} \text{Br}_2 + 2e^\ominus = 2\text{Br}^\ominus \quad (1) \\ \text{BrO}_3^\ominus + 6\text{H}^\oplus + 6e^\ominus = \text{Br}^\ominus + 3\text{H}_2\text{O} \quad (2) \\ 2\text{BrO}_3^\ominus + 12\text{H}^\oplus + 10e^\ominus = 6\text{Br}^\ominus + 6\text{H}_2\text{O} \quad (3) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \Delta_{1/2} G_1^\circ = -2FE_1^\circ \\ \Delta_{1/2} G_2^\circ = -6FE_2^\circ \\ \Delta_{1/2} G_3^\circ = -12FE_3^\circ + 2FE_2^\circ \\ -10FE_3^\circ = -12FE_2^\circ + 2FE_1^\circ \end{array}$$

$$(3) = 2 \times (2) - (1)$$

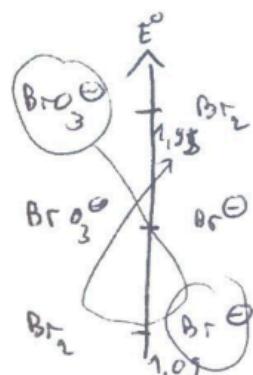
$$E_3^\circ = \frac{12}{10}E_2^\circ - \frac{2}{10}E_1^\circ$$

$$E_3^\circ = 1,2 \times 1,44 - 0,20 \times 1,09$$

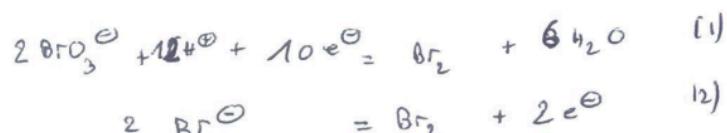
$$E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}2}^\circ = 1,51 \text{ V}$$

b. Écrire la réaction entre l'ion bromate BrO_3^- et l'ion bromure Br^- . Calculer sa constante d'équilibre.

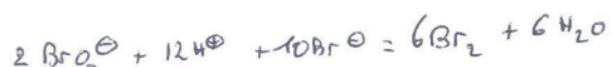
Il est important dans cette question de bien tracer l'axe des potentiels standards pour voir quelle réaction sera la plus favorable thermodynamiquement.

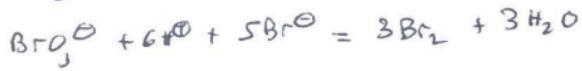


Pour les couples Ox/red considérés, les deux demi-équations électrochimiques s'écrivent :



On obtient la réaction d'intérêt (3) = (1) + 2 * (2)





Ce qui nous donne :

$$\text{On a } \Delta_r G^{\circ}_3 = \Delta_{1/2} G^{\circ}_1 - 5 * \Delta_{1/2} G^{\circ}_2$$

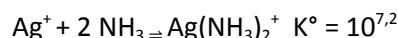
$$\text{Soit } -RT \ln(K^{\circ}) = -10FE^{\circ}_1 + 5 * 2FE^{\circ}_2$$

$$\text{Soit } \frac{RT}{F} \ln(K^{\circ}) = 10(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)$$

$$\text{Comme on est à } 25^{\circ}\text{C}, \frac{RT}{F} \ln(K^{\circ}) = 0,06 \log(K^{\circ})$$

$$K^{\circ} = 10^{\frac{10}{0,06}(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)} = 10^{\frac{10}{0,06}(1,51 - 1,09)} = 10^{7,2}$$

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 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 $E^{\circ'}$.

On est en milieu ammoniacal, donc l'ammoniaque est le solvant et les autres espèces Ag^+ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sont solvatés.

$$(1) \text{Ag}^+(solv) + e^- = \text{Ag}(s) \quad \Delta_{1/2} G^{\circ}_1 = -FE^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$(2) \text{Ag}^+(solv) + 2\text{NH}_3(l) = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(solv) \quad \Delta_r G^{\circ}_2 = -RT \ln(K^{\circ})$$

Le nouveau couple redox est $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}(s)$ en solution ammoniacal, pour obtenir sa demi équation électronique, on fait (3) = (1) - (2)

$$(3) \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(solv) + e^- = \text{Ag}(s) + 2\text{NH}_3(l) \quad \Delta_{1/2} G^{\circ}_3 = -FE^{\circ'}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$$

$$\Delta_{1/2} G^{\circ}_3 = \Delta_{1/2} G^{\circ}_1 - \Delta_r G^{\circ}_2$$

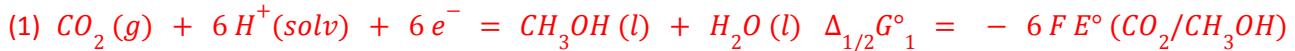
$$-FE^{\circ'} = -FE^{\circ} + RT \ln(K^{\circ})$$

