



B1 – Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

En l'absence de précision locales, les valeurs des potentiels standard sont fournies à pH = 0 et à 25 °C.

À 25°C, la valeur du coefficient $\alpha(T)$ est $\alpha = \frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06V$.

La constante de Faraday vaut $F = N_A \cdot e = 96,5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Pile de concentration (*)

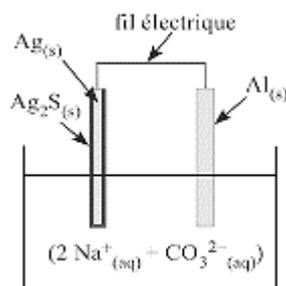
Les ions argent forment dans l'ammoniaque (= solution aqueuse d'ammoniac) un complexe très stable de formule $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$. Pour déterminer la stœchiométrie et la constante thermodynamique de formation globale du complexe, on réalise la pile suivante à 298 K :



1. Déterminer la polarité de la pile et exprimer la *f.e.m.* de la pile.
2. La mesure de la *f.e.m.* donne $e = 84 \text{ mV}$. Déterminer la valeur de l'indice de coordination n .
3. Si la valeur de la concentration C_2 est modifiée ($C_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0$), la tension mesurée est $e = 420 \text{ mV}$. Calculer la valeur de la constante de formation globale du complexe.

2. Nettoyage de couverts en argent (*)

Sous l'action combinée du dioxygène et du sulfure d'hydrogène présents dans l'air, les couverts en argent se recouvrent d'un dépôt noir de sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}(s)$. Généralement, ce dépôt est retiré par friction avec un chiffon mais une méthode alternative consiste à plonger la cuillère en argent à nettoyer dans une bassine en aluminium remplie d'une solution de carbonate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$). La situation peut être modélisée par la pile court-circuitée représentée ci-dessous.



1. Calculer le potentiel standard du couple $\text{Ag}_2\text{S}(s)/\text{Ag}(s)$.
2. Établir la polarité de la pile en considérant que les ions aluminium Al^{3+} et sulfure S^{2-} sont présents à l'état de trace dans le milieu (concentrations typiques choisies arbitrairement de l'ordre de $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
3. En déduire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.
4. Justifier le fait qu'un pont salin n'est pas nécessaire sur le schéma de cette pile.

Données :

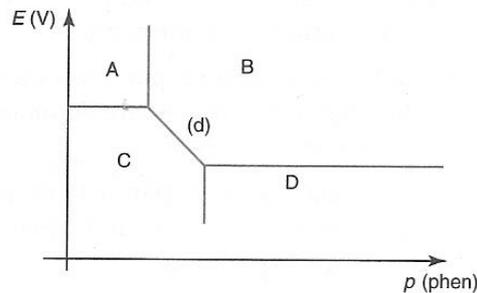
Potentils standard : $\text{Al}^{3+}/\text{Al}(s) : E^\circ_1 = -1,67 \text{ V}$ $\text{Ag}^+/\text{Ag}(s) : E^\circ_2 = 0,80 \text{ V}$

Produit de solubilité : $\text{Ag}_2\text{S}(s) : pK_s = 50,0$

3. Diagramme potentiel-pL (*)

L'orthophénantroline, notée *phen* par la suite, forme avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les complexes $\text{Fe}(\text{phen})_x^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{phen})_y^{3+}$. Le diagramme E-p(*phen*) est donné ci-après. La convention de frontière utilisée est telle qu'à une frontière, les concentrations de deux solutés contenant du fer sont égales.

1. Attribuer à chaque domaine une espèce parmi Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{phen})_x^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{phen})_y^{3+}$.
2. La pente de la droite (d) vaut $-0,18 \text{ V/unité de p(phen)}$. Déterminer les valeurs des indices x et y .
3. Comparer les valeurs des constantes globales de formation des deux complexes.



