

Chapitre TRF 14

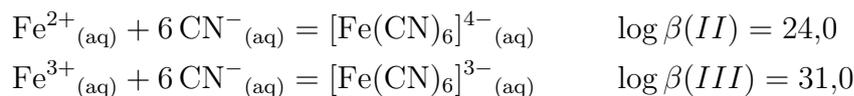
Thermodynamique de l'oxydoréduction

Enoncés

Entraînement 1 AESPC-C 2020

Données :

- Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77 \text{ V}$
- Constantes globales de formation des complexes :



- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

De nombreuses piles commerciales renferment du zinc (pile saline, pile alcaline, ...). On se propose dans cette partie de déterminer des grandeurs standard de réaction grâce à une pile à base de zinc, d'ions ferrocyanure et d'ions ferricyanure. Il s'agit de la pile suivante :



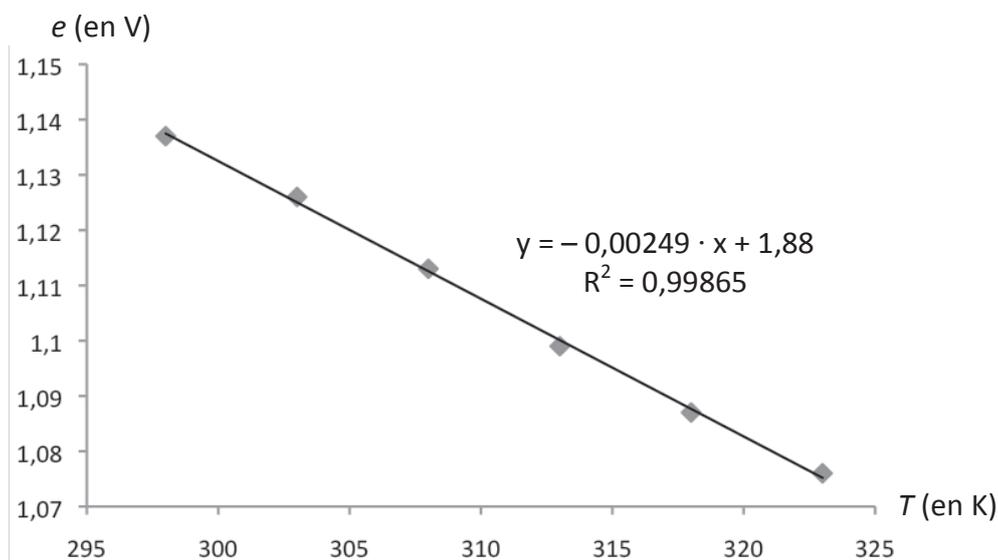
1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile (avec des nombres stœchiométriques entiers minimaux). Calculer la constante d'équilibre K° de cette réaction à 298 K.

On souhaite déterminer les grandeurs standard $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction d'oxydoréduction en étudiant l'influence de la température sur la tension à vide e de la pile.

La pile est fabriquée en reliant par un pont salin au nitrate de potassium deux béchers contenant :

- à gauche, une lame de zinc trempant dans 30 mL de solution aqueuse de sulfate de zinc à $C_4 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- à droite, une électrode de platine trempant dans 30 mL d'une solution aqueuse contenant des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ chacun à la concentration $C_5 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La pile entière est placée dans un cristalliseur (rempli d'eau) posé sur un agitateur magnétique chauffant. On met en route le chauffage, l'agitation et on mesure la température de la pile ainsi que la tension à vide correspondante. Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe $e = f(T)$ représentée figure suivante.



2. Pourquoi peut-on considérer que les concentrations des espèces actives sont constantes lors des mesures ?
3. Exploiter les résultats de la figure précédente pour calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, en explicitant la démarche.
4. À l'aide des résultats de la question précédente, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction étudiée, à 298 K. Comparer avec celle calculée dans la première question.

Entraînement 2 AIPC 2020

La spiruline est une cyanobactérie thermophile vivant en milieu aquatique très alcalin, principalement dans les lacs volcaniques et sources d'eau chaude naturelles. Il existe de nombreuses espèces de spirulines. La spiruline marine, faible en calories, contient une mine de nutriments : des protéines de haute qualité, des caroténoïdes, du fer, des oméga-6, de la phycocyanine (antioxydante), de la chlorophylle et de la vitamine B12.

L'étude suivante porte sur *la Lonar*, espèce spiralée et flottante. La spiruline nécessite des conditions de vie très particulières, ainsi le milieu dans lequel celle-ci vit doit être contrôlé. Ce contrôle est très important pour conserver le caractère alimentaire de ce produit. En effet, la spiruline est reconnue pour son utilisation en tant que complément alimentaire car elle est très riche en nutriments, notamment en fer et en protéines.

Il s'agit d'optimiser le milieu de culture en fonction de la concentration en fer en étudiant six milieux de culture possédant des concentrations en fer (III) différentes pour essayer d'approcher le maximum d'absorption de fer de la spiruline. Chaque milieu, d'un volume de 4,0 L, contient 20 mL de spiruline fraîche soit 2650 mg et est placé sous agitation à 37 °C avec un éclaircissement de 16 h par jour.

