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.

Correction :

1. En supposant la transformation isobare et isotherme, la variation infinitésimale d'enthalpie libre s'exprime : $\mathrm{d}G = \mathrm{d}\left(H - T\,S\right) = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T$, avec :

- $\mathrm{d}H = \delta Q + \delta W_{\text{autres}}$ d'après le premier principe de la thermodynamique pour une transformation isobare, où $\delta W_{\text{autres}} = -\delta W_{\text{élec}}$ puisque le travail reçu par le système est l'opposé du travail électrique fourni ;
- $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$ d'après le second principe de la thermodynamique pour une transformation isotherme ;
- $\mathrm{d}T = 0$ pour une transformation isotherme.

On obtient alors : $\mathrm{d}G = \delta Q - \delta W_{\text{élec}} - T\left(\dfrac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}\right) = -\delta W_{\text{élec}} - T\,\delta S_{\text{créée}}$.

2. Le travail électrique est maximal lorsque la transformation est réversible, soit : $\delta S_{\text{créée}} = 0$, d'où on obtient en intégrant : $W_{\text{élec,max}} = -\Delta G$.

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.

Correction :

1. Le potentiel chimique d'une espèce physico-chimique s'exprime : $\mu_i = \mu_i^\circ + R\,T\ln a_i$.

2. Comme il y a 2 électrons échangés dans l'équation de fonctionnement de la pile, sa tension à vide s'exprime : $E_{\text{vide}} = -\dfrac{\Delta_{\mathrm{r}}G}{2\,F}$, avec $\Delta_{\mathrm{r}}G = \displaystyle\sum_i \nu_i\,\mu_i = \mu^\circ_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}} + \left(\mu^\circ_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})}} + R\,T\ln\left[\mathrm{Zn}^{2+}\right]\right) - \left(\mu^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}} + R\,T\ln\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right]\right) - \mu^\circ_{\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}$, d'où : $E_{\text{vide}} = \dfrac{\mu^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}} - \mu^\circ_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}}{2\,F} + \dfrac{R\,T}{2\,F}\ln\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right] - \dfrac{\mu^\circ_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})}} - \mu^\circ_{\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}}{2\,F} - \dfrac{R\,T}{2\,F}\ln\left[\mathrm{Zn}^{2+}\right]$.

3. On exprime le potentiel de chaque électrode à l'aide de la formule de Nernst :

- $E_+ = E^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Cu}_{(s)}} + \dfrac{RT}{2F}\ln\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right]$ pour la cathode ;
- $E_- = E^\circ_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Zn}_{(s)}} + \dfrac{RT}{2F}\ln\left[\mathrm{Zn}^{2+}\right]$ pour l'anode ;

d'où la tension à vide : $E_{\text{vide}} = E_+ - E_- = E^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Cu}_{(s)}} + \dfrac{RT}{2F}\ln\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right] - E^\circ_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Zn}_{(s)}} - \dfrac{RT}{2F}\ln\left[\mathrm{Zn}^{2+}\right]$.
En identifiant les deux expressions obtenues pour la tension à vide, on en déduit l'expression des potentiels standards : $E^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Cu}_{(s)}} = \dfrac{\mu^\circ_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(aq)}} - \mu^\circ_{\mathrm{Cu}_{(s)}}}{2F}$ et $E^\circ_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(aq)}/\mathrm{Zn}_{(s)}} = \dfrac{\mu^\circ_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(aq)}} - \mu^\circ_{\mathrm{Zn}_{(s)}}}{2F}$.

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.

	$\mathrm{Ag_{(s)}}$	$\mathrm{AgCl_{(s)}}$	$\mathrm{Hg_{(l)}}$
$\Delta_f H^\circ$ $(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	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 :

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

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.

Correction :

1. La demi-équation s'écrit : $\mathrm{AgCl_{(s)} + e^- = Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}}$.

2. La demi-équation s'écrit : $\mathrm{Hg_2Cl_{2(s)} + 2\,e^- = 2\,Hg_{(l)} + 2\,Cl^-_{(aq)}}$.

3. Comme les électrons dans le circuit se déplacent du pôle $\ominus$ vers le pôle $\oplus$, la demi-pile n°1 est le lieu de l'oxydation et la demi-pile n°2 est le lieu de la réduction, on en déduit donc l'équation de fonctionnement de la pile après simplification : $\mathrm{2\,Ag_{(s)} + Hg_2Cl_{2(s)} = 2\,AgCl_{(s)} + 2\,Hg_{(l)}}$.