4. Titrage du glucose (*)

Le diagramme potentiel-pH de l'iode est tracé ci-après pour une concentration à la frontière de chaque soluté iodé égale à $C_t = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en considérant comme espèces I^- , $\text{I}_2(\text{aq})$ et IO_3^- .

1. Attribuer à chaque espèce son domaine respectif.

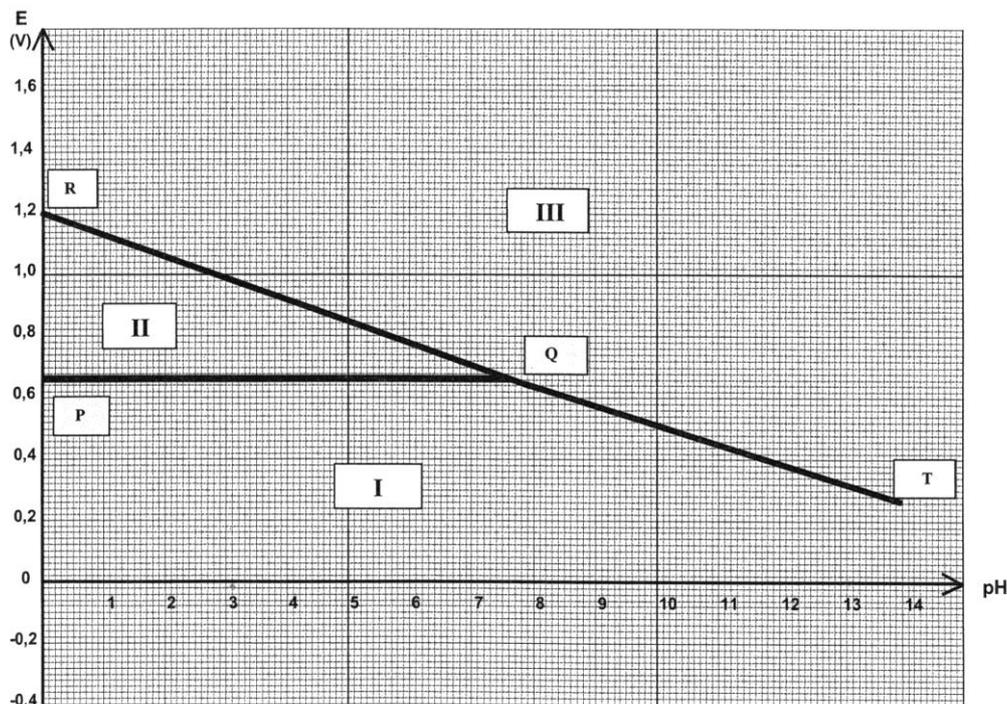
Le glucose est un aldéhyde symbolisé ici par RCHO. Il est impliqué dans le couple $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCHO}$ de potentiel standard, à 25°C et à $\text{pH} = 0$, $E^\circ = 0,07 \text{ V}$. Le $\text{p}K_a$ du couple $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_2^-$ vaut 3,0.

2. Construire le diagramme E-pH du glucose (convention de frontière : concentration totale en espèces dissoutes égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sur une frontière). Le superposer à celui de l'iode.

Protocole de titrage :

- a) Dans un erlenmeyer, introduire $V_1 = 15,0 \text{ mL}$ de solution de diiode de concentration $C_1 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 5 mL de soude à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - b) Ajouter $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de solution de glucose de concentration C_0 inconnue et 5 mL d'eau. Bouche et laisser à l'obscurité pendant 25 min.
 - c) Ajouter 8 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol.L^{-1} .
 - d) Titrer la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume à l'équivalence vaut $V_{\text{eq}} = 9,5 \text{ mL}$.
3. Interpréter, à l'aide des diagrammes E-pH, chacune des étapes a, b, c, d, et écrire les équations des réactions qui modélisent les transformations en jeu dans les différentes étapes du protocole.
 4. Déterminer la concentration de la solution de glucose.