Afin de déterminer les conditions optimales de culture, le fer restant après deux semaines de culture dans le milieu est dosé par spectrophotométrie visible et la masse de spiruline produite est pesée.

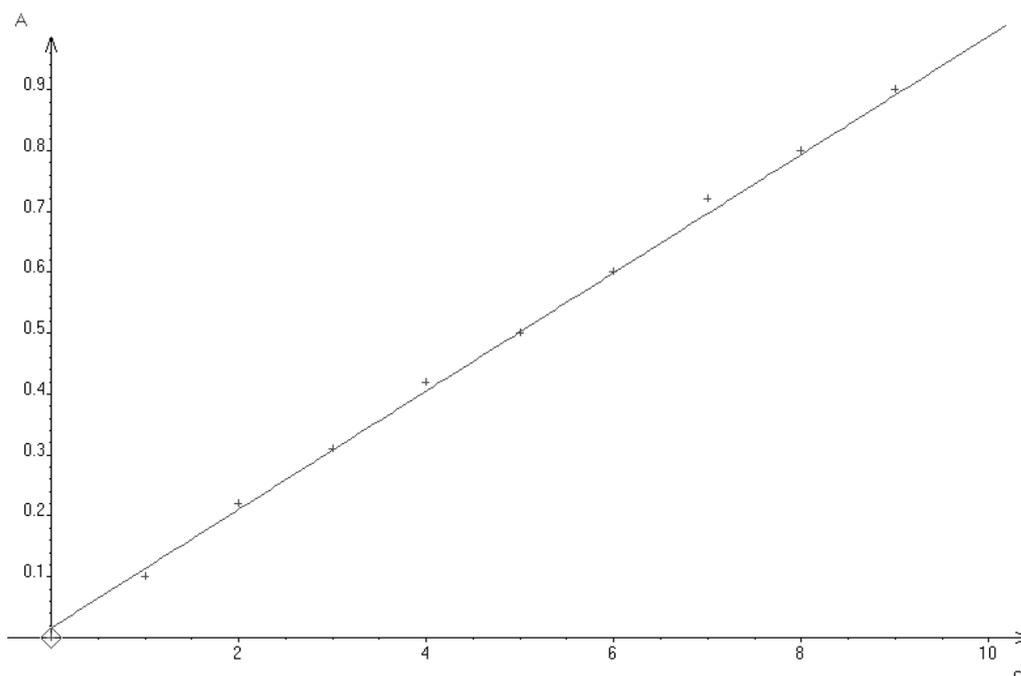
Cette étude spectrophotométrique nécessite la réalisation préalable d'une droite d'étalonnage.

Afin de réaliser cette courbe étalon, plusieurs solutions sont préparées :

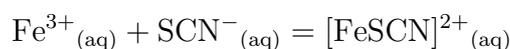
1. une solution d'acide chlorhydrique concentré diluée au 100^e ;
2. une solution aqueuse de thiocyanate de potassium KSCN à 200,0 g·L⁻¹ ($M = 97,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
3. une solution mère d'alun de fer Fe₂(SO₄)₃, (NH₄)₂SO₄, 24 H₂O à 100 mg/L ($M = 964 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
4. une solution d'eau oxygénée H₂O₂ à 0,2 volume.

À partir de la solution mère d'alun de fer, 10 solutions filles de concentrations c allant de 1,0 mg/L à 10 mg/L sont préparées. Dans chaque tube à essais sont introduits 10,0 mL d'une solution fille, 0,50 mL de la solution d'acide chlorhydrique et 1,0 mL d'eau oxygénée. Les tubes à essais sont agités, et ensuite 1,0 mL de la solution de thiocyanate de potassium est ajouté. La mesure de l'absorbance dans chacune des solutions permet de tracer la courbe $A = f(c)$ (annexe A2).

Annexe A2 : Évolution de l'absorbance d'une solution de fer complexé ([FeSCN]²⁺) en fonction de la concentration en fer (III) (en mg·L⁻¹)

