



MP* Étude thermodynamique de l'oxydoréduction

Exercice 1 Couples du fer

Déterminer les produits de solubilité des hydroxydes de fer.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}; E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 0,23 \text{ V}; E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 1,03 \text{ V}.$$

Exercice 2 Couples du manganèse

1. Calculer le potentiel standard du couple $\text{MnO}_{4(aq)}^-/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$.
2. Écrire l'équation de l'oxydation par le permanganate des ions iodures en ions iodates $\text{IO}_{3(aq)}^-$ en milieu basique.
3. Calculer sa constante d'équilibre.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{MnO}_{4(aq)}^-/\text{MnO}_{2(s)}) = 1,68 \text{ V}; E^\circ(\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}) = 1,23 \text{ V}; E^\circ(\text{IO}_{3(aq)}^-/\text{I}_{(aq)}^-) = 0,26 \text{ V}$$

Exercice 3 Combustion du méthanol

Déterminer le potentiel standard du couple $\text{CO}_{2(g)}/\text{CH}_3\text{OH}_{(\ell)}$.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1,23 \text{ V};$$

Enthalpie standard de combustion du méthanol liquide en $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: -726 kJ/mol .

Enthalpies standard : $S_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = 213 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S_m^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(\ell)}) = 127 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice 4 Réduction du sulfate d'argent

On plonge dans un litre d'eau tamponnée à $\text{pH}=0$ un mélange de $0,10 \text{ mol}$ de sulfate ferreux (FeSO_4) et $0,10 \text{ mol}$ de sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) puis du sulfate d'argent solide.

1. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$.
2. Écrire la réaction de réduction du sulfate d'argent par les ions ferreux.
3. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction.
4. La réaction de réduction du sulfate d'argent par les ions ferreux est-elle thermodynamiquement favorisée ?

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}; E^\circ(\text{Ag}_{(aq)}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4,9$$

Exercice 5 Pile fer-nickel

On réalise la pile suivante : $\text{Fe}_{(s)}|\text{Fe}_{(aq)}^{2+}, \text{SO}_{4(aq)}^{2-}||\text{Ni}_{(aq)}^{2+}, \text{SO}_{4(aq)}^{2-}|\text{Ni}_{(s)}$

Les solutions aqueuses utilisées ont une concentration de $0,01 \text{ mol/L}$ et sont séparées par une paroi poreuse.

1. Calculer et comparer les potentiels rédox des deux couples ion métallique/métal mis en jeu exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

- Écrire les deux demi-réactions rédox qui interviennent dans le sens où elles se produisent quand la pile débite du courant.
- Quelle différence de potentiel en circuit ouvert mesure-t-on aux bornes de cette pile ?
- Faire un schéma de la pile en y portant les signes des pôles (+ ou -) ainsi que leur nom (cathode ou anode). On indiquera le sens de circulation des électrons quand la pile débite.
- Écrire le bilan de la réaction chimique mise en jeu quand la pile débite. Calculer l'enthalpie libre de réaction. Commenter son signe.