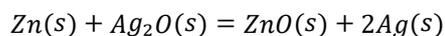
Donnée : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : E^\circ = 0,09 \text{ V}$



5. Étude thermique d'une pile (*)

Pour déterminer expérimentalement les valeurs des grandeurs standard de réaction associées à la réaction de fonctionnement d'une pile bouton, pile à anode de zinc, cathode d'oxyde d'argent et électrolyte alcalin (solution concentrée de potasse ou de soude) encore appelées piles à l'argent.

L'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de cette pile est :



Les variations de la tension à vide en fonction de la température sont obtenues en plaçant la pile bouton, reliée à un voltmètre, dans un bécher rempli de paraffine. La paraffine est chauffée jusqu'à 40 ° C, laissée à refroidir lentement. Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

T(K)	306	304	302	300	298	296	294	292	290
e (V)	1,5945	1,5949	1,5952	1,5956	1,5960	1,5963	1,5967	1,5970	1,5974

1. Écrire les équations des réactions ayant lieu à chaque électrode lorsque la pile débite. En déduire l'expression de la tension aux bornes de la pile mesurée par un voltmètre et montrer qu'elle est indépendante du pH.
2. Déterminer les valeurs expérimentales de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction.
3. Comparer avec les valeurs calculées à partir des données tabulées suivantes.

Données à 298 K :

	Ag(s)	Ag ₂ O(s)	Zn(s)	ZnO(s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)		- 30,6		- 348
S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	42,7	122	41,6	43,9

6. Pile bouton (*)

La pile alcaline zinc/air (aussi appelée «pile bouton») est très utilisée pour alimenter les prothèses auditives. Sa capacité est de 100 mA·h. Elle permet d'alimenter la prothèse avec un courant d'intensité égale à 100 μ A. La représentation conventionnelle de cette pile est :

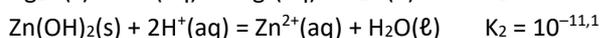
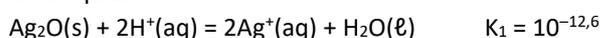


1. Déterminer la polarité de la pile.
2. Écrire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile. Calculer la valeur de la constante d'équilibre qui lui est associée.
3. Identifier le(les) paramètres dont dépend la f.e.m de cette pile.
4. Déterminer, à 298 K, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction de cette pile. Préciser les approximations utilisées.
5. Déterminer sa durée de fonctionnement.
6. Calculer l'énergie contenue dans une telle pile neuve.
7. Calculer la masse minimale de zinc (réactif limitant) pour fabriquer la pile neuve.

Données à 298 K :

Potentiels standard : $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)} : E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$ $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)} : E^\circ_2 = -0,76 \text{ V}$

Constantes d'équilibre :



Coefficient de température de la pile : $de^\circ/dT = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$

Masse molaire atomique : $M_{\text{Zn}} = 65,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. Influence de la complexation sur les propriétés oxydoréductrices (**)

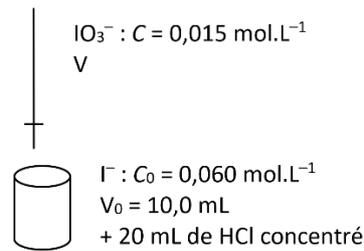
Les ions Fe^{3+} forment avec F^- un complexe FeF^{2+} ($\log(\beta) = 5,5$).

Les valeurs des potentiels standard utiles sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^- : E^\circ_2 = 0,62 \text{ V}$.

1. Dans un mélange où $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on introduit de l'iodure de potassium. Qu'observe-t-on ? Calculer la constante d'équilibre de la réaction modélisant la transformation.
2. On souhaite caractériser l'évolution du potentiel du mélange précédent ($[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) lorsque du fluorure de sodium est introduit progressivement. Tracer le diagramme asymptotique $E = f(\text{pF})$ en établissant l'expression de deux portions de droites l'une en considérant Fe^{3+} ultra-majoritaire, l'autre en considérant FeF^{2+} ultra-majoritaire.
3. Superposer sur ce diagramme la frontière du couple I_2/I^- en prenant des activités unitaires pour les deux espèces. En déduire une condition sur pF pour que l'iodure de potassium introduit dans le mélange des ions fer(II) et fer(III) ne réagisse plus.