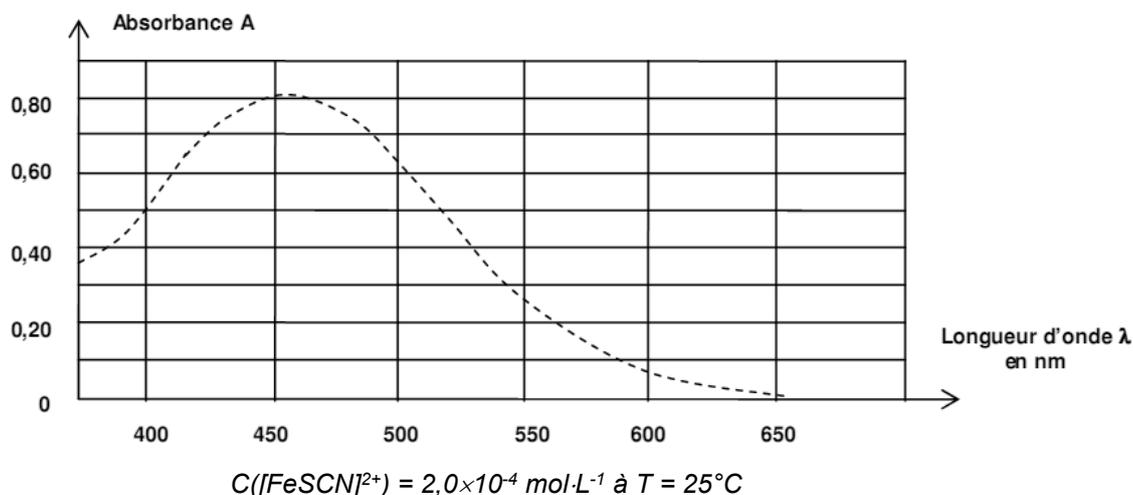


Les ions Fe³⁺_(aq) réagissent avec les ions thiocyanate SCN⁻_(aq) pour former un complexe de formule [FeSCN]²⁺_(aq) selon l'équation d'équation :



de constante d'équilibre notée β .

1. À l'aide des données en annexe A1, expliciter le mode opératoire permettant d'obtenir la droite d'étalonnage. Rappeler les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert.

Annexe A1 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ en phase aqueuse

2. Justifier le rôle de l'acide chlorhydrique. La réponse sera argumentée par un calcul de pH à l'aide de l'annexe A3 afin de vérifier que le précipité d'hydroxyde de fer (III) n'est présent dans aucune des solutions réalisées pour obtenir la courbe d'étalonnage.

Annexe A3 : Caractéristiques physico-chimiques sous p_{atm} et données de sécurité

acide chlorhydrique à 37 % en masse	$M = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = 1,18$ à 20°C Miscible avec l'eau	 H314 / H335 P280 P305+351+338 P301+330+331
-------------------------------------	--	--

3. Déterminer la constante de formation β du complexe thiocyanatofer (III) à l'aide des données de l'annexe A4. On précise que le couple rédox à prendre en compte est $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$.

Annexe A4 : Protocole de détermination d'une constante de formation

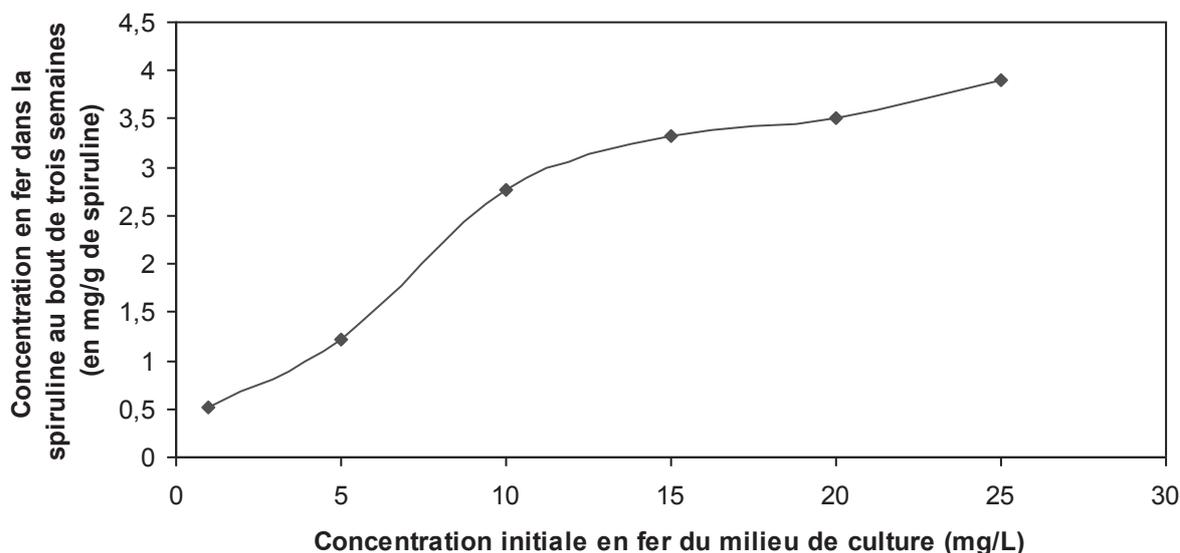
Afin de déterminer la constante de formation du complexe thiocyanatofer (III), on réalise une pile de concentration selon le mode opératoire suivant :

- on verse 50,0 mL d'une solution de thiocyanate de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bécher, puis on ajoute 1,0 mL de solution de chlorure ferrique FeCl_3 à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y plonge une électrode de fer branchée à la borne COM du voltmètre ;
- on verse un volume de solution de chlorure ferrique FeCl_3 à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un autre bécher. On y plonge une électrode de fer branchée à la borne (+) du voltmètre ;
- on relie les deux béchers par un pont salin au nitrate de potassium ;
- la fem de la pile ainsi constituée est de 56 mV.