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(K^{\circ})$$

$$E^{\circ'} = 0,80 - \frac{8,31 * 298}{96500} \ln(10^{7,2}) = 0,37 \text{ V}$$

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

D'après la question on en déduit ici qu'on se place dans un solvant éthanol, la demi équation électronique de ce couple s'écrit :



Dans les données, on voit qu'on nous donne des informations sur la réaction de combustion du méthanol liquide, qui s'écrit :



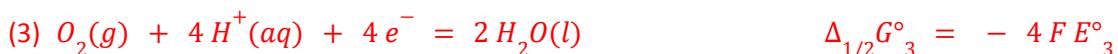
L'entropie standard de cette combustion peut se calculer les entropies molaires partielles fournies :

$$- \quad \Delta_{\text{comb}}S^\circ = \sum_i v_i S^\circ_{i,m} = 2 * 698 + 213 - \frac{3}{2} * 205 - 127 = 1174,5 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- A 25 °C,

$$\Delta_{\text{comb}}G^\circ_2 = \Delta_{\text{comb}}H^\circ - T \Delta_{\text{comb}}S^\circ = - 726 * 10^3 - 298 * 1174,5 = - 1076 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On voit qu'il nous reste plus qu'à utiliser la demi équation électronique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour pouvoir exprimer $\Delta_{1/2}G^\circ$:



On voit que (1) = $\frac{3}{2}$ (3) - (2)

$$\begin{aligned} \text{Donc } \Delta_{1/2}G^\circ_1 &= \frac{3}{2} \Delta_{1/2}G^\circ_3 - \Delta_{\text{comb}}G^\circ_2 \\ - 6 \text{F} E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}) &= - 6 \text{F} E^\circ_3 - \Delta_{\text{comb}}G^\circ_2 \\ E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}) &= E^\circ_3 + \frac{\Delta_{\text{comb}}G^\circ_2}{6 \text{F}} \\ E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}) &= 1,23 + \frac{1076 * 10^3}{6 * 96500} = 3,09 \text{ V} \end{aligned}$$

Données :

- *Potentiel standard d'oxydoréduction : $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: $E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$.*
- *Entropies standard à 298 K en $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: $\text{CO}_{2(\text{g})} : 213$; $\text{O}_{2(\text{g})} : 205$; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} : 69,8$; $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} : 127$.*
- *Enthalpie standard de combustion du méthanol liquide en CO_2 et H_2O (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} mol/L de sulfate de cobalt un fil de cobalt, et dans un autre bêcher contenant une solution à 10^{-1} 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 NH_4NO_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.

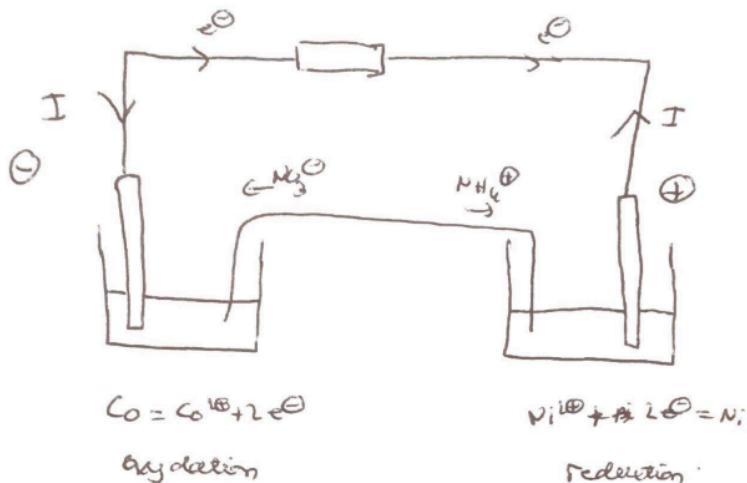
Pour comparer la polarité des deux électrodes, on compare souvent les potentiels standards. Dans ce cas, les potentiels standards sont cependant très proches, nous allons donc plutôt comparer les potentiels d'électrode, exprimés à l'aide de la formule de Nernst :

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Co}^{2+}]}{c^\circ} \right) = - 0,37 \text{ V}$$

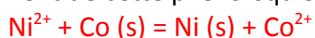
$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Ni^{2+}]}{c^{\circ}} \right) = -0,28 \text{ V}$$

On en déduit que le cobalt est la borne négative et que le nickel est la borne positive.

