Thermodynamique chimique – Chapitre 3

Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction – TD

Exercice 1 : Questions de cours

1. Exprimer la variation infinitésimale d'enthalpie libre d'une pile en fonction du travail électrique fourni au circuit $\delta W_{\text{élec}}$ en supposant que la transformation est isobare et isotherme.

2. En déduire l'expression du travail électrique maximal récupérable en fonction de la variation d'enthalpie libre de la pile.

Exercice 2 : Expression des potentiels standards de la pile Daniell

On considère une pile Daniell, dont on rappelle l'équation de fonctionnement :

$$\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})} \longrightarrow \mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} + \mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})}.$$

On étudie le fonctionnement de cette pile à vide, c'est-à-dire lorsqu'elle ne débite aucun courant.

1. Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i d'une espèce physico-chimique en fonction de son potentiel chimique standard μ_i° et de son activité a_i.

2. Exprimer la tension à vide de cette pile en fonction des potentiels chimiques standards des différentes espèces et de leurs concentrations.

3. Sachant que le potentiel de chaque électrode peut s'exprimer à l'aide de la formule de Nernst, déterminer l'expression des potentiels standards $E^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}$ et $E^\circ_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}$ en fonction des potentiels chimiques standards des différentes espèces.

Exercice 3 : Détermination électrochimique de grandeurs standards

Afin de déterminer les grandeurs standards du calomel $\mathrm{Hg_2Cl_{2(s)}}$, on réalise une pile constituée des deux demi-piles suivantes :

- la demi-pile n°1 composée d'une électrode d'argent $\mathrm{Ag_{(s)}}$ recouverte de chlorure d'argent $\mathrm{AgCl_{(s)}}$ insoluble qui trempe dans une solution de chlorure de potassium $\left(\mathrm{K^+_{(aq)}}, \mathrm{Cl^-_{(aq)}}\right)$ de concentration $C_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, elle correspond au pôle $\ominus$;
- la demi-pile n°2 composée d'une électrode de calomel $\mathrm{Hg_2Cl_{2(s)}}$ en contact avec du mercure $\mathrm{Hg_{(l)}}$ qui trempe dans une solution de chlorure de potassium $\left(\mathrm{K^+_{(aq)}}, \mathrm{Cl^-_{(aq)}}\right)$ de concentration $C_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, elle correspond au pôle $\oplus$.

À la température $T = 25°\mathrm{C}$, on mesure pour cette pile une tension à vide $E_{\text{vide}} = 46{,}0\,\mathrm{mV}$ et un coefficient de température $k = \dfrac{\mathrm{d}E_{\text{vide}}}{\mathrm{d}T} = -0{,}346\,\mathrm{mV\cdot K^{-1}}$.

On rappelle que la constante de Faraday est $F = 9{,}65.10^4\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$, et on donne ci-dessous les enthalpies standards de formation et les entropies molaires standards à 25°C des différentes espèces.

	$\mathrm{Ag_{(s)}}$	$\mathrm{AgCl_{(s)}}$	$\mathrm{Hg_{(l)}}$
$\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ $(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	0	−127,1	0
S°_m $(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})$	42,6	96,2	76,0

1. Écrire la demi-équation du couple $\mathrm{AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}}$ constituant la demi-pile n°1.

2. Écrire la demi-équation du couple $\mathrm{Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}}$ constituant la demi-pile n°2.

3. À l'aide de la polarité des électrodes, déterminer l'équation de fonctionnement de la pile.

4. Montrer que l'enthalpie libre standard de réaction à 25°C peut s'exprimer :

$$\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -2\,F\,E_{\text{vide}}.$$

5. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir des valeurs de E_{vide} et de k.

6. En déduire les valeurs de l'enthalpie standard de formation et de l'entropie molaire standard du calomel à 25°C.

Exercice 4 : Pile fer-argent

On considère la pile fer-argent constituée des parties suivantes :

- une électrode de fer $Fe_{(s)}$ qui baigne dans une solution d'ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ à la concentration $C = 0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une électrode d'argent $Ag_{(s)}$ qui baigne dans une solution d'ions $Ag^{+}_{(aq)}$ à la concentration $C = 0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une paroi poreuse qui sépare les solutions aqueuses.

On rappelle la valeur de la constante de Faraday : $F = 9{,}65.10^4\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$, et on donne les potentiels standards à 25°C : $E^\circ_{Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}} = -0{,}44\,\text{V}$ et $E^\circ_{Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}} = 0{,}80\,\text{V}$.

1. Déterminer l'équation de fonctionnement de cette pile.

2. En déduire la polarité des deux électrodes.

3. Réaliser un schéma de la pile, en indiquant le sens de circulation des électrons lorsque la pile débite.

4. Calculer la tension à vide de la pile.

5. Calculer l'enthalpie libre de réaction.

Exercice 5 : Réduction du sulfate d'argent par les ions ferreux

On introduit dans un bécher :

- un volume $V_0 = 100\,\text{mL}$ d'une solution de sulfate ferreux $\left(Fe^{2+}_{(aq)}, SO^{2-}_{4(aq)}\right)$ de concentration $C_0 = 0{,}50\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- un volume $V_0 = 100\,\text{mL}$ d'une solution de sulfate ferrique $\left(2\,Fe^{3+}_{(aq)}, 3\,SO^{2-}_{4(aq)}\right)$ de concentration $C_0 = 0{,}50\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- du sulfate d'argent solide $Ag_2SO_{4(s)}$.

On donne à 25°C :

- $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}80\,\text{V}$ le potentiel standard du couple $Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}$;
- $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\,\text{V}$ le potentiel standard du couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$;
- $pK_s = 4{,}9$ pour le précipité de sulfate d'argent ;
- $F = 9{,}65.10^4\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday.

1. Déterminer le potentiel standard du couple $Ag_2SO_{4(s)}/Ag_{(s)}$ à 25°C.

2. Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction pour la réduction du sulfate d'argent par les ions ferreux $Fe^{2+}_{(aq)}$ à 25°C.

3. Montrer que la réduction du sulfate d'argent par les ions ferreux n'a pas lieu dans le bécher.