8. Titration de l'ion iodure par la méthode d'Andrew (**)

La méthode d'Andrew consiste à titrer l'ion iodure en présence d'ion chlorure fortement concentré. Le réactif titrant est l'ion iodate IO_3^- . Les conditions de réalisation du titrage sont précisées dans le schéma suivant.



- Déterminer les équations des réactions de titrage et les valeurs de leurs constantes d'équilibre.
- Calculer les volumes aux équivalences.
- Le titrage est suivi par potentiométrie. Proposer des électrodes pour réaliser ce suivi. Tracer l'allure de la courbe de suivi potentiométrique du titrage.
- (*** non central) Établir les équations donnant l'évolution du potentiel d'électrode en fonction de $x = V/V_{\text{eq1}}$.

	$\text{IO}_3^-/\text{ICl}_2^-$	IO_3^-/I_2	$\text{ICl}_2^-/\text{I}_2(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$
$E^\circ (\text{V})$	1,22	1,19	1,06	0,62

9. Pile Daniell (**)

On considère la pile Daniell de représentation conventionnelle :



- Déterminer la polarité de cette pile. Établir l'équation de réaction modélisant le fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite. Proposer un schéma de la pile en fonctionnement mentionnant explicitement les mouvements des porteurs de charge. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction.
- La pile est constituée de deux compartiments de volume de 1 L chacun dans lesquels plongent des électrodes assurant un « en excès » de métal. On appelle ξ l'avancement en quantité de matière associé à la réaction de fonctionnement de la transformation quand la pile débite.
 - Donner l'expression de la force électromotrice e à 298 K de cette pile en fonction de ξ . Commenter son sens de variation.
 - Déterminer les concentrations en solution lorsque la pile ne débite plus.
 - Calculer la charge débitée par la pile durant son fonctionnement.
- (***) En supposant que la pile évolue de façon réversible, à T et P constantes ($T = 298 \text{ K}$ et $P = P^\circ$), calculer entre l'état initial (pile neuve) et l'état où elle serait à demi usée :
 - le travail électrique fourni ;
 - la variation d'enthalpie ;
 - la variation d'entropie ;
 - le transfert thermique échangé avec le milieu extérieur.

Données :

Potentiel standard : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)} : E^\circ_1 = 0,34 \text{ V}$ $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)} : E^\circ_2 = -0,76 \text{ V}$

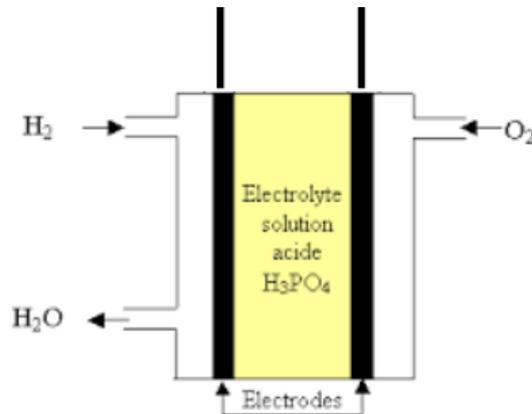
	Cu(s)	$\text{Cu}^{2+}(\text{s})$	Zn(s)	$\text{Zn}^{2+}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		65,7		-153
$S_m^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	33,2	-97,1	41,6	-110

$$\int \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right) dx = x \cdot \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right) + \ln((1+x)(1-x))$$

10. Piles à combustible (**)

Pile à combustible à hydrogène.

C'est la pile à combustible la plus courante. Elle comporte deux compartiments séparés par une membrane électrolytique qui permet uniquement le passage des protons H^+ . Le schéma ci-dessous modélise le fonctionnement de la pile.

