

J.COURTIN

PSI — LYCÉE V.HUGO

Etude thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Objectifs :

- Thermodynamique de l'oxydoréduction
- Piles et accumulateurs
- Electrolyse

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Potentiel de Nernst
- Enthalpie libre de réaction

I - Enthalpie libre de demi-réaction

1 - Demi-équation d'échange

Soient Ox et Red les formes oxydées et réduites d'une espèce chimique, la demi-équation d'échange électronique s'écrit : $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$

On lui associe la variation d'enthalpie standard : $\Delta_{1/2}G^\circ = -nFE^\circ$

Soit en terme de potentiel chimique : $E^\circ = -\frac{\mu_{Red}^\circ - \mu_{Ox}^\circ}{nF}$

Une mesure de potentiel permet d'accéder expérimentalement aux valeurs des potentiels chimiques. [A l'aide d'un voltmètre et d'une électrode de référence]

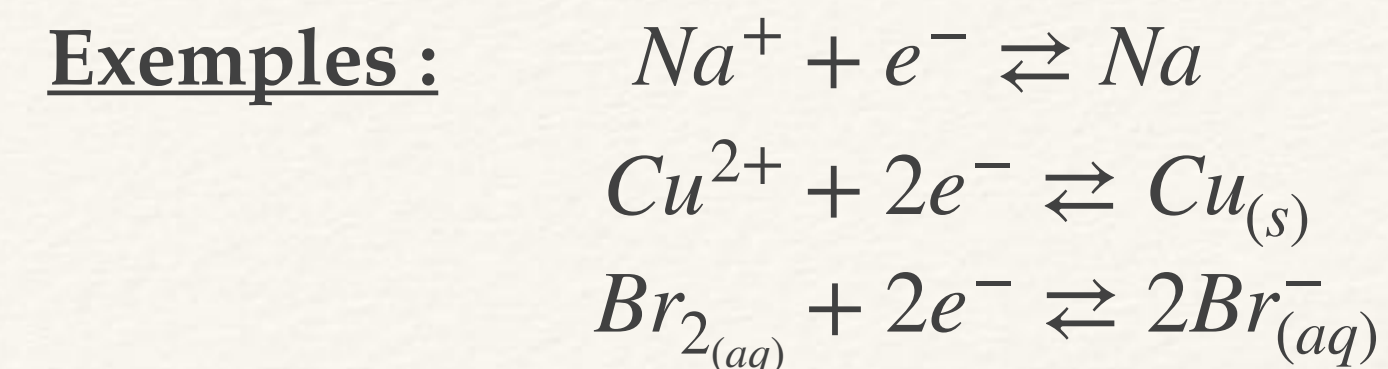
Nombre d'oxydation :

Le nombre d'oxydation n.o. (chiffres romains) d'un élément dans une espèce chimique donnée correspond à : la charge de l'ion obtenu par transfert des électrons de la liaison covalente à l'élément le plus électronégatif.

—> Lors d'une réduction, le nombre d'oxydation diminue.

—> Lors d'une oxydation, le nombre d'oxydation augmente.

Compléter les exemples.



Avec E° le potentiel standard du couple Ox/Red :

$$E^\circ(Na^+/Na) = -2.71V$$

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$$

$$E^\circ(Br_2/Br^-) = 1.06V$$

$$F = eN_A = 96500 \text{ Cmol}^{-1} \quad \text{Cte de Faraday}$$

C'est la charge transférée par mole.

$$\Delta_{1/2}G^\circ(Na^+/Na) = +523 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{1/2}G^\circ(Cu^{2+}/Cu) = -65.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{1/2}G^\circ(Br_2/Br^-) = -205 \text{ kJ/mol}$$

Exercice d'application : Détermination du potentiel standard $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

Données

$$E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,520 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,159 \text{ V}$$

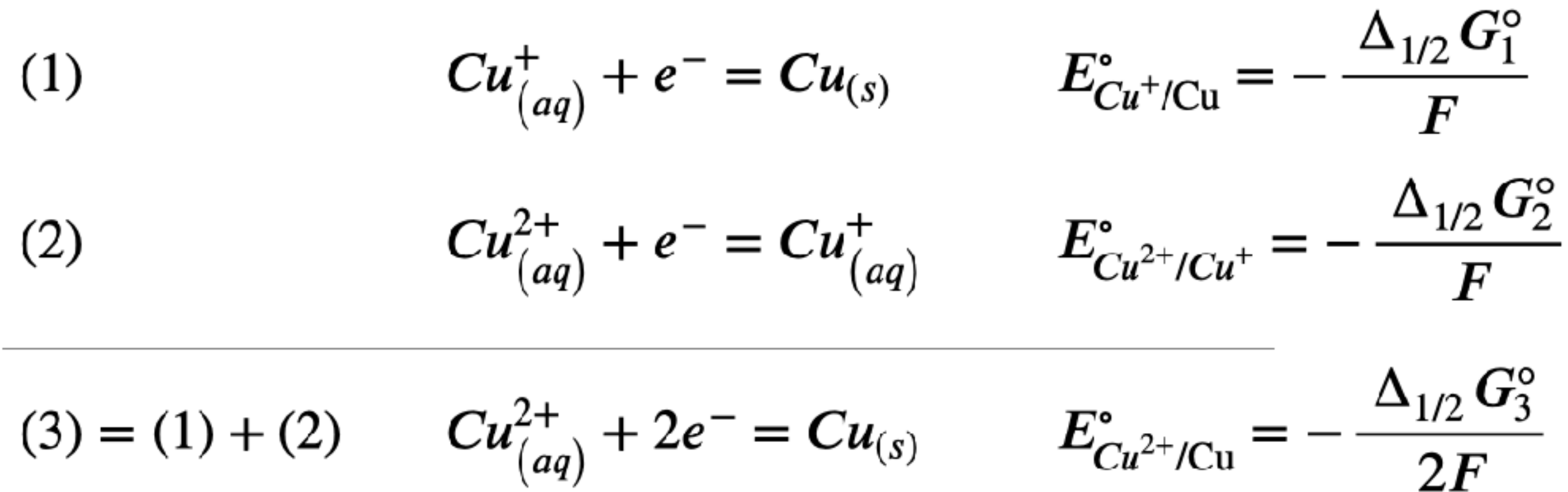
et

$$n.o.(\text{Cu}) = 0$$

$$n.o.(\text{Cu}^+) = + I$$

$$n.o.(\text{Cu}^{2+}) = + II$$

Demi-équations d'échange :

