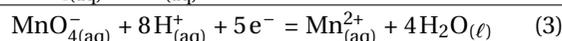
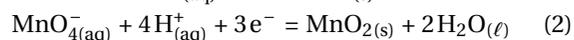
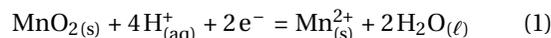


THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS RÉDOX

Tester les bases

Exercice SOLAQ2.1 - Potentiel rédox standard

Il s'agit de déterminer une **combinaison linéaire** de réactions :



Puisque (3) = (1) + (2) la combinaison linéaire pour les enthalpies libres standard de réaction est :

$$\Delta_r G^\circ_{(3)} = \Delta_r G^\circ_{(1)} + \Delta_r G^\circ_{(2)}$$

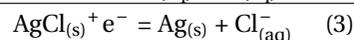
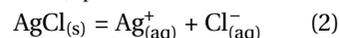
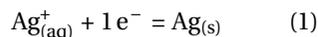
$$-5\mathcal{F}E^\circ_{\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})} = -2\mathcal{F}E^\circ_{\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_2(\text{s})} - 3\mathcal{F}E^\circ_{\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})}$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})} = \frac{2E^\circ_{\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_2(\text{s})} + 3E^\circ_{\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})}{5}$$

Application numérique : $E^\circ_{\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})} = \frac{2 \times 1,70 + 3 \times 1,23}{5} = 1,51 \text{ V}$

Exercice SOLAQ2.2 - Influence de la précipitation

Même méthode que pour l'exercice précédent.



On a (3) = (1) + (2) donc :

$$\Delta_r G^\circ_{(3)} = \Delta_r G^\circ_{(1)} + \Delta_r G^\circ_{(2)}$$

$$-\mathcal{F}E^\circ_{\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})} = -RT \ln(K_s) - \mathcal{F}E^\circ_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})}$$

$$E^\circ_{\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})} = E^\circ_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(K_s)$$

Application numérique : $E^\circ_{\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})} = 0,80 + \frac{8,314 \times 298}{96500} \ln(10^{-9,8}) = 0,22 \text{ V}$

Exercice SOLAQ2.3 - Pile

Il s'agit d'étudier le signe de $\Delta_r G$. Pour cela, on a besoin de la relation de NERNST.

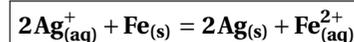
- Couple $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$

$$E_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})} = E^\circ_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})} + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}\right) = 0,80 \text{ V}$$

- Couple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$

$$E_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}\right) = -0,44 \text{ V}$$

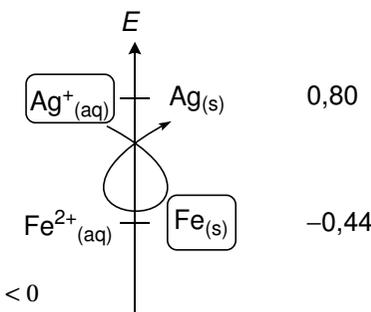
Puisque $E_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})} > E_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})}$, c'est la réaction suivante qui se déroule spontanément :



En effet, l'enthalpie libre de cette réaction s'écrit :

$$\Delta_r G = -2\mathcal{F} \left(E_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})} - E_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})} \right) < 0$$

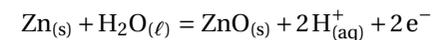
⇒ évolution sens direct

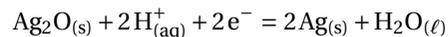


S'entraîner

Exercice SOLAQ2.4 - Pile bouton

- Les deux demi-équations rédox sont :





Le zinc est **oxydé** : il constitue le **pôle négatif**. L'argent est **réduit** : il constitue donc le **pôle positif**.

2. Par définition de la tension à vide :

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

3. L'enthalpie libre de réaction s'écrit :

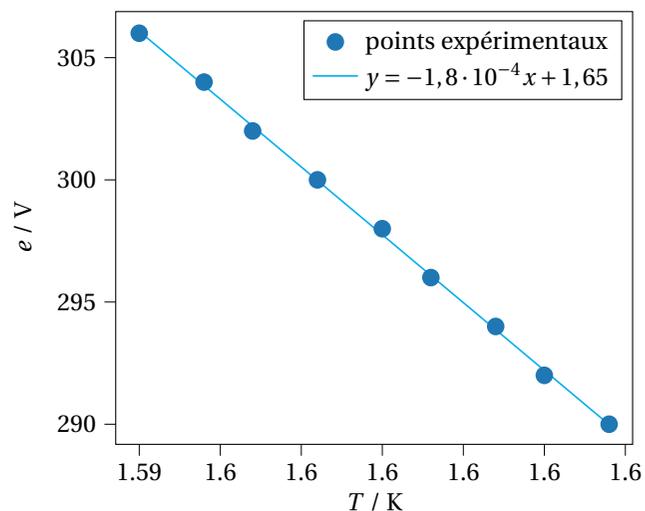
$$\Delta_r G = -2\mathcal{F}e = -2\mathcal{F}e^\circ = \Delta_r G^\circ \quad \text{or,} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

Ainsi, la tension à vide s'écrit :

$$e = e^\circ = \frac{\Delta_r S^\circ}{2\mathcal{F}} T - \frac{\Delta_r H^\circ}{2\mathcal{F}}$$

Comme dans l'approximation d'ELLINGHAM, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température, la tension à vide de la pile est donc une fonction affine de T .

4. Le graphique $e = f(T)$ donne :



Une fonction affine de la tension à vide en fonction de la température est bien observée. La régression linéaire donne :

$$y = -1,8 \cdot 10^{-4} x + 1,65$$

Les valeurs des grandeurs standard en sont alors déduites.

$$\Delta_r H^\circ = -318,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -34,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. D'après la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{ZnO}_{(s)}} + 2\Delta_f H^\circ_{\text{Ag}_{(s)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{Zn}_{(s)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -317,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'écart relatif avec la valeur précédente est de 0,3 % : très bon accord.

De même :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{m,ZnO}_{(s)}} + 2S^\circ_{\text{m,Ag}_{(s)}} - S^\circ_{\text{m,Zn}_{(s)}} - S^\circ_{\text{m,Ag}_2\text{O}_{(s)}}$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = -34,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'écart relatif est donc de 2,1 % : accord satisfaisant.