4. Expliquer à l'aide de la réponse précédente le choix des proportions utilisées entre les ions fer (III) et les ions thiocyanate lors du tracé de la droite d'étalonnage (annexe A2).

À l'aide de la courbe étalon, après l'ajout de thiocyanate de potassium, on peut avoir accès à la concentration de fer absorbé par l'ensemble de la colonie de spiruline sur deux semaines en soustrayant la concentration en fer finale à l'initiale. Il s'agit ensuite de faire un rapport entre la quantité de fer absorbé et la quantité de spiruline récoltée pour obtenir la concentration de fer en mg/g de spiruline (annexe A5).

Annexe A5 : Étude du stockage du fer dans la spiruline en fonction de la composition en fer du milieu

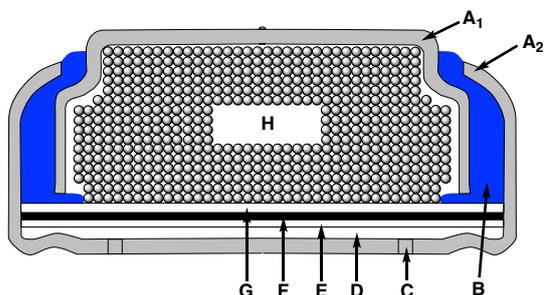


5. Analyser la courbe présentée en annexe A5 et proposer une explication.

Entraînement 3 Mines-Ponts MP 2022

Sans calculatrice

Les piles zinc-air sont des accumulateurs tirant leur énergie de l'oxydation du zinc avec le dioxygène de l'air ambiant. Ces piles possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, jusqu'aux grands formats utilisables dans les véhicules électriques.

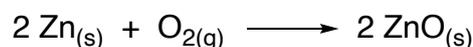


A₁ et A₂ : revêtements métalliques, B : joint isolant, C : orifice d'entrée d'air, D : membrane semi-perméable, E : dioxygène (air), F : membrane hydrophobe, G : séparateur, H : poudre de zinc et électrolyte (solution gélifiée de potasse).

Caractéristiques :

Force électromotrice : $e \approx 1,6 \text{ V}$.

Réaction de fonctionnement :



Masse de zinc dans la pile : 0,65 g.

Masse de la pile : 1,0 g.

Intensité de fonctionnement : 0,80 mA.

Tension de fonctionnement : 1,5 V.

1. Identifier l'anode et la cathode de cette pile et déterminer la polarité de la pile. Justifier.
2. Calculer la force électromotrice standard e° de cette pile à partir des valeurs des potentiels standards E° des couples redox.

- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de fonctionnement de la pile à 298 K en utilisant les grandeurs thermodynamiques fournies. En déduire la valeur de la constante K° de cette même réaction. Conclure.
- Calculer la valeur de la force électromotrice standard à l'aide de la valeur de $\Delta_r G^\circ$.
- Calculer la durée théorique pendant laquelle cette pile peut fonctionner sans être déchargée.
- Calculer l'énergie que peut fournir cette pile.

Données :

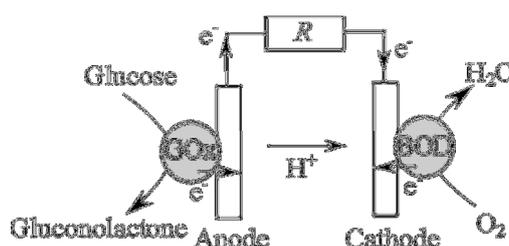
- Données thermodynamiques à 298 K (valeurs arrondies).

	Zn(s)	O ₂ (g)	ZnO(s)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	0	0	- 350	- 300
S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	40	200	40	70

- Potentiels redox standards à pH = 0 :
 $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{ZnO}/\text{Zn}) = -0,43 \text{ V}$
- Constante de Faraday : $F \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du zinc : $M = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 4 CAPESA 2017

Les biopiles sont des piles à combustion biologique qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique. Parmi les biopiles, on trouve les biopiles enzymatiques qui utilisent des enzymes pour catalyser les réactions aux électrodes. Pour cela, les enzymes sont fixés (on dit immobilisés) sur l'électrode via un médiateur qui transfère les électrons à l'électrode comme le montre la figure suivante :



La biopile étudiée est composée des deux électrodes à enzymes immobilisées : la glucose oxydase (GOx) à l'anode et l'enzyme bilirubine oxydase (BOD) à la cathode. Les couples oxydant-réducteurs impliqués sont le couple gluconolactone/glucose $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ et le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

- Ecrire les réactions aux électrodes.

Pour un fonctionnement optimal des enzymes, le pH des solutions utilisées est proche du pH physiologique.

- Donner l'expression littérale du potentiel de chaque électrode.

