

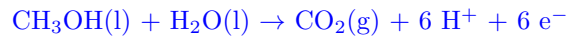
TD Étude thermodynamique et cinétique des réactions d'oxydo-réduction Éléments de correction

1 Électrode au calomel saturé

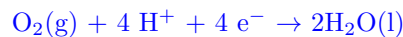
1. On écrit la demi-équation $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{Hg}(\text{s})$
donc $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log_{10} \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-(\text{aq})]^2} \right)$
2. la solution de KCl est saturée en présence de cristaux de KCl(s)
donc $\text{KCl}(\text{s}) = \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ atteint son équilibre
donc $K_s = [\text{K}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})] = [\text{Cl}^-(\text{aq})]^2$
donc $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{RT \ln(10)}{2F} pK_s$
ne dépend que de T .

2 Cellule électrochimique au méthanol

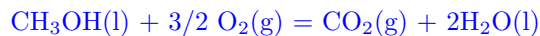
1. (a) L'électrode où $i > 0$ est une anode donc siège d'une oxydation, donc



L'autre électrode est donc une cathode donc siège d'une réduction, donc



- (b) L'équation bilan est donc



2. (a) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$
et d'après la loi de Hess $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - 3/2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2)$
donc $\Delta_r H^\circ = -724,72 \text{ kJ.mol}^{-1}$
par extensivité de l'entropie $\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S_m^\circ(\text{CO}_2) - S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - 3/2S_m^\circ(\text{O}_2)$
donc $\Delta_r S^\circ = -80,75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
donc $\Delta_r G^\circ = -700,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- (b) $\Delta_r G^\circ < 0$ donc la réaction se fait spontanément dans le sens direct dans les conditions standards. Cette cellule délivre donc spontanément un courant $i > 0$ dans les conditions standards.

3. (a) soit $u^\circ = E^\circ(O_2(g)/H_2O(l)) - E^\circ(CO_2(g)/CH_3OH(l))$, $\Delta_r G^\circ = -nFu^\circ$ donc $u^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{nF}$ avec $n = 6$ électrons échangés et $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
 $u^\circ = 1,21 \text{ V}$
- (b) $u^\circ = E^\circ(O_2(g)/H_2O(l)) - E^\circ(CO_2(g)/CH_3OH(l))$ donc $E^\circ(CO_2(g)/CH_3OH(l)) = E^\circ(O_2(g)/H_2O(l)) - u^\circ$
 $E^\circ(CO_2(g)/CH_3OH(l)) = 0,02 \text{ V}$

3 Calcul de potentiels standards

1. (a) on écrit les demi-équations :
 $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$, avec $\Delta_r G_1^\circ$
 $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$, avec $\Delta_r G_2^\circ$
 $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, avec $\Delta_r G_3^\circ$
donc $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_3^\circ$
or $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$
donc $3E^\circ(Fe^{3+}/Fe) = 2E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$
donc $E^\circ(Fe^{3+}/Fe) = \frac{2}{3}E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + \frac{1}{3}E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$
donc $E^\circ(Fe^{3+}/Fe) = -0,037 \text{ V}$
- (b) même méthode,
 $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$
 $HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$
 $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$
donc $E^\circ(NO_3^-/NO) = \frac{2}{3}E^\circ(NO_3^-/HNO_2) + \frac{1}{3}E^\circ(HNO_2/NO)$
donc $E^\circ(NO_3^-/NO) = 0,96 \text{ V}$
- (c) même méthode,
 $ClO_4^- + 7H^+ + 6e^- \rightarrow HClO + 3H_2O$
 $ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$
 $ClO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow HClO + 2H_2O$
donc $E^\circ(ClO_4^-/HClO) = \frac{2}{6}E^\circ(ClO_4^-/ClO_3^-) + \frac{4}{6}E^\circ(ClO_3^-/HClO)$
donc $E^\circ(NO_3^-/NO) = 1,35 \text{ V}$
2. (a) On écrit les demi-équations :
 $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, $\Delta_r G_1^\circ$
 $Fe^{3+} + 6CN^- \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$, $\Delta_r G_2^\circ$
 $Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$, $\Delta_r G_3^\circ$
 $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$, $\Delta_r G_4^\circ$
donc $\Delta_r G_4^\circ = -\Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_3^\circ$
donc $-FE^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = RT \ln(\beta_{6/III}) - FE^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - RT \ln(\beta_{6/II})$
donc $E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT \ln(10)}{F} \log_{10}(\beta_{6/II}/\beta_{6/III})$
à $T = 298 \text{ K}$
 $E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = 0,35 \text{ V}$

- (b) Les couples $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} sont tous les deux présents en solution de fait des équilibres de formation.