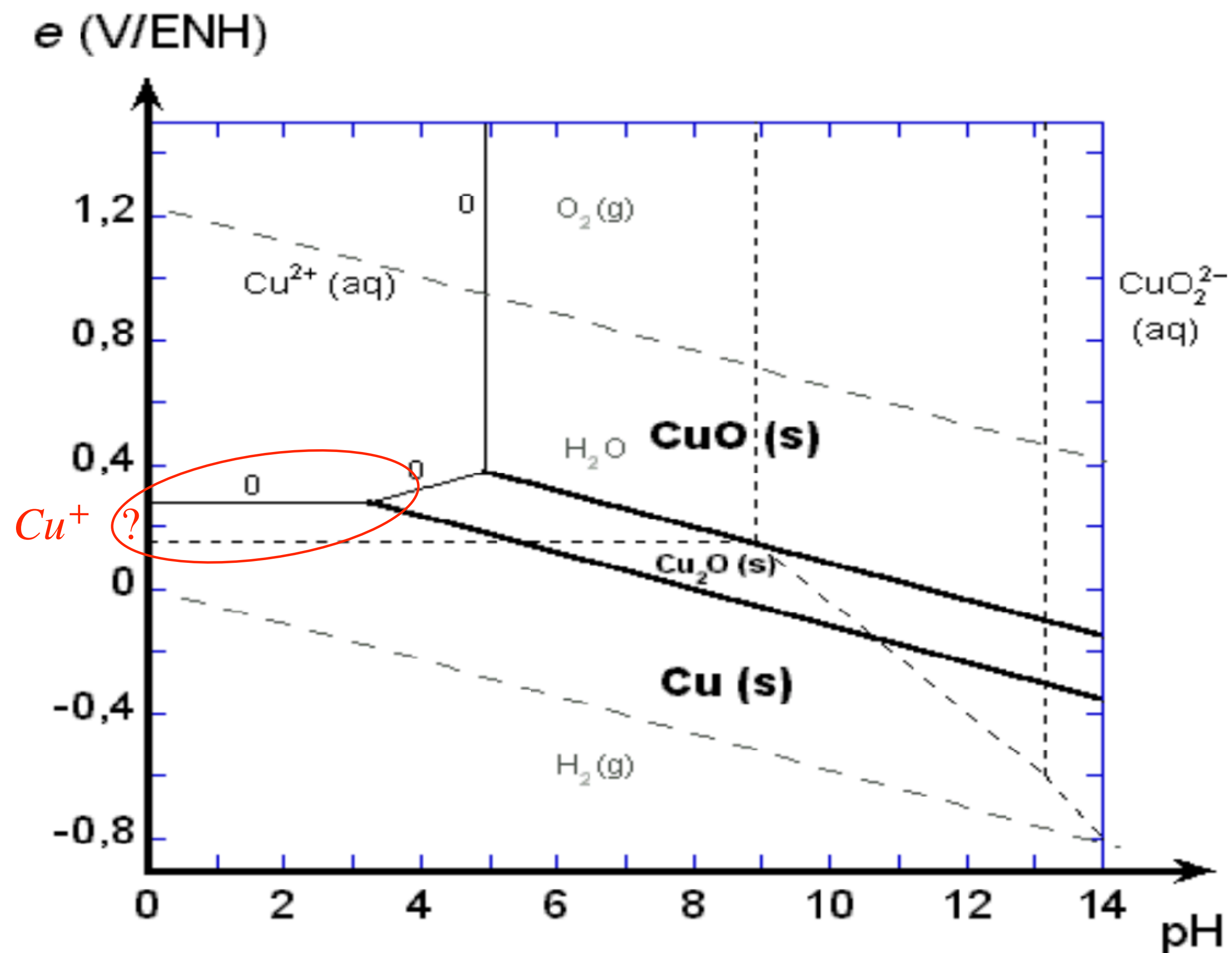


$$\Delta_{1/2} G_3^\circ = \Delta_{1/2} G_1^\circ + \Delta_{1/2} G_2^\circ$$

$$-2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = -FE_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ - FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = \frac{E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ + E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ}{2}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$$



2 - Potentiel de Nernst

On admet la généralisation de la relation potentiel standard et enthalpie libre hors de l'état standard, soit : $\Delta_{1/2}G = -nFE$

Démo :

La loi de Nernst s'en déduit :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Qui devient pour $T = 298 \text{ K}$:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0.06}{n} \text{Log}_{10} \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Généralisation : soit une demi-réaction impliquant réactif et produit



Calculer E :

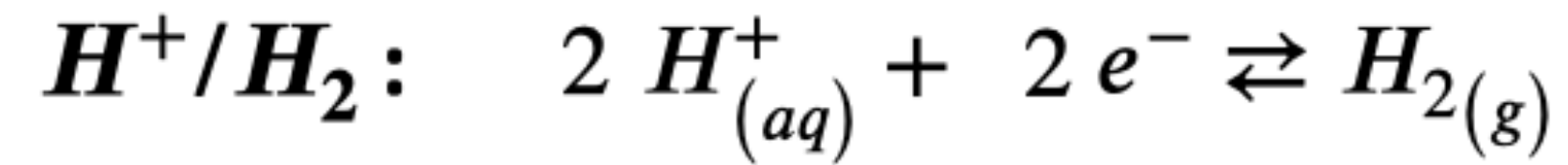
Etude des couples de l'eau :

On se place sous une atmosphère

$$\rightarrow P_{O_2} = P_{H_2} = P^\circ$$

$$E_{H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ V.}$$

(Origine des potentiels sur électrode de platine)

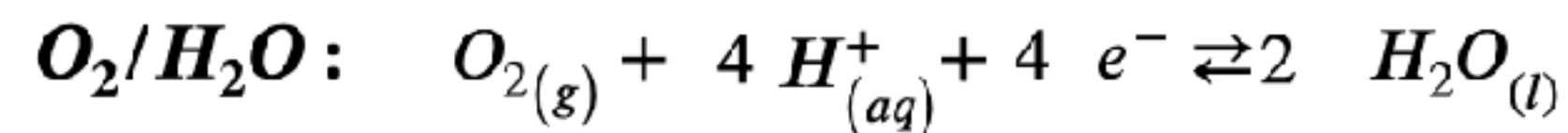


$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{([H^+]/c^\circ)^2}{P_{H_2}/P^\circ} \right)$$

$$= 0 - \frac{0,06}{2} 2 \left(-\log [H^+] \right)$$

$$= -0,06 \text{ pH}$$

$$E_{O_2/H_2O}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$$



$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}/P^{\circ} ([H^{+}]/c^{\circ})^4}{a_{H_2O}^2} \right)$$