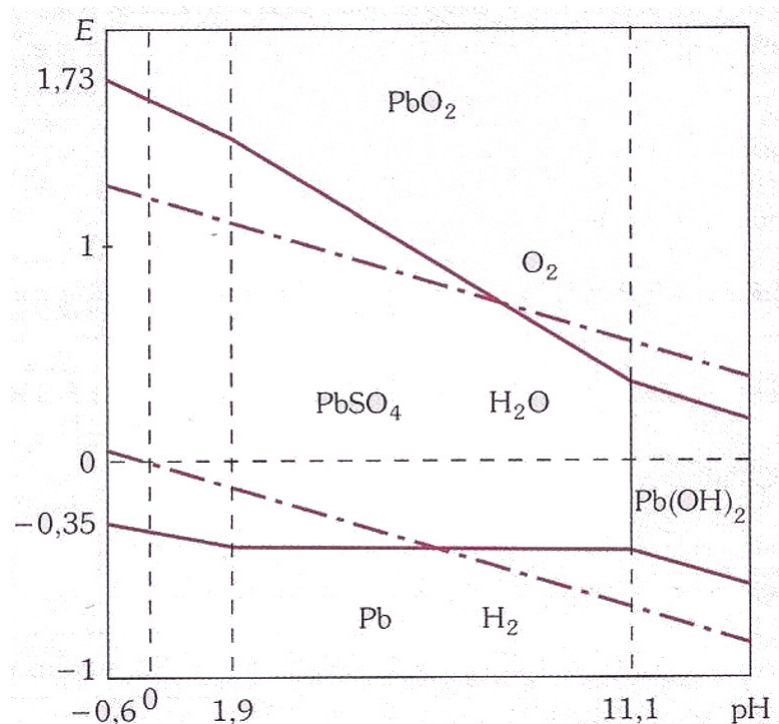
Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}; E^\circ(\text{Ni}_{(aq)}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}) = -0,23 \text{ V};$$

Exercice 6 Étude d'un accumulateur au plomb

1. Diagramme E-pH du plomb en milieu sulfurique

On s'intéresse au diagramme E-pH du plomb en milieu acide. On suppose que la solution initiale contient 4 mol/L d'acide sulfurique et 1 mol/L d'ions Pb^{2+} . On admettra malgré ces concentrations l'approximation activité = concentration en mol/L.



L'ion Pb^{2+} peut former deux précipités selon le pH : l'hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ ($\text{pK}_s = 14,4$) et le sulfate de plomb $\text{PbSO}_{4(s)}$ ($\text{pK}'_s = 8,0$). Par ailleurs, on note que l'acide sulfurique a une première acidité forte et une deuxième acidité de $\text{pK}_{A2} = 1,9$.

On se propose dans un premier temps de retrouver les formes stables du plomb (II) selon le pH en milieu sulfurique.

- Justifier que le précipité de sulfate de plomb est présent dans la solution initiale très acide.
- Si on fait varier le pH, pour quelle valeur du pH le précipité de sulfate de plomb disparaît par précipitation de l'hydroxyde de plomb ?

On se propose maintenant de vérifier la construction du diagramme. Le plomb peut s'oxyder en Pb^{2+} ou en oxyde de plomb $\text{PbO}_{2(s)}$.

- Retrouver les pentes des divers segments de droites frontières pour $\text{Pb}(\text{II})/\text{P}(0)$.
- Retrouver les pentes des divers segments de droites frontières pour $\text{Pb}(\text{IV})/\text{P}(\text{II})$.
- On superpose désormais le diagramme potentiel-pH de l'eau. Toutes les espèces sont-elles stables ?
- Quelle est la réaction spontanée lorsque l'on met en présence du plomb et du dioxyde de plomb en milieu acide sulfurique ?



2. Fonctionnement d'un accumulateur au plomb

Un accumulateur au plomb présente une anode en plomb métallique et une cathode en plomb (inerte) recouvert d'une couche de dioxyde de plomb. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique 4 mol/L. L'accumulateur fonctionne en générateur (exemple : démarrage d'une voiture).

- (a) Écrire les réactions aux électrodes et la réaction bilan.
- (b) Estimer la f.e.m.
- (c) Estimer le travail électrique maximum récupérable lors de la décharge de cet accumulateur pour une mole de plomb consommée.
- (d) Indiquer pourquoi on a intérêt à utiliser de l'acide sulfurique concentré comme électrolyte.
- (e) L'accumulateur fonctionne désormais en récepteur (exemple : la voiture roule). Écrire les réactions aux électrodes et la réaction bilan de décharge de l'accumulateur.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Pb}_{(aq)}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,13 \text{ V} ; E^\circ(\text{PbO}_{2(s)}/(\text{Pb}_{(aq)}^{2+})) = 1,48 \text{ V}$$