- Indiquer la valeur du potentiel d'une électrode standard à hydrogène.
- Le potentiel standard relatif à l'électrode standard à hydrogène du couple O_2/H_2O a pour valeur : $E_1^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$. Donner la valeur du potentiel standard apparent relatif à l'électrode standard à hydrogène $E_1'(O_2/H_2O)$ du couple O_2/H_2O pour un $\text{pH} = 7$.

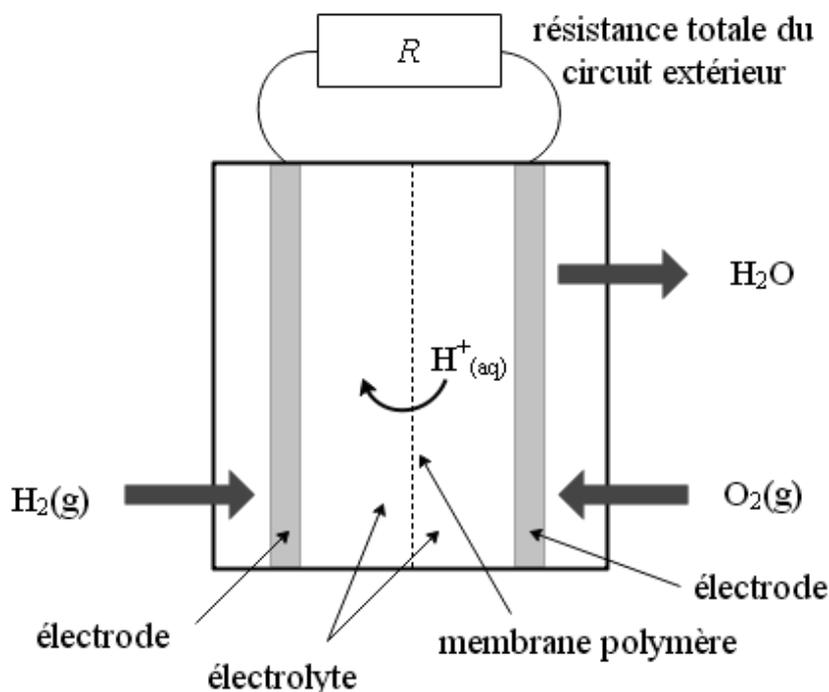
En biochimie, les tables de potentiels standard apparents à $\text{pH} = 7$ sont données par rapport à l'électrode de référence au chlorure d'argent notée AgCl/Ag .

Pour le couple $C_6H_{10}O_6/C_6H_{12}O_6$ cette valeur est : $E_{2\text{AgCl/Ag}}' = -0,57 \text{ V}$. Le potentiel tabulé de cette électrode de référence AgCl/Ag , par rapport à l'électrode standard à hydrogène, est égal à $E^\circ(\text{AgCl/Ag}) = 0,20 \text{ V}$.

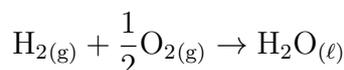
- Déterminer la valeur du potentiel standard apparent du couple O_2/H_2O relatif à l'électrode de référence au chlorure d'argent.
- Etablir l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de fonctionnement de la pile en fonction des potentiels standards apparents $E_{2\text{AgCl/Ag}}'$ et $E_{1\text{AgCl/Ag}}'(O_2/H_2O)$. Calculer sa valeur et conclure.

Entraînement 5 ENS Lyon Universitaire 2022

L'énergie stockée dans la molécule de dihydrogène peut être restituée par conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une pile à combustible. La pile à hydrogène est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane électrolyte polymère permettant le passage des protons.



Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène est le même que celui de la réaction de combustion du dihydrogène en présence de dioxygène :



- Définir les termes cathode et anode.

- En considérant que la pile décrite ci-dessus fonctionne en mode générateur, écrire les deux demi-équations rédox décrivant les phénomènes observés dans chacun des compartiments anodiques et cathodiques.
- Reproduire un schéma analogue à la figure puis indiquer le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.
- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K de la réaction de combustion du dihydrogène.
- Pour une électrode, donner le lien entre le potentiel standard d'électrode et l'enthalpie libre standard de la réaction associée à la demi-équation rédox correspondante. Commenter la valeur trouvée.
- A l'aide de la question précédente, donner le lien entre la force électromotrice (ou tension à vide) standard de la pile à hydrogène e° et l'enthalpie libre standard de la réaction de combustion du dihydrogène.
- Donner la formule permettant de relier l'enthalpie libre standard de réaction aux enthalpie et entropie standard de réaction.
- Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.
- Calculer la valeur de la force électromotrice standard de la pile à hydrogène à 298 K.