4. L'enthalpie libre de réaction peut s'exprimer : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q_r$, avec $\Delta_r G = -2\,F\,E_{\text{vide}}$ comme il y a 2 électrons échangés dans l'équation de fonctionnement et $Q_r = 1$, d'où : $\Delta_r G^\circ = -2\,F\,E_{\text{vide}}$.

5. Comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ$ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on obtient : $-2\,F\,E_{\text{vide}} = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ$, soit en dérivant par rapport à la température : $-2\,F\,k = -\Delta_r S^\circ$, d'où : $\Delta_r S^\circ = 2\,F\,k = -66{,}8\,\mathrm{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$.

On en déduit ensuite pour $T = 298\,\mathrm{K}$: $\Delta_r H^\circ = -2\,F\,E_{\text{vide}} + T\,\Delta_r S^\circ = -28{,}8\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

6. L'application de la loi de Hess donne : $\Delta_r H^\circ = 2\,\Delta_f H^\circ_{\mathrm{AgCl_{(s)}}} + 2\,\Delta_f H^\circ_{\mathrm{Hg_{(l)}}} - 2\,\Delta_f H^\circ_{\mathrm{Ag_{(s)}}} - \Delta_f H^\circ_{\mathrm{Hg_2Cl_{2(s)}}}$, d'où : $\Delta_f H^\circ_{\mathrm{Hg_2Cl_{2(s)}}} = 2\,\Delta_f H^\circ_{\mathrm{AgCl_{(s)}}} + 2\,\Delta_f H^\circ_{\mathrm{Hg_{(l)}}} - 2\,\Delta_f H^\circ_{\mathrm{Ag_{(s)}}} - \Delta_r H^\circ = -225{,}4\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.
On obtient de même : $S^\circ_{\mathrm{m,Hg_2Cl_{2(s)}}} = 2\,S^\circ_{\mathrm{m,AgCl_{(s)}}} + 2\,S^\circ_{\mathrm{m,Hg_{(l)}}} - 2\,S^\circ_{\mathrm{m,Ag_{(s)}}} - \Delta_r S^\circ = 325{,}9\,\mathrm{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$.

Exercice 4 : Pile fer-argent

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

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

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

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.

Correction :

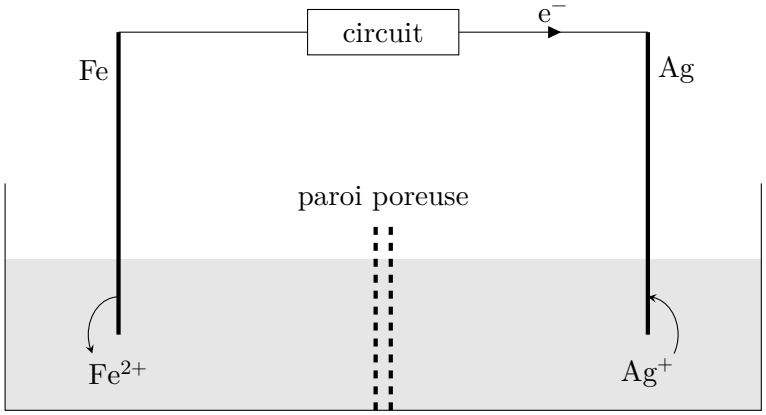
1. En plaçant les deux couples sur une échelle des potentiels standards, on en déduit que les ions $\mathrm{Ag^{+}_{(aq)}}$ réagissent avec le fer $\mathrm{Fe_{(s)}}$ pour former des ions $\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}}$ et de l'argent $\mathrm{Ag_{(s)}}$.
Les deux demi-équations électroniques sont :

- $\mathrm{Ag^{+}_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}}$;
- $\mathrm{Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$;

d'où l'équation de fonctionnement de cette pile : $\mathrm{2\,Ag^{+}_{(aq)} + Fe_{(s)} = 2\,Ag_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}}$.

2. L'électrode de fer est le siège de l'oxydation, il s'agit donc de l'anode, elle correspond au pôle $\ominus$.
L'électrode d'argent est le siège de la réduction, il s'agit donc de la cathode, elle correspond au pôle $\oplus$.

