

DM 15

Thermodynamique des réactions redox

I-EXPLOITATION D'UNE PILE DE CONCENTRATION

L'objectif est de déterminer la stœchiométrie x du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_{x^{1-x}}$ se formant entre l'ion Ag^+ et les ions cyanure CN^- , ainsi que sa constante de formation β .

Soit une pile constituée de 2 compartiments initialement identiques : une électrode d'argent plongeant dans 50 mL d'une solution à $c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent. Les compartiments sont reliés par un pont salin. On relie les 2 électrodes par un voltmètre.

Dans le compartiment relié au pôle - du voltmètre, on rajoute successivement des masses m_i de cyanure de potassium ($M(\text{KCN}) = 65,1 \text{ g.mol}^{-1}$), on agite jusqu'à dissolution complète du solide introduit, et on mesure la nouvelle ddp à l'équilibre.

On obtient les résultats suivants :

m_i (g)	0.1	0.5	1	2	3
ddp (V)	1.08	1.17	1.21	1.24	1.26

On pourra vérifier que les masses introduites de KCN conduisent à un **grand excès** en ion cyanure CN^- par rapport à la concentration en ion Ag^+ .

1. Proposer le schéma du montage réalisé.
2. Etablir un tableau d'avancement relatif à la réaction se produisant lors de l'introduction de la masse m_i de cyanure de potassium. En déduire la concentration résiduelle en ions Ag^+ à l'équilibre, en fonction de c_0 , de x , de m_i et de b . Simplifier cette expression moyennant l'hypothèse sur l'excès d'ions cyanure.
3. Exprimer la ddp entre les deux électrodes en fonction de la constante de formation b du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_{x^{1-x}}$, de la masse m_i introduite de KCN, et de x .
4. En déduire les valeurs de β et x , grâce à un tracé affine bien choisi.
5. Généraliser la méthode expérimentale en précisant les conditions de concentration nécessaires à l'application d'une telle méthode. Expliciter la méthode que vous emploieriez pour déterminer la stœchiométrie et la constante de formation du complexe PbI_x^{2-x} .

II - LE SODIUM METALLIQUE

Document 1 - Accumulateur soufre-sodium

Le soufre est un non métal, se trouvant à l'état natif ou se formant, dans certaines conditions, par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S émis par l'activité volcanique ou par des bactéries, reconnaissable par sa couleur jaune à l'état solide. Le soufre possède de nombreuses formes allotropiques aussi bien à l'état solide, liquide que gazeux. Le soufre est insoluble dans l'eau, mais est instable dans l'eau en milieu basique.

Les accumulateurs soufre-sodium ont été développés en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques et le stockage à grande échelle de l'énergie électrique. Ils présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré. Ils fonctionnent à température élevée (supérieure à $350\text{ }^\circ\text{C}$) et sont composés de deux compartiments :

- compartiment (1) contenant du soufre liquide ;
- compartiment (2) contenant du sodium liquide.

Ces deux compartiments sont séparés par une paroi à base d'oxyde d'aluminium qui, à la température de fonctionnement de l'accumulateur, est perméable aux seuls cations sodium. Ces derniers migrent, lors du fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge, vers le compartiment (1). Le soufre liquide est transformé, quant à lui, dans le compartiment (1), en anions trisulfure S_3^{2-} . Le trisulfure de sodium Na_2S_3 ainsi formé est solide et insoluble dans le soufre liquide du compartiment (1).

Un prototype d'accumulateur présente les caractéristiques suivantes :

Masse	1,75 kg	Capacité	240 A.h
Intensité de décharge	24 A	Tension de décharge	1,65 V

Tableau 1 – Caractéristiques du prototype d'accumulateur soufre-sodium

Q1. Pour le diagramme E-pH relatif à l'élément soufre fourni en **figure 1**, page 4, attribuer à une espèce chacun des domaines repérés par une lettre (A à F).

Q2. Le point α a pour coordonnées ($\text{pH}=1,8$; $E=0,3\text{V}$). En déduire le potentiel standard du couple F/B, ainsi que la constante d'équilibre entre les espèces A et F.

Q3. Rappeler les équations des droites pointillées, relatives aux couples de l'eau. Justifier qu'un trouble jaune apparaît lorsqu'on fait buller de l'air dans une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène H_2S . Ce trouble ne disparaît pas même en faisant buller très longuement de l'air. Proposer une interprétation.

Q4. Le soufre est-il stable en présence d'eau désaérée en milieu acide ou neutre ? Justifier.

Q5. Écrire l'équation de la transformation chimique du soufre dans l'eau désaérée par addition de soude. Nommer cette transformation.

Q6. Représenter un schéma de Lewis de l'anion trisulfure S_3^{2-} sachant que cet anion n'est pas cyclique. Prévoir la géométrie autour de l'atome central.

Q7. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge. Indiquer, sur un schéma simplifié de l'accumulateur, sa polarité, l'anode, la cathode et le sens de déplacement des porteurs de charge.

Q8. Montrer que la force électromotrice ou *fem* de l'accumulateur décrit est égale à la force électromotrice standard ou *fem*[°]. En déduire un ordre de grandeur du potentiel standard du couple du soufre en jeu dans cet accumulateur.

Q9. Évaluer les masses minimales de soufre et de sodium nécessaires pour atteindre la capacité indiquée dans le **tableau 1** (**document 1**, page 1). Commenter.

Données

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Faraday : $F \approx 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

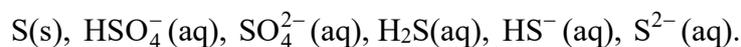
Numéros atomiques : H : 1 ; Na : 11

Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Potentiel standard E° à 298 K et pH = 0

Couple	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ(\text{enV})$	0,00	-2,71	1,23

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du soufre représenté ci-après sont les suivantes :



Les droites frontières des couples de l'eau sont superposées au diagramme E-pH du soufre et représentées en pointillé.

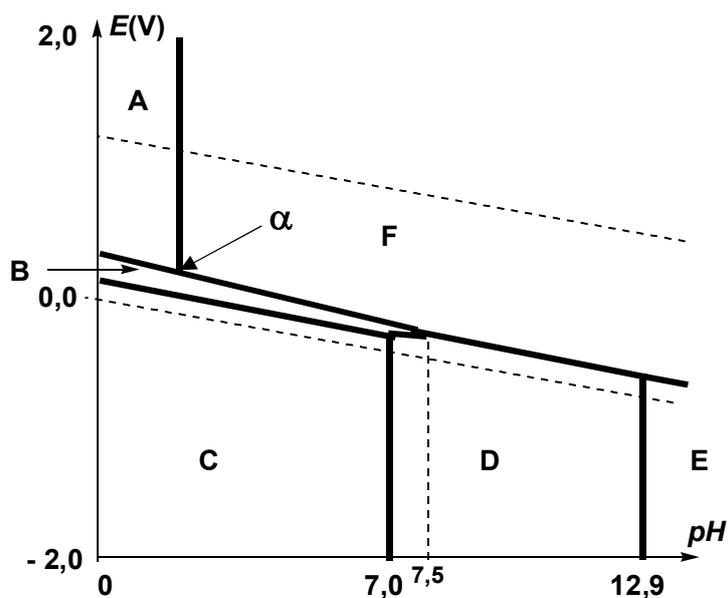


Figure 1 – Diagramme E-pH du soufre tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$