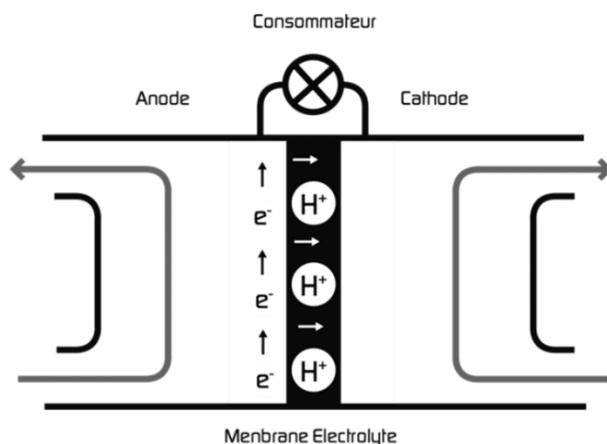


L'électrolyte est une solution d'acide phosphorique à $pH = 0$.

- Décrire le fonctionnement (polarité, demi-équations aux électrodes, équation de la réaction de fonctionnement. Quelles électrodes faut-il utiliser ?
- Calculer sa force électromotrice pour des valeurs de pressions partielles des gaz égales à 1 bar. Commenter sa dépendance vis-à-vis du pH .

2. Pile à combustible à méthanol direct.

Une pile DMFC (direct methanol fuel cell) comporte deux compartiments séparés par une membrane électrolytique qui permet le passage uniquement des protons H^+ mais pas du méthanol. Le méthanol est le combustible et le dioxygène de l'air le comburant. Le schéma ci-après modélise le fonctionnement de la pile.



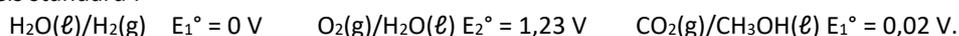
EFOY COMFORT	80	140	210
Puissance maximale	40 W	72 W	105 W
Capacité de charge (sur un jour)	80 Ah	140 Ah	210 Ah
Tension nominale	12 V	12 V	12 V
Courant délivrable sous 12 V	3,3 A	6,0 A	8,8 A
Consommation nominale/kWh délivré	0,9 L	0,9 L	0,9 L
Batteries connectables	12 V (plomb-acide, plomb-gel, AGM ou $LiFePO_4$)		

La marque EFOY produit des piles DMFC pour les camping-cars. Elles permettent aux propriétaires de ces véhicules de loisir de recharger la batterie 12 V de la cellule de vie pour une session de camping sauvage. Les caractéristiques fournies par le constructeur pour différents modèles sont fournies ci-après. Le coût d'une pile était de 5 k€ en 2013 et le prix d'un litre de méthanol purifié était de 8 €.

- a. Compléter le schéma de la pile.
 - b. Écrire les demi-équations des réactions aux électrodes.
 - c. Déterminer la fem standard de la pile. En déduire le nombre de cellules disposées en série dans une pile.
 - d. Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction de fonctionnement à 298 K. Commenter.
 - e. La pile débite un courant de 0,050 A pendant 2 h. Déterminer le volume de méthanol consommé.
3. On définit le rendement thermodynamique de la pile comme le rapport entre l'enthalpie libre standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction.
- a. Calculer le rendement thermodynamique de chacune de ces deux piles.
 - b. Calculer le volume de méthanol liquide nécessaire pour produire une énergie de 20 kWh. On considèrera que tous les constituants sont à l'état standard. Comparer au volume de dihydrogène gazeux sous une pression de 150 bar et 298K générant la même énergie. Conclure.
 - c. Calculer l'énergie massique théorique récupérable (en kWh par kg de combustible) pour chaque pile.
 - d. Comparer les avantages et inconvénients des deux piles.

Données à 298 K :

Potentiels standard :



Enthalpies standard de formation :

	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-286	-239	-394

Densité du méthanol : $d = 0,79$

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H = 1 C = 12 O = 16