3. On réalise un schéma de la pile en indiquant le sens de circulation des électrons lorsque la pile débite :



4. La tension à vide de la pile est : $E_{\text{vide}} = E_+(i=0) - E_-(i=0)$, où on exprime les potentiels aux électrodes à l'aide de la formule de Nernst :

- $E_+(i=0) = E^\circ_{\mathrm{Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}}} + 0{,}060\log C$;
- $E_-(i=0) = E^\circ_{\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}}} + \dfrac{0{,}060}{2}\log C$;

d'où : $E_{\text{vide}} = E^\circ_{\mathrm{Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}}} - E^\circ_{\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}}} + 0{,}030\log C = 1{,}18\,\mathrm{V}$.

5. Comme il y a 2 électrons échangés dans l'équation de fonctionnement, l'enthalpie libre de réaction s'exprime : $\Delta_r G = -2\,F\,E_{\text{vide}} = -228\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

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 $\left(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}, \text{SO}^{2-}_{4(aq)}\right)$ 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 $\left(2\,\text{Fe}^{3+}_{(aq)}, 3\,\text{SO}^{2-}_{4(aq)}\right)$ de concentration $C_0 = 0{,}50\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- du sulfate d'argent solide $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$.

On donne à 25°C :

- $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0{,}80\,\text{V}$ le potentiel standard du couple $\text{Ag}^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}$;
- $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0{,}77\,\text{V}$ le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$;
- $pK_s = 4{,}9$ 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 $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ à 25°C.

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

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

Correction :

1. On écrit :

- la demi-équation électronique du couple $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}/\text{Ag}_{(s)}$: $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)} + 2\,\text{e}^- = 2\,\text{Ag}_{(s)} + \text{SO}^{2-}_{4(aq)}$;
- la demi-équation électronique du couple $\text{Ag}^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}$: $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{e}^- = \text{Ag}_{(s)}$;

d'où l'équation-bilan de la réaction entre $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$ et $\text{Ag}_{(s)}$: $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)} + 2\,\text{Ag}_{(s)} = 2\,\text{Ag}_{(s)} + \text{SO}^{2-}_{4(aq)} + 2\,\text{Ag}^+_{(aq)}$, soit en simplifiant : $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)} = \text{SO}^{2-}_{4(aq)} + 2\,\text{Ag}^+_{(aq)}$, ce qui correspond à la réaction de dissolution du précipité de sulfate d'argent. La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction peut donc s'exprimer à la fois : $K^\circ = 10^{\frac{2}{0{,}060}\left(E^\circ_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}\right)}$ et $K^\circ = K_s = 10^{-pK_s}$, soit : $\dfrac{2}{0{,}060}\left(E^\circ_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}\right) = -pK_s$, d'où : $E^\circ_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0{,}030\,pK_s = 0{,}65\,\text{V}$.

2. On écrit la demi-équation électronique du couple $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$: $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, d'où l'équation-bilan de la réduction du sulfate d'argent par les ions ferreux : $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)} + 2\,\text{Fe}^{2+}_{(aq)} = 2\,\text{Ag}_{(s)} + \text{SO}^{2-}_{4(aq)} + 2\,\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$. L'enthalpie libre standard de réaction est alors : $\Delta_r G^\circ = -2\,F\left(E^\circ_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}\right) = 2{,}3.10^4\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. L'enthalpie libre de réaction pour la réduction peut s'exprimer : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R\,T\ln Q_r = \Delta_r G^\circ + R\,T\ln\left(\dfrac{\left[\text{SO}^{2-}_4\right]_{\text{mél}}\left[\text{Fe}^{3+}\right]^2_{\text{mél}}}{\left[\text{Fe}^{2+}\right]^2_{\text{mél}}}\right)$, où dans le bécher :

- $\left[\text{SO}^{2-}_4\right]_{\text{mél}} = \dfrac{n_{\text{SO}^{2-}_4,\text{mél}}}{V_{\text{mél}}} = \dfrac{C_0\,V_0 + 3\,C_0\,V_0}{2\,V_0} = 2\,C_0$;
- $\left[\text{Fe}^{3+}\right]_{\text{mél}} = \dfrac{n_{\text{Fe}^{3+},\text{mél}}}{V_{\text{mél}}} = \dfrac{2\,C_0\,V_0}{2\,V_0} = C_0$;
- $\left[\text{Fe}^{2+}\right]_{\text{mél}} = \dfrac{n_{\text{Fe}^{2+},\text{mél}}}{V_{\text{mél}}} = \dfrac{C_0\,V_0}{2\,V_0} = \dfrac{C_0}{2}$;

soit : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R\,T\ln\left(8\,C_0\right) = 2{,}6.10^4\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Comme $\Delta_r G > 0$, la réduction n'a pas lieu dans le bécher.