$$= 1,23 + \frac{0,06}{4} \log([H^{+}]^4)$$

$$= 1,23 - \frac{0,06}{4} 4 (-\log[H^{+}])$$

$$= 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

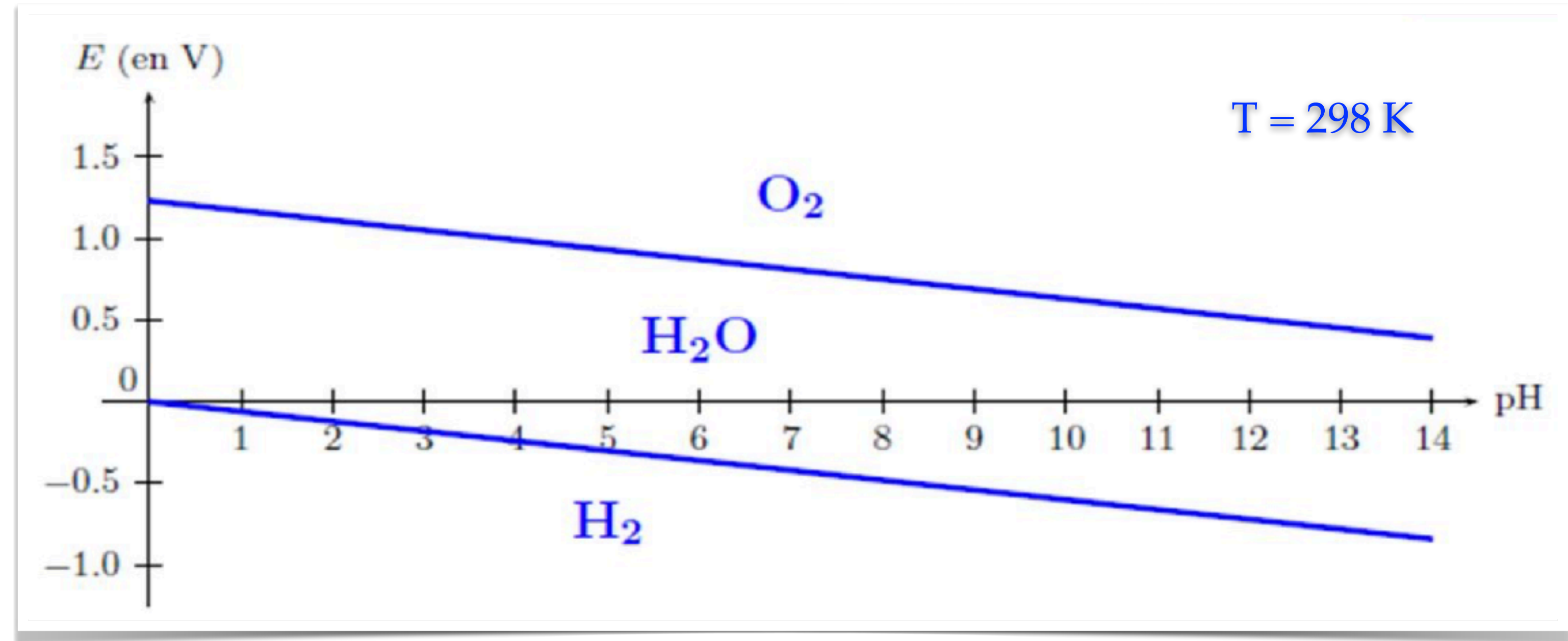
(avec $P_{O_2} \approx P^{\circ} = 1 \text{ bar}$ et
 $c^{\circ} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Diagramme Potentiel-pH de l'eau :

Diagramme Potentiel-pH de l'eau :

On suppose les pressions partielles en O_2 et H_2 à l'équilibre avec l'atmosphère :

$P_{O_2} = P_{H_2} = P^\circ$ ainsi que $T = 298K$



La demi-équation n'a pas de sens physique car les électrons ne peuvent pas exister seuls en solution ou dans un gaz non ionisé. Ainsi, il existe 2 façons de maintenir le milieu neutre :

Réaction en volume :

Les électrons libérés par un réducteur sont directement captés par un oxydant lors d'une **réaction d'oxydoréduction**. Celle-ci implique à minima 2 couples Ox/Red.

Réaction en surface :

Les électrons sont libérés ou adsorbés à la surface d'une électrode liée à un circuit électrique [**piles, électrolyseurs, accumulateurs**].

II - Réaction d'oxydoréduction

1 - Equation bilan

On considère 2 couples Ox / Red :



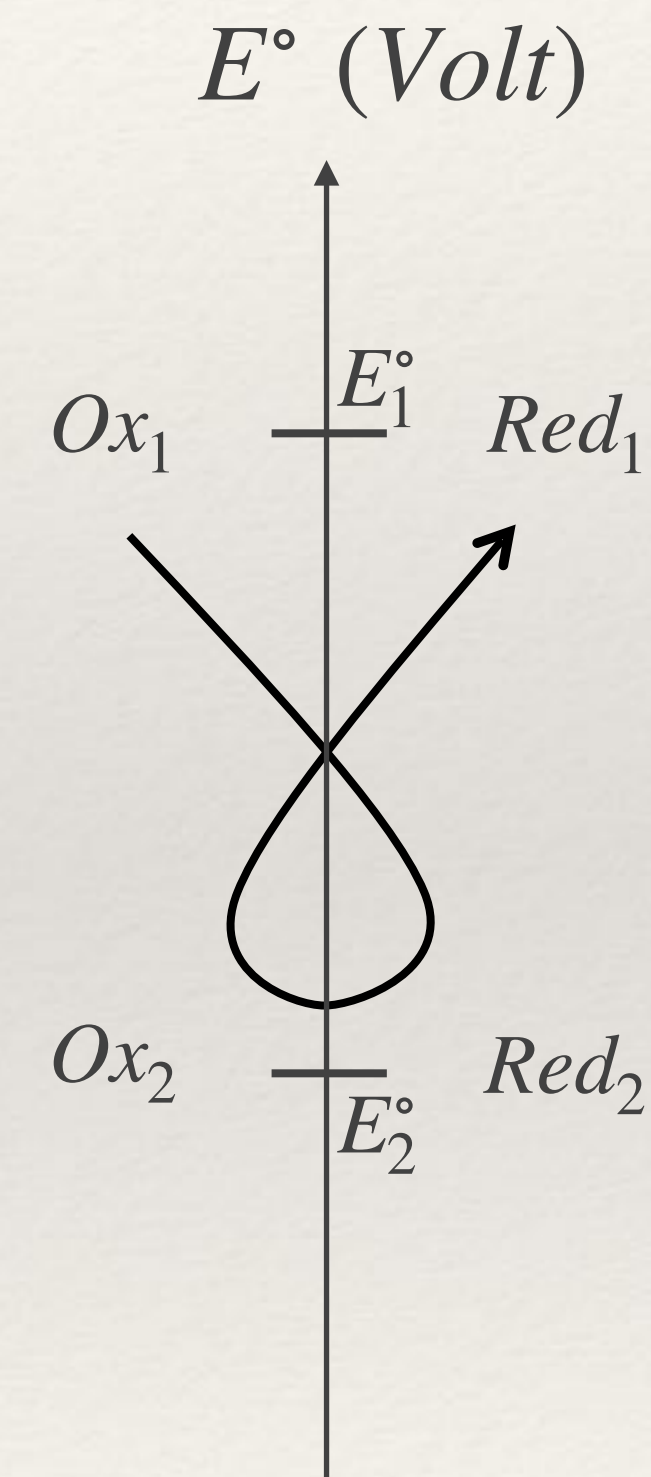
$$E_1^\circ > E_2^\circ$$

Nous allons montrer que le second principe impose spontanément la réduction du couple au potentiel le plus élevé et l'oxydation du couple au potentiel le moins élevé. Soit (3) = (1) - (2)



Dans les conditions standards la réaction se fait bien dans le sens (1) - (2)

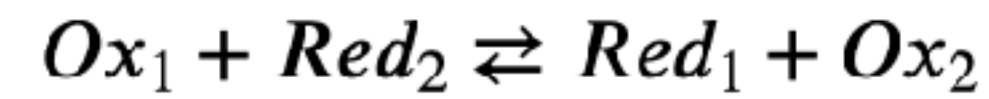
2 - Bilan d'enthalpie libre



2 - Bilan d'enthalpie libre

Propriété

Par linéarité, l'enthalpie libre de réaction s'exprime à l'aide de la différence de potentiel de Nernst des deux couples $\Delta E = E_1 - E_2$:



$$\Delta_r G = -nF \Delta E$$

Démonstration

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_{1/2} G_1 - \Delta_{1/2} G_2 \\ &= -nFE_1 - (-nFE_2) \\ &= -nF(E_1 - E_2) \\ &= -nF \Delta E \\ &= -nF \left[E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox_1} a_{Red_2}}{a_{Red_1} a_{Ox_2}} \right) \right]\end{aligned}$$

3 - Constante de réaction

On retrouve dans les conditions standard :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) = -nF(E_1^\circ - E_2^\circ)$$

Soit

$$K^\circ = e^{\left(\frac{nF}{RT}[E_1^\circ - E_2^\circ]\right)}$$

Notons que **n** n'apparaissant plus dans l'équation bilan, il faut le retrouver en équilibrant les 2 demi-réactions.