Données à 298 K :

Potentiels standard

Couple	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$
E° (V)	1,23	0,00

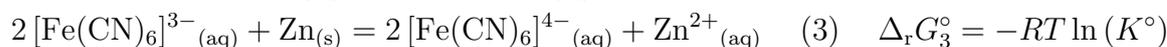
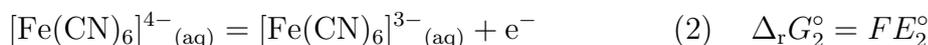
Données thermodynamiques

Composé	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			-286
S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	205	131	70

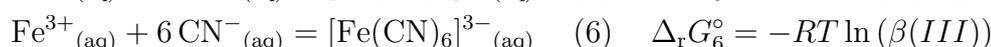
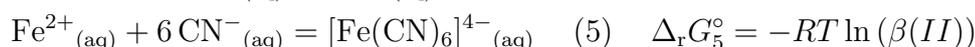
Corrections

Entraînement 1

1. Demi-équations et équation de réaction de fonctionnement de la pile (on note $E_1^\circ = E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})})$ et $E_2^\circ = E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(\text{aq})}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{(\text{aq})})$) :



Le potentiel standard E_2° n'est pas connu, il faut le déterminer par combinaison de données connues (on note $E_4^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$) :



(2) = (4) - (5) + (6) donc $\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r G_4^\circ - \Delta_r G_5^\circ + \Delta_r G_6^\circ$ soit :

$$\begin{aligned} E_2^\circ &= E_4^\circ + \frac{RT}{F} \ln(\beta(II)) - \frac{RT}{F} \ln(\beta(III)) \\ &= E_4^\circ + 0,06 \log(\beta(II)) - 0,06 \log(\beta(III)) \\ &= 0,77 + 0,06 \times 24,0 - 0,06 \times 31,0 \\ &= 0,35 \text{ V} \end{aligned}$$

De même (3) = (1) - 2 (2) donc $\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ - 2\Delta_r G_2^\circ$ soit :

$$\begin{aligned} -RT \ln(K^\circ) &= 2FE_1^\circ - 2FE_2^\circ \\ \Leftrightarrow \ln(K^\circ) &= \frac{2F}{RT} (E_2^\circ - E_1^\circ) \\ \Rightarrow \log(K^\circ) &= \frac{2}{0,06} (E_2^\circ - E_1^\circ) \\ \text{AN : } \log(K^\circ) &= \frac{2}{0,06} (0,35 - (-0,76)) \\ \Leftrightarrow K^\circ &= 10^{37} \end{aligned}$$

2. Le voltmètre présente une impédance considérée comme infinie, il n'y a donc pas de circulation d'électrons dans le circuit de mesure de la tension, la pile ne débite pas, la composition des compartiments reste fixe.
3. Expression de la tension à vide :

$$\begin{aligned} e &= E_+ - E_- \\ &= \left(E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \right) \right) - \left(E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{C^\circ} \right) \right) \\ &= (E_2^\circ - E_1^\circ) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \right) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right) \\ \text{soit } e &= e^\circ + 0,06 \log \left(\frac{C_5}{C_5} \right) - 0,03 \log \left(\frac{C_4}{C^\circ} \right) \\ &= e^\circ + 0,06 \log \left(\frac{5,00 \times 10^{-2}}{5,00 \times 10^{-2}} \right) - 0,03 \log \left(\frac{1,00 \times 10^{-1}}{1,0} \right) \\ &= e^\circ + 0,03 \end{aligned}$$

soit d'après la régression linéaire fournie :

$$e^\circ = e - 0,03 = -0,00249T + 1,88 - 0,03 = -0,00249T + 1,85$$

Or $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -2Fe^\circ$, donc, en supposant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température :

$$\Delta_r H^\circ = -2 \times 96\,500 \times 1,85 = -3,57 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -357 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 96\,500 \times -0,00249 = -481 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. On en déduit alors à 298 K :

$$\Delta_r G^\circ = -357 \times 10^3 - 298 \times (-481) = -2,14 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-(-2,14 \times 10^5)}{8,314 \times 298}\right) = 3,3 \times 10^{37}$$

Les valeurs sont cohérentes en terme d'ordre de grandeur (difficile de conclure plus précisément en absence d'incertitudes).

Entraînement 2 *Corrigé officiel publié dans le rapport de jury*

Q1. Mode opératoire permettant d'obtenir la droite d'étalonnage :

On cherche la longueur d'onde où l'absorbance du complexe est maximale pour avoir le maximum de précision : $\lambda_{\text{max}} = 450/460 \text{ nm}$ (annexe 1). On fait le **blanc** avec de l'eau. Puis on mesure l'absorbance pour les différentes solutions filles.

Conditions d'application de la loi de Beer Lambert :

- Absorbance faible pour éviter la saturation de l'appareil
- Lumière monochromatique
- Absence d'émulsion, de précipité et de phénomènes de fluorescence

Q2. On ajoute de l'acide chlorhydrique pour éviter la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

La solution d'acide chlorhydrique commerciale a une concentration molaire égale à :

$$C_{\text{acide}} = \frac{\rho \times \% \text{pureté}}{M_{\text{acide}} \times V} = \frac{1180 \times 0,37}{36,5 \times 1,0} = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ainsi dans le mélange, la solution d'acide chlorhydrique est égale à :

$$C_{\text{mélange}} = \frac{V_{\text{acide}} \times C_{\text{acide}} \times F_{\text{dilution}}}{V_{\text{mélange}}} = \frac{0,5 \times 12 \times 0,01}{10 + 0,5 + 1 + 1} = 4,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution d'acide chlorhydrique a un pH égal à : **pH = $-\log(C_{\text{mélange}}) = -\log(4,78 \cdot 10^{-3}) = 2,3$**