Schéma de la pile :



3. Écrire l'équation de réaction de fonctionnement de cette pile lorsqu'elle débite.



4. Calculer la tension à vide théorique de cette pile.

$$e = E_{cathode} - E_{anode} = E_{Ni^{2+}/Ni} - E_{Co^{2+}/Co} = 0,09 \text{ V}$$

5. En déduire l'enthalpie libre de la réaction électrochimique.

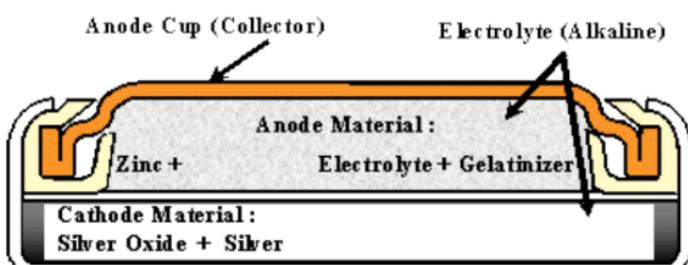
$$\Delta_r G = -zFe = -2 \times 96500 \times 0,09 = -17,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Données à 298 K :

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

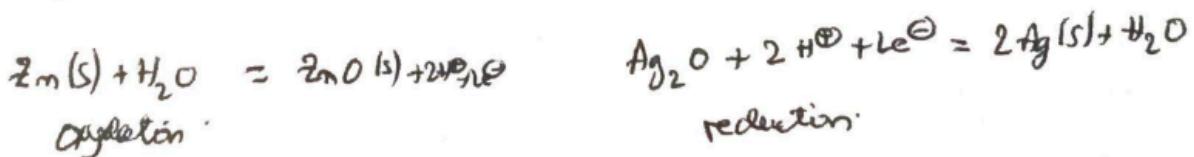
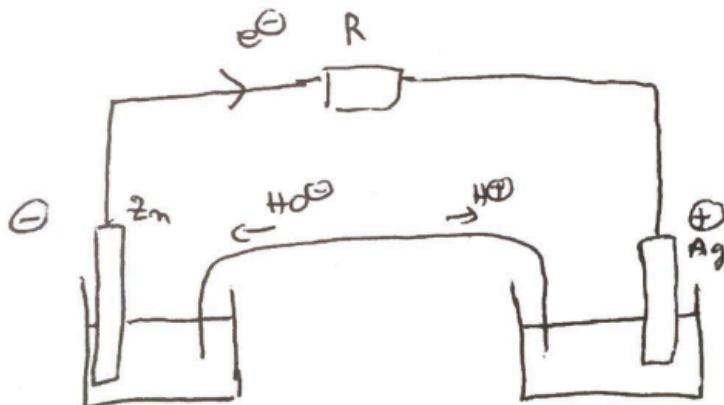
Exercice 4 : Influence de la température sur une pile bouton (**)

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.

Schéma d'une pile alcaline :



2. Montrer que la mesure de e se ramène à e° pour cette pile.

$$e = E_{cathode} - E_{anode}$$

$$e = E^\circ_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c} \right)^2 - \left(E^\circ_{\text{ZnO}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c} \right)^2 \right)$$

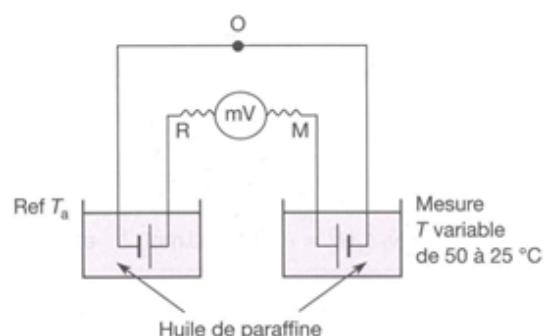
$$e = E^\circ_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{ZnO}/\text{Zn}} = e^\circ$$

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

$$\Delta_r G^\circ = -zFe^\circ = -2 \times 96500 \times 1,593 = -307 \text{ kJ/mol}$$

On souhaite mesurer l'influence de la température sur e° . 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 $T_A = 25^\circ\text{C}$
- La deuxième pile B est placée dans un bain d'huile de température variable T allant de 25°C à 50°C



La mesure de la différence de potentiel Δe° pour différentes températures T et on donne les résultats suivants :

Δe° (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 $k = \frac{de^\circ}{dT}$.