Si les deux couples sont en contact alors ils sont au même potentiel donc

$$E(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$$

d'après la formule de Nernst,

$$E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) + \frac{RT \ln(10)}{F} \log_{10}([Fe(CN)_6^{3-}]/[Fe(CN)_6^{4-}]) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT \ln(10)}{F} \log_{10}([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

$$\text{donc } E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT \ln(10)}{F} \log_{10} \left(\frac{[Fe^{3+}][Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][Fe(CN)_6^{3-}]} \right)$$

$$\text{donc } E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT \ln(10)}{F} \log_{10}(\beta_{6/II}/\beta_{6/III})$$

à $T = 298 \text{ K}$

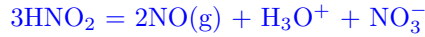
$$E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = 0,35 \text{ V}$$

4 Dismutation de l'acide nitreux

1. demi-équations :

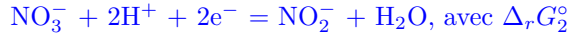


équation bilan :



2. Pour NO_3^-/HNO_2 , $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$, avec $\Delta_r G_1^\circ$

on peut l'écrire à partir de :



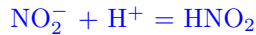
$$\text{donc } \Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_3^\circ$$

$$\text{donc } E^\circ(NO_3^-/HNO_2) = E^\circ(NO_3^-/NO_2^-) - \frac{RT}{2F} \ln K_A$$

$$\text{donc } E^\circ(NO_3^-/HNO_2) = E^\circ(NO_3^-/NO_2^-) + 0,03pK_A$$

$$\text{donc } E^\circ(NO_3^-/HNO_2) = 0,95 \text{ V}$$

de même pour HNO_2/NO , $HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$,



et



$$\text{donc } E^\circ(HNO_2/NO) = E^\circ(NO_2^-/NO) + \frac{RT}{2F} \ln K_A$$

$$\text{donc } E^\circ(HNO_2/NO) = E^\circ(NO_2^-/NO) - 0,03pK_A$$

$$\text{donc } E^\circ(HNO_2/NO) = 0,98 \text{ V}$$

3. $\Delta_r G^\circ = 2F (E^\circ(NO_3^-/HNO_2) - E^\circ(HNO_2/NO))$

donc

$$\Delta_r G^\circ = -5,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4. La constante d'équilibre s'écrit $K^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$

donc $K^\circ = 10,4$

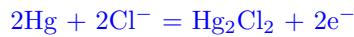
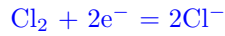
HNO_2 est stable si la réaction se fait dans le sens indirect donc $K^\circ < Q_r$

donc $\frac{K^\circ [\text{HNO}_2]^3}{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]} p^{\circ^2} < p(\text{NO})^2$

donc $10,2 \text{ bar} < p(\text{NO})$

5 Pile calomel-dichlore ; enthalpie standard de formation

1. les demi-équations :



l'équation bilan : $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

$$e^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$$

$$\text{et } \Delta_r G^\circ = -2F(E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})) = -2Fe^\circ$$

$$\text{donc } \Delta_r G^\circ = -2,10 \cdot 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

donc $\Delta_r S^\circ = -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}$ (facile à démontrer dans l'approximation d'Ellingham, mais vrai en dehors de l'approximation)

$$\text{donc } \Delta_r S^\circ = 2F \frac{de^\circ}{dT}$$

$$\text{donc } \Delta_r S^\circ = -182 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

3. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

$$\text{donc } -2Fe^\circ = \Delta_r H^\circ - 2FT \frac{de^\circ}{dT}$$

$$\text{donc } \Delta_r H^\circ = -2Fe^\circ + 2FT \frac{de^\circ}{dT}$$

$$\text{donc } \Delta_r H^\circ = 2,65 \cdot 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$