Comme le pH < 6,5, l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

La concentration la plus forte de la solution fille en ion fer (III) est égale à :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2 \times m \times V_{\text{fille}}}{M \times V_{\text{mélange}}} = \frac{2 \times 10 \cdot 10^{-3} \times 10,0}{964 \times 12,5} = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On calcule le pH de début de précipitation pour cette solution en ions Fer(III) :

$$[\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}} = 8,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ soit } \mathbf{pH = pK_e + \log(8,4 \cdot 10^{-12}) = 2,9}$$

Le pH obtenu étant supérieur au pH de la solution, il n'y aura donc pas de précipitation de l'hydroxyde de fer (III).

Toute autre méthode de calcul était acceptée (exemple : calcul du quotient réactionnel).

Q3. On a une pile de concentration.

Pôle (+) : solution de Fe^{3+} à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_+ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) + 0,02 \log[\text{Fe}^{3+}]_+$

Pôle (-) : solution de Fe^{3+} : 1 mL à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 50,0 mL de KSCN à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

$E_- = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) + 0,02 \log[\text{Fe}^{3+}]_-$

A l'instant initial, on a les concentrations suivantes, en tenant compte de la dilution :

$[\text{SCN}^-]_0 = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Il se produit la réaction de complexation suivante :



En supposant la réaction quantitative, on obtient :

$[\text{FeSCN}]^{2+} = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{SCN}^-] = 9,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $K_f = \frac{[[\text{FeSCN}]^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_- [\text{SCN}^-]}$

Par ailleurs, la force électromotrice de la pile est :

$fem = E_+ - E_- = 0,02 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_+}{[\text{Fe}^{3+}]_-}$ donc $fem = 0,02 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_+ \cdot K_f \cdot [\text{SCN}^-]}{[[\text{FeSCN}]^{2+}]}$

ainsi $K_f = \frac{[[\text{FeSCN}]^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_+ [\text{SCN}^-]} \cdot 10^{fem/0,02}$

$$\text{d'où } K_f = \frac{1,96 \cdot 10^{-4}}{0,01 \times 9,78 \cdot 10^{-2}} \cdot 10^{\frac{56 \cdot 10^{-3}}{0,02}} = 126$$

Q4. Equation de la réaction : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) = [\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$

La solution la plus concentrée apporte une quantité de matière égale à $n_{\text{Fe}^{3+}} = 2,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ (voir Q2).

Par ailleurs, la solution de thiocyanate de potassium a une concentration égale à : $C_{\text{KSCN}} = n/V = m/MV = 200/(97,1 \times 1) = 2,06 \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi dans 1 mL, la quantité de matière apportée en ion thiocyanate est égale à $n_{\text{SCN}^-} = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On opère ainsi avec un excès de ligand par rapport au cation métallique afin de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du complexe comme la constante de formation est relativement peu élevée.

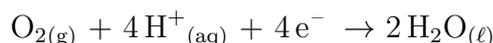
Q5. La quantité en fer en mg/g de spiruline au bout de trois semaines de culture augmente avec l'élévation de la concentration initiale en fer du milieu. Mais la pente de la courbe est plus forte pour des concentrations initiales de 1 à 10 mg/L de fer que pour des concentrations au-delà de 10 mg/L. A partir d'une certaine concentration en fer du milieu de culture de la spiruline et une teneur en fer trop importante, celle-ci ne peut en absorber davantage. Il existe un palier de saturation en fer de la spiruline : nocivité pour la spiruline si la teneur est trop élevée.

Entraînement 3

1. L'anode est le lieu de l'oxydation, c'est-à-dire le lieu où se déroule :



Il s'agit du revêtement A_1 . La cathode est lieu de la réduction, c'est-à-dire où se déroule :



Il s'agit du revêtement A_2 . Les électrons circulent donc de A_1 vers A_2 par le circuit extérieur lorsque la pile débite, le pôle + est A_2 et le pôle - est A_1 .

2. Calcul de la force électromotrice standard :

$$e^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{ZnO}/\text{Zn}) = 1,23 - (-0,43) = 1,66 \text{ V}$$

3. Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -2\Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{s})}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) \\ &= -2 \times 0 - 0 + 2 \times (-350) \\ &= -700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= -2S^\circ(\text{Zn}_{(\text{s})}) - S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + 2S^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) \\ &= -2 \times 40 - 200 + 2 \times 40 \\ &= -200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -700 \times 10^3 - 298 \times -200 \\ &= -640 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K^\circ &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{-640 \times 10^3}{8 \times 298}\right) \\ &= e^{267}\end{aligned}$$

$$\log(K^\circ) = \frac{\ln(K^\circ)}{\ln(10)} = \frac{267}{2,3} = 110$$

La transformation est totale.