4 - Prédiction du sens de réaction

Soit la réaction : $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$

Dans le cas général seul $\Delta G < 0$ permet de conclure quant au sens de la réaction.

En pratique la prédiction du sens d'évolution du système réactionnel se fait à l'aide de ΔE (plutôt que K° et Q_R).

$$\text{Or : } \Delta_r G = -nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{Ox_2} a_{Red_1}}{a_{Ox_1} a_{Red_2}} \right)$$

L'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique d'un système en évolution isobare et isotherme : $dG = \Delta_r G d\xi \leq 0 \iff \Delta E \geq 0$

Le sens de réaction s'en déduit :

- Evolution dans le sens direct : $d\xi > 0$ si $\Delta E > 0$ soit $E_1 > E_2$
- Evolution dans le sens indirect : $d\xi < 0$ si $\Delta E < 0$ soit $E_1 < E_2$

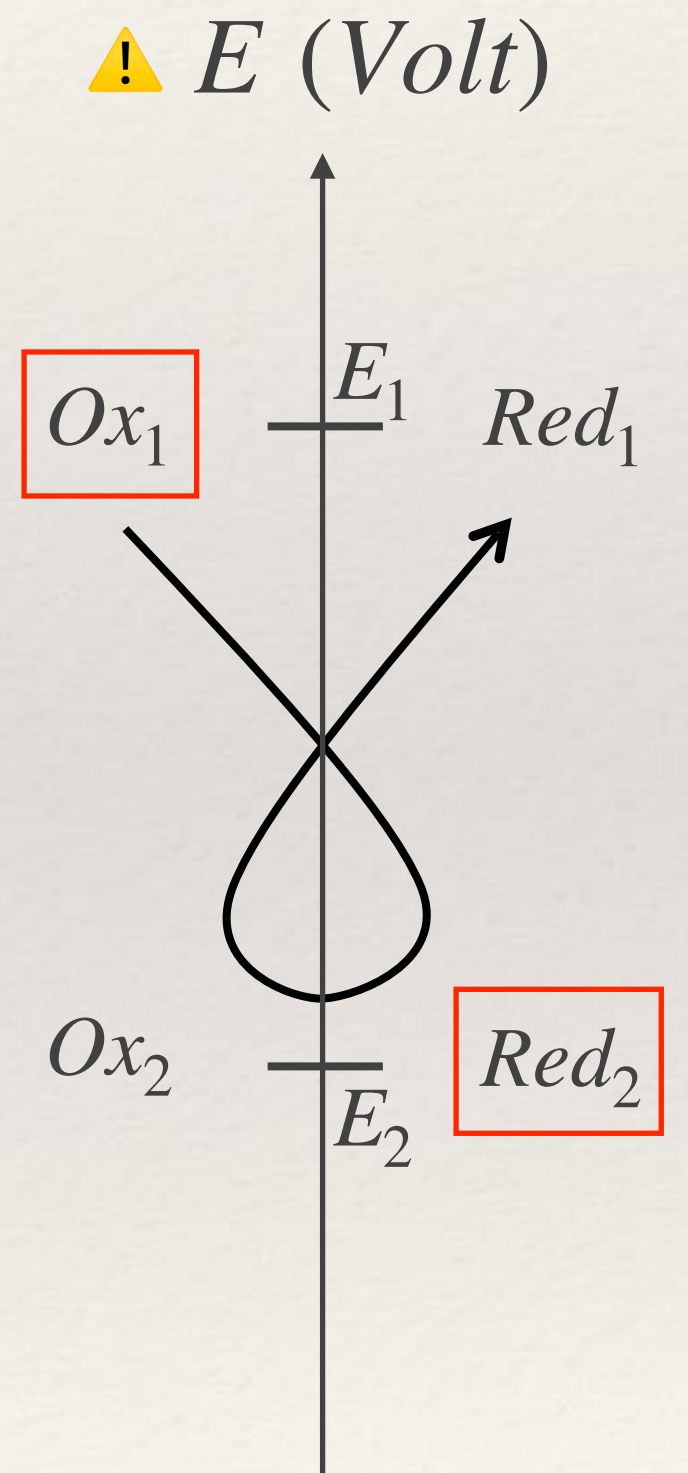
Dans tous les cas la forme oxydée (oxydant) du couple de potentiel de Nernst le plus élevé (**oxydant le plus fort**) réagit avec la forme réduite (réducteur) du couple de potentiel de Nernst le plus faible (**réducteur le plus fort**).

D'où la **règle du γ** (ci-contre) avec sur l'axe le potentiel exact ⚠ (c-à-d pour P, T et concentration données).

Toutefois les activités influençant peu les potentiels standards, on déterminera le sens probable d'une réaction sur la base de ses potentiels standards. Ainsi on utilisera toujours l'axe avec les potentiels standards ⚠.

Exemple pour $n = 1$ (1 e^- échangé) : Pour avoir : $K^\circ = 10^4 \iff E_1^\circ - E_2^\circ = 0.24V$ suffit

Inversement : $0.06 \text{Log} \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$ n'évolue que de 0.06V par ODG sur la concentration

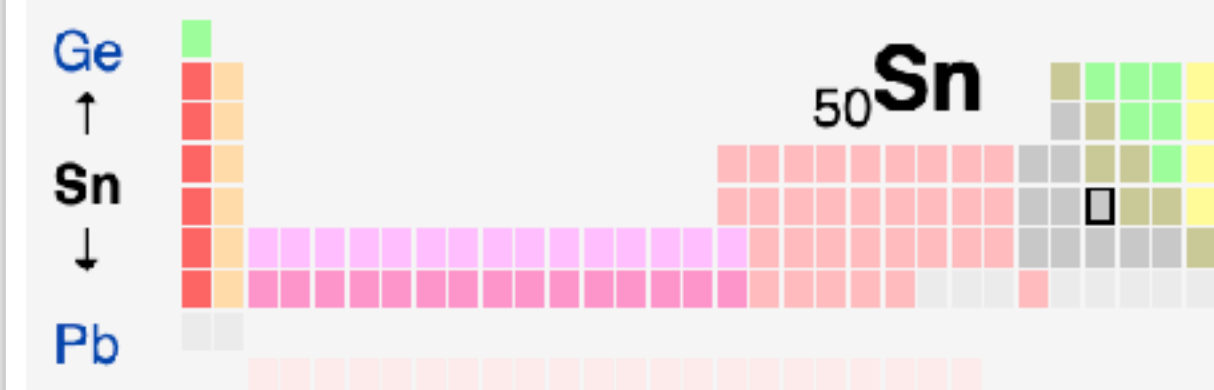


Étain

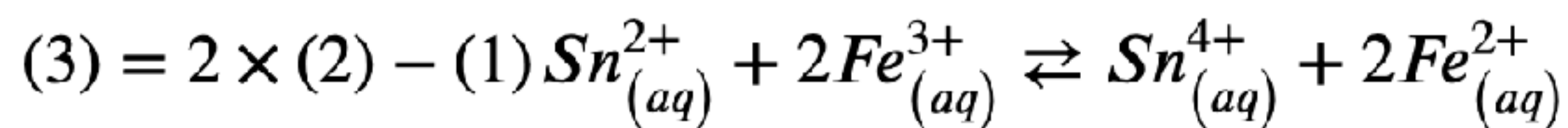
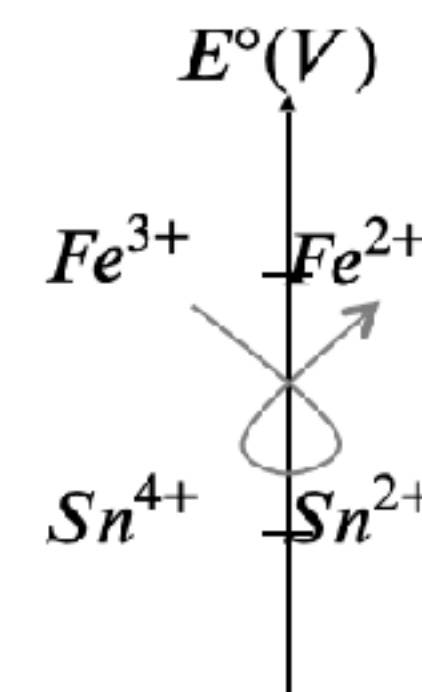
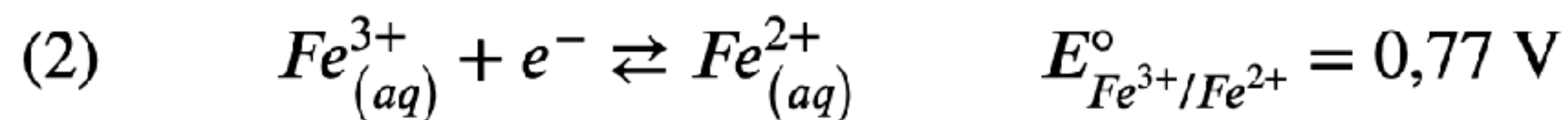
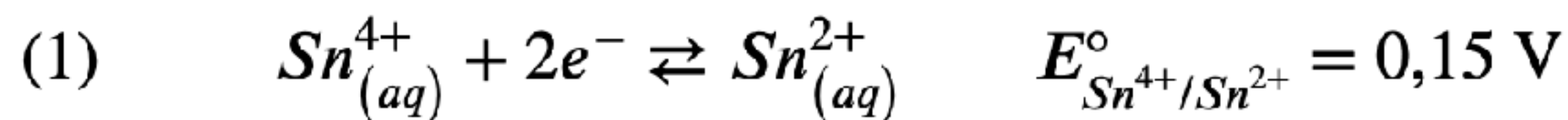


Feuille d'étain pur à 99,9 % (0,1x100 mm)

Indium ← Étain → Antimoine



Calcul de la constante d'équilibre de la réaction des ions stanneux Sn^{2+} ($n.o. = +II$) sur les ions ferriques Fe^{3+} ($n.o. = +III$) :



$$\begin{aligned} \Delta_r G_3^{\circ} &= 2 \Delta_{1/2} G_2^{\circ} - \Delta_{1/2} G_1^{\circ} = 2 \left(-FE_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} \right) - \left(-2FE_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} \right) \\ &= -2F \left(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} \right) \\ &= -RT \ln(K^{\circ}) \end{aligned}$$

$$\text{D'où} \quad K^{\circ} = e^{\frac{2F}{RT} \left(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} \right)} = 10^{21}$$

La réaction est quantitative.

III - Conversions de puissance électrochimique & Applications

1 - Travail maximum récupérable

On considère une réaction réversible : $dG = VdP - SdT + \delta W_u$ avec δW_u le travail utile reçu par le système thermodynamique.

On aura ainsi $\delta W_R = -\delta W_u$ le travail élémentaire Récupéré par la « machine » ou « l'opérateur ». [cf 1ère année machines thermiques]

Dans un réacteur à T et P fixées on obtient $dG = -\delta W_R$ soit $W_R = -\Delta G$ le travail maximum récupérable.

Lors d'une réaction, un avancement élémentaire $d\xi$ amènera : $\delta W_u < \Delta_r G d\xi = -nF\Delta E d\xi$ soit $\delta W_R = nF\Delta E d\xi$

Conséquences :

- Si la réaction a lieu dans son sens spontané (ex : Piles) on a bien $W_R > 0$ car $\Delta G < 0$.
- Si on impose le sens inverse $\Delta G > 0$ (ex : charger un accumulateur) on aura bien cédé du travail $W_R < 0$ pour stocker l'énergie.

2 - Etude de la pile

On étudie le système ou « cellule galvanique » symbolisé par le schéma conventionnel d'une pile : $\ominus \boxed{Red_2 | Ox_2 || Ox_1 | Red_1} \oplus$

- A gauche : $Red_2 \rightarrow Ox_2 + ne^-$ l'oxydation émet les $e^- \Rightarrow$ borne négative

+ A droite : $Ox_1 + ne^- \rightarrow Red_1$ la réduction capte les $e^- \Rightarrow$ borne positive

$1/2$ Pile E_2°

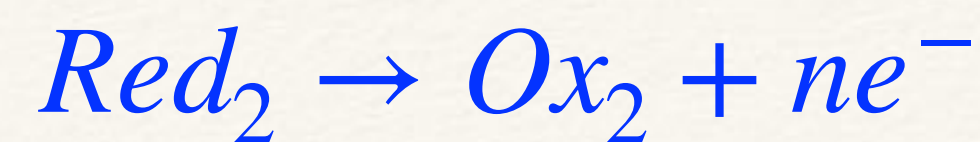
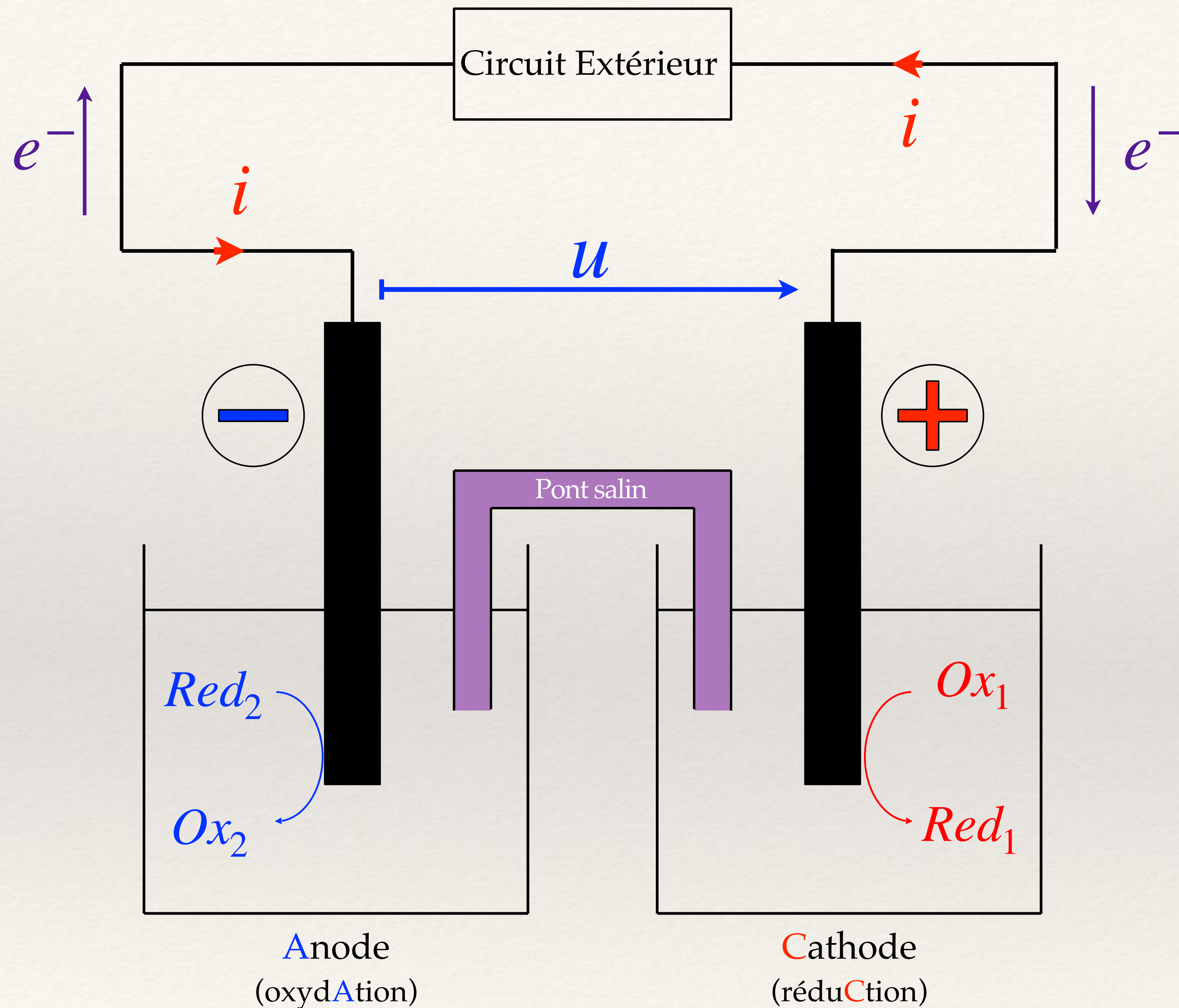
$1/2$ Pile E_1°

Soit l'équation bilan : $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$ sens spontané de réaction car $E_1 > E_2$. On pose $e \equiv E_1 - E_2$ la f.e.m maximale.

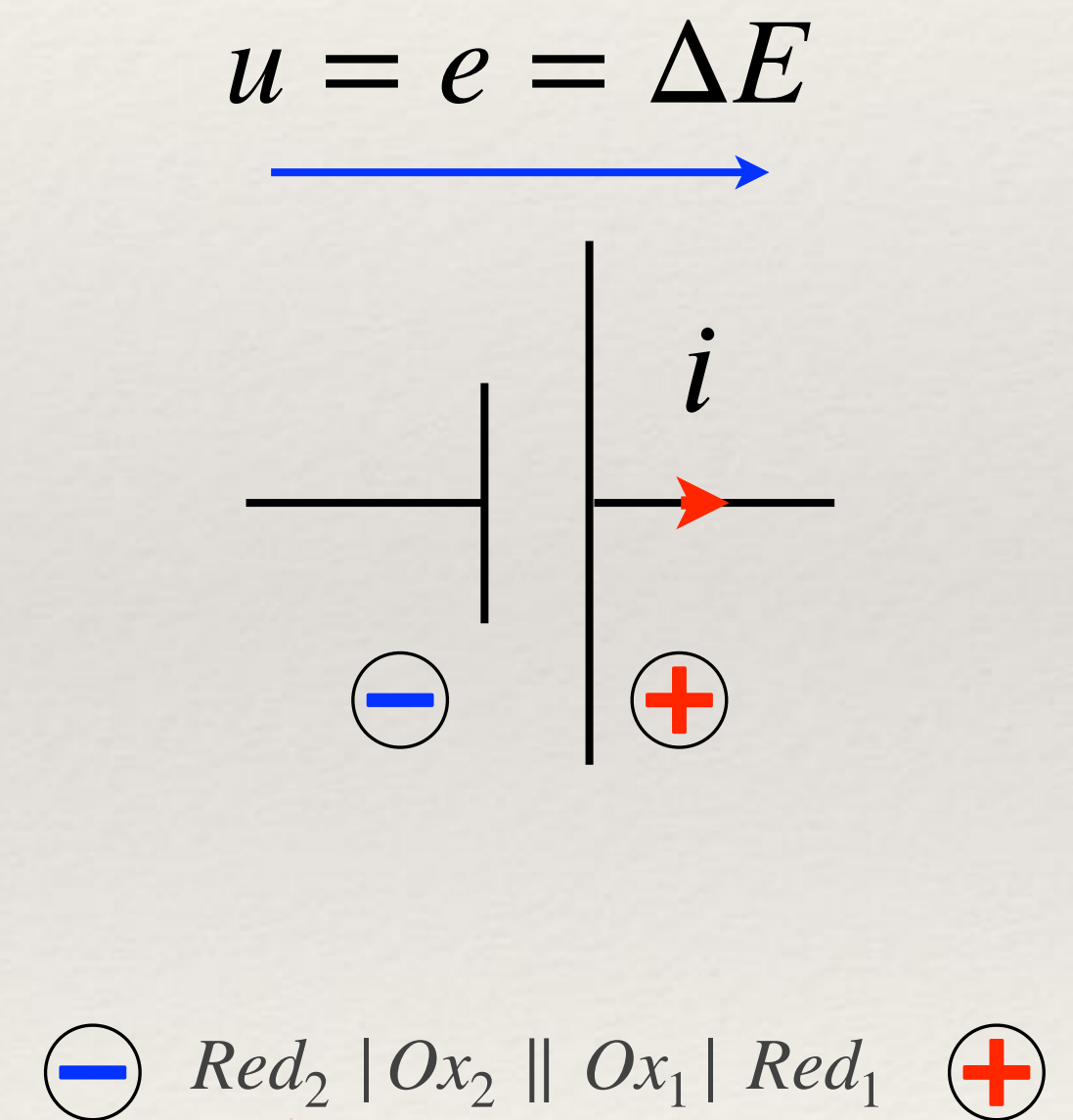
On en déduit le travail fourni par la pile : $\delta W_R = -\Delta_r G d\xi = +nF(E_1 - E_2)d\xi$ donc $\delta W_R = +edq = ei dt$

La pile se comporte bien comme un générateur de puissance électrique $P = ei$ en convention générateur C.G.

La Pile ou Cellule galvanique



Situation idéale



A l'origine la « Pile » de Volta est un empilement de disques de cuivre et de zinc séparés par un papier-carton ou un tissu imprégné d'eau salée

Principe de fonctionnement



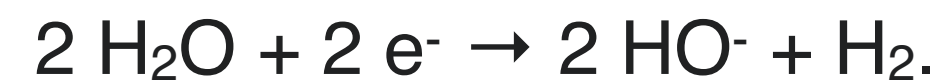
WIKIPÉDIA
L'encyclopédie libre

Au niveau atomique, l'**oxydation d'un atome de zinc**, selon la réaction :



produit deux électrons qui vont transiter dans le circuit électrique, pour atteindre le disque de cuivre.

Les électrons vont alors rencontrer deux molécules d'eau de la **solution salée**, que l'on nomme **l'électrolyte** et une autre **réaction de réduction** va se produire, selon la réaction :



On constate ainsi que **le disque de zinc est petit à petit consommé et qu'il y a production de dihydrogène.**

L'empilage des plaques circulaires de zinc constitue le pôle négatif et celui de cuivre le pôle positif. La **mise en série des couches permet d'obtenir une tension électrique plus élevée**, proportionnelle au nombre de couches et donc de libérer une énergie électrique plus importante



3 - Calcul de la f.e.m e

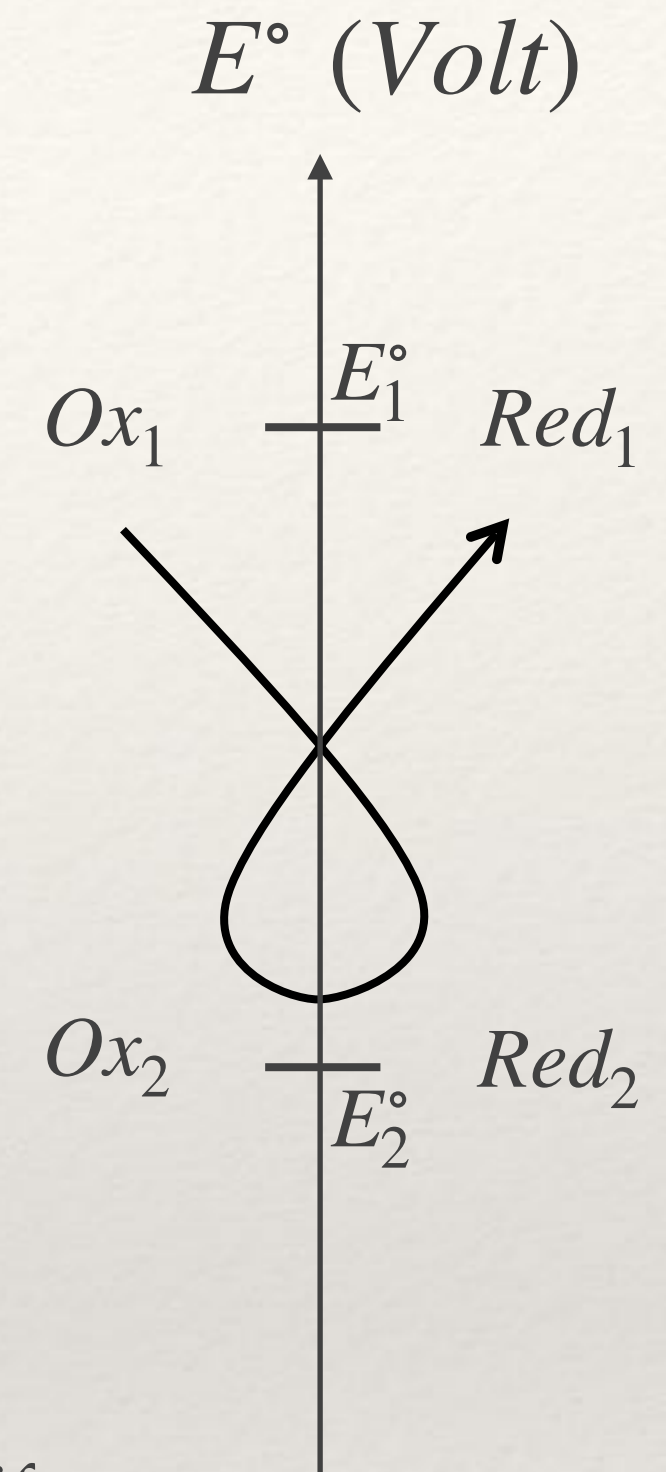
La f.e.m s'obtient par la formule $e = E_1 - E_2$ mais les potentiels exacts doivent être calculés à l'aide de la loi de Nernst.

Soit la réaction : $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$ On reprend les loi de Nernst des 2 demi-réactions [avec échange de $n e^-$].

$$\text{On a : } E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_1/Red_1}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right) \quad \text{et} \quad E_{Ox_2/Red_2} = E_{Ox_2/Red_2}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right)$$

$$\text{Soit } e \equiv E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2} = E_{Ox_1/Red_1}^\circ - E_{Ox_2/Red_2}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox_1} a_{Red_2}}{a_{Red_1} a_{Ox_2}} \right)$$

Tension de la pile : Il faut tenir compte de la résistance interne qui induit une chute de tension. Soit $u = e - ri$



3' - Capacité de la pile

La capacité de la pile est la charge totale qu'elle peut débiter lors de son fonctionnement, c'est à dire avant épuisement des réactifs.

Pour cela on dresse le tableau d'avancement de la réaction d'oxydoréduction et on détermine ξ_{max} .

On a alors simplement : $c = Q_{max} = nF\xi_{max}$

Si I est le courant constant débité par la pile et τ la durée totale de fonctionnement (en heure), on aura aussi : $c = Q_{max} = I\tau$ en Ah.

On chiffre ainsi la capacité en Coulomb (C) ou en Ampère heure (Ah). Rq : 1h=3600s

Enfin, si la réaction est réversible, on peut envisager de recharger le système : on parle alors d'accumulateur [Batterie, Lipo].

Exemple : la pile Daniell (1836).

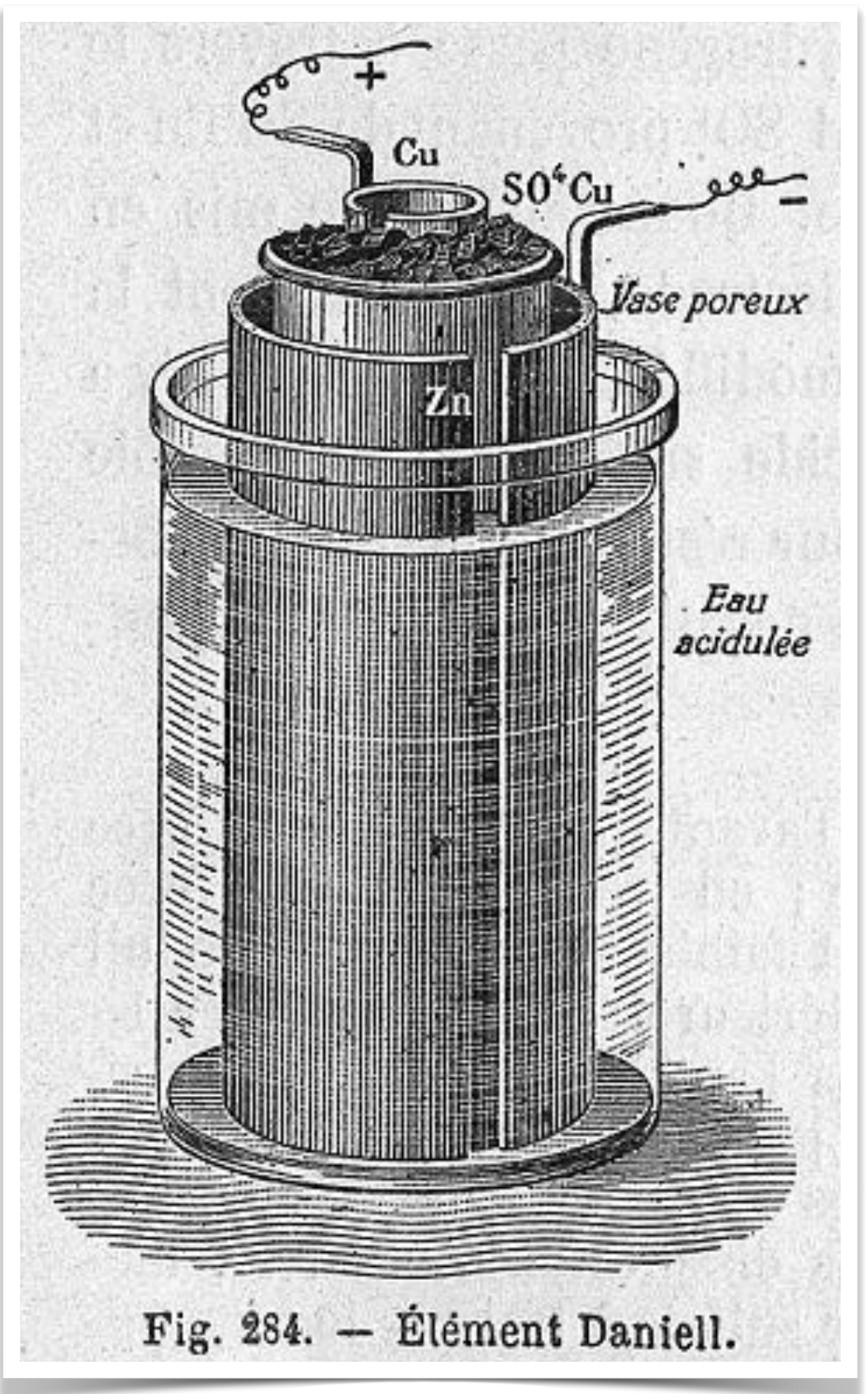
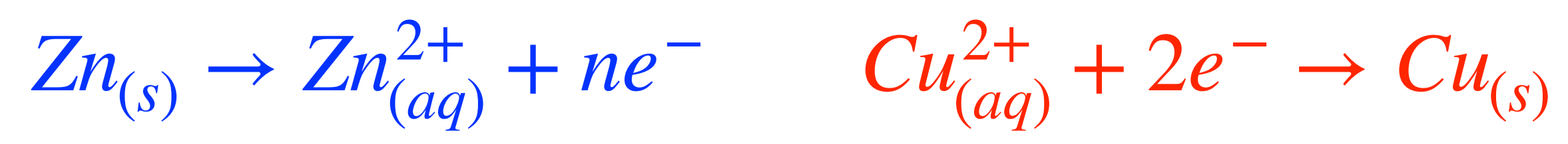
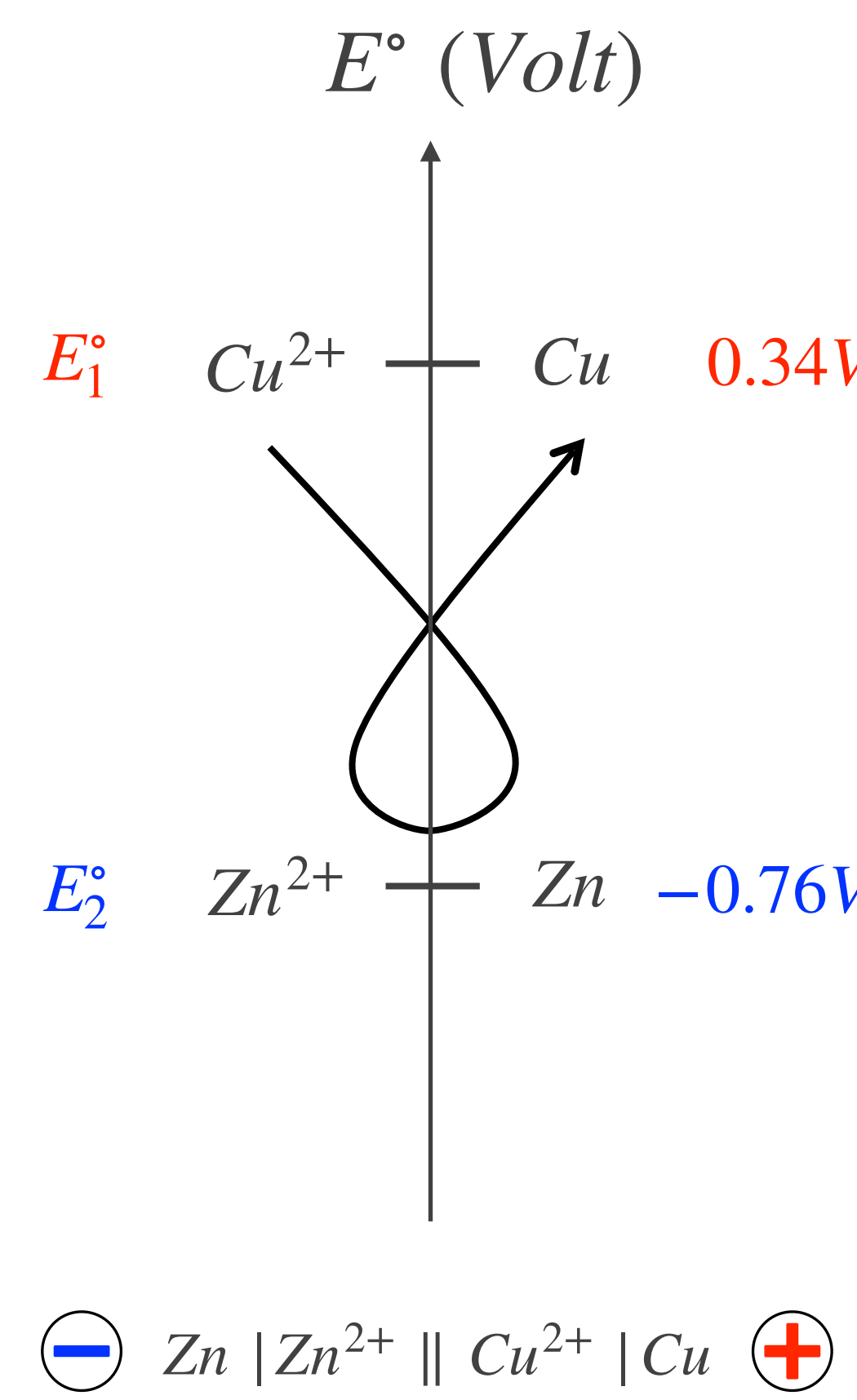