A l'aide du tableau de données, il est possible de tracer Δe° en fonction de la température T . La pente de cette droite correspond au coefficient de température de la pile.

On obtient :

$$k = \frac{de^\circ}{dT} = - 0,175 \times 10^{-3} V.K^{-1}$$

5. En déduire les grandeurs standard Δ_rS° et Δ_rH° à 298 K de cette pile, en se plaçant dans le modèle d'Ellingham. On sait que :

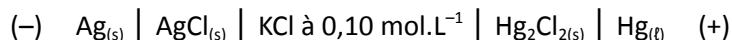
$$k = \frac{de^\circ}{dT} = \frac{\Delta_rS^\circ}{zF} \Rightarrow \Delta_rS^\circ = zFk = - 33,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

De plus :

$$\Delta_rG^\circ = \Delta_rH^\circ - T\Delta_rS^\circ \Rightarrow \Delta_rH^\circ = \Delta_rG^\circ + T\Delta_rS^\circ = - 317 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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 $e = 46,0 \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$:



Des mesures de la tension à vide autour de 25°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 ?

Pour réaliser cette pile, il n'est pas nécessaire d'utiliser un pont salin pour fabriquer cette pile puisque les deux oxydants et les deux réducteurs sont des solides. Ils ne sont donc pas en contact.

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° et des activités des constituants.

$$e = E_{cathode} - E_{anode}$$

$$e = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right) - \left(E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{c}{[\text{Cl}^-]} \right) \right)$$

$$e = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \times 2 \log \left(\frac{c}{[\text{Cl}^-]} \right) - \left(E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{c}{[\text{Cl}^-]} \right) \right) = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}} - E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = e^\circ$$

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

$$\begin{aligned} (1) + (2) \quad \Delta_rG^\circ &= 2\Delta_{\text{Hg}}G_1 + \Delta_{\text{Hg}}G_2 \\ - e^\circ F &= 2F E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}} - 2F E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} \\ \Delta_rG^\circ &= \frac{2F}{RT} (E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}} - E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}) = \frac{RT}{2} e^\circ \\ K^\circ &= \text{Antilog}^{\frac{RT}{2} e^\circ} = K^\circ \end{aligned}$$

5. Montrer que l'expression de la f.e.m. standard e° évolue de façon linéaire avec la température T . Établir l'expression de e° en fonction de Δ_rH° , Δ_rS° , F (constante de Faraday) et T .

On sait que :

$$\Delta_r^{\circ}G = \Delta_r^{\circ}H - T\Delta_r^{\circ}S \Rightarrow -zFe^{\circ} = \Delta_r^{\circ}H - T\Delta_r^{\circ}S$$

$$e^{\circ} = -\frac{\Delta_r^{\circ}H}{zF} + T\frac{\Delta_r^{\circ}S}{zF}$$

Ainsi, la tension à vide e° évolue linéairement avec T dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

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

$$\Delta_r^{\circ}G = -RT \ln K^{\circ} = -8,87 \text{ kJ/mol}$$

$$k = \frac{de}{dT} = \frac{de^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r^{\circ}S}{zF} \Rightarrow \Delta_r^{\circ}S = zFk = -66,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\circ}H = \Delta_r^{\circ}G + T\Delta_r^{\circ}S = -28,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

7. Calculer l'entropie molaire standard du calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$

$$\Delta_r^{\circ}S = \sum_i v_i S_{m,i}^{\circ} = 2S_{m,\text{AgCl}}^{\circ} + 2S_{m,\text{Hg}}^{\circ} - 2S_{m,\text{Ag}}^{\circ} - S_{m,\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ}$$

$$S_{m,\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 2S_{m,\text{AgCl}}^{\circ} + 2S_{m,\text{Hg}}^{\circ} - 2S_{m,\text{Ag}}^{\circ} - \Delta_r^{\circ}S = 325,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

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

D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r^{\circ}H = \sum_i v_i \Delta_f^{\circ}H_i = 2\Delta_f^{\circ}H_{\text{AgCl}} - \Delta_f^{\circ}H_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$$\Delta_f^{\circ}H_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 2\Delta_f^{\circ}H_{\text{AgCl}} - \Delta_r^{\circ}H = -225,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Données à 25 °C :

- Enthalpie standard de formation de $\text{AgCl}_{(s)}$: $-127,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Entropies molaires standard en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: $\text{Hg}_{(l)} : 76,0$; $\text{Ag}_{(s)} : 42,6$ et $\text{AgCl}_{(s)} : 96,2$.