4. Calcul de la forme électromotrice standard :

$$e^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{4F} = \frac{640 \times 10^3}{4 \times 10^5} = 1,6 \text{ V}$$

La valeur est cohérente avec la première valeur obtenue.

5. La durée de vie de la pile est limitée par la quantité de matière de zinc disponible :

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{0,65}{65} = 0,01 \text{ mol}$$

soit :

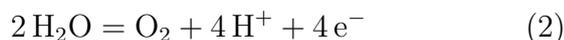
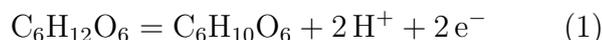
$$\begin{aligned}n(\text{e}^-) &= 2n(\text{Zn}) = 2 \times 0,01 = 0,02 \text{ mol} \\ \delta t &= \frac{\delta q}{i} = \frac{F \times n(\text{e}^-)}{i} = \frac{10^5 \times 0,02}{0,80 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^6 \text{ s} \approx 30 \text{ jours}\end{aligned}$$

6. Energie électrique fournie :

$$E_{\text{elec.}} = U \times i \times \Delta t = 1,5 \times 0,80 \times 10^{-3} \times 2,5 \times 10^6 = 3,0 \times 10^3 \text{ J} = 3,0 \text{ kJ}$$

Entraînement 4

1. Réactions aux électrodes :



2. Expression du potentiel de chaque électrode (*Etats physico-chimiques non précisés par l'énoncé ...*) :

$$E_A = E^\circ(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \times (C^\circ)^2} \right)$$

$$E_C = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{O}_2] \times [\text{H}^+]^4}{[1 \times (C^\circ)^5]} \right)$$

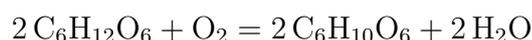
3. $E_{\text{ESH}} = 0,00 \text{ V}$ par construction.

4. Potentiel standard apparent à $\text{pH} = 7$:

$$E_1'(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E_1^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} = 1,23 - 0,06 \times 7 = 0,81 \text{ V}$$

5. Valeur du potentiel standard apparent du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ relatif à l'électrode de référence au chlorure d'argent : $0,81 - 0,20 = 0,61 \text{ V}$

6. Réaction de fonctionnement de la pile : (3) = 2 (1) - (2)



Calcul de la constante d'équilibre :

$$-RT \ln(K^\circ) = 2 \times 2 \times F \times E_{2\text{AgCl/Ag}}^{\circ'} - 4 \times F \times E_{1\text{AgCl/Ag}}^{\circ'}$$

$$\Leftrightarrow \ln(K^\circ) = \frac{4F}{RT} \times (E_{1\text{AgCl/Ag}}^{\circ'} - E_{2\text{AgCl/Ag}}^{\circ'})$$

$$\Rightarrow \log(K^\circ) = \frac{4}{0,06} \times (E_{1\text{AgCl/Ag}}^{\circ'} - E_{2\text{AgCl/Ag}}^{\circ'})$$

$$\text{AN : } \log(K^\circ) = \frac{4}{0,06} \times (0,81 - (-0,57))$$

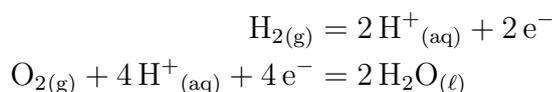
$$\log(K^\circ) = \frac{4}{0,06} \times (0,81 - (-0,57))$$

$$K^\circ = 10^{92}$$

La réaction est totale.

Entraînement 5

1. Cathode = lieu de la réduction ; Anode = lieu de l'oxydation.
2. Equations aux électrodes :



3. Electrode où arrive le dihydrogène = Anode ; Electrode où arrive le dioxygène = Cathode ;
Sens de circulation des électrons = De la gauche vers la droite à travers la résistance ;
Sens du courant = Sens inverse ; Sens de déplacement des protons = De la gauche vers
la droite dans l'électrolyte ; Pôle positif = Electrode où arrive le dioxygène ; Pôle négatif
= Electrode où arrive le dihydrogène.
4. Calcul de l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5. Relation entre potentiel standard et enthalpie libre standard de demi-équation :
 $\Delta_r G^\circ = nFE^\circ$ pour une réaction écrite dans le sens de l'oxydation.
*L'énoncé n'est pas explicite sur la valeur à calculer ... Et je ne devine pas quel commentaire
est attendu.*
6. Relation entre tension à vide standard et enthalpie libre standard de réaction :
 $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$.
7. Relation entre grandeurs standard de réaction : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.
8. Calcul des grandeurs standard de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= -S_m^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \\ &= -131 - \frac{1}{2} \times 205 + 70 \\ &= -164 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

9. Calcul de la tension à vide standard :

$$e^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2F} = \frac{-\Delta_r H^\circ + T\Delta_r S^\circ}{2F} = \frac{286 \times 10^3 + 298 \times -164}{2 \times 96\,500} = 1,23 \text{ V}$$

Les données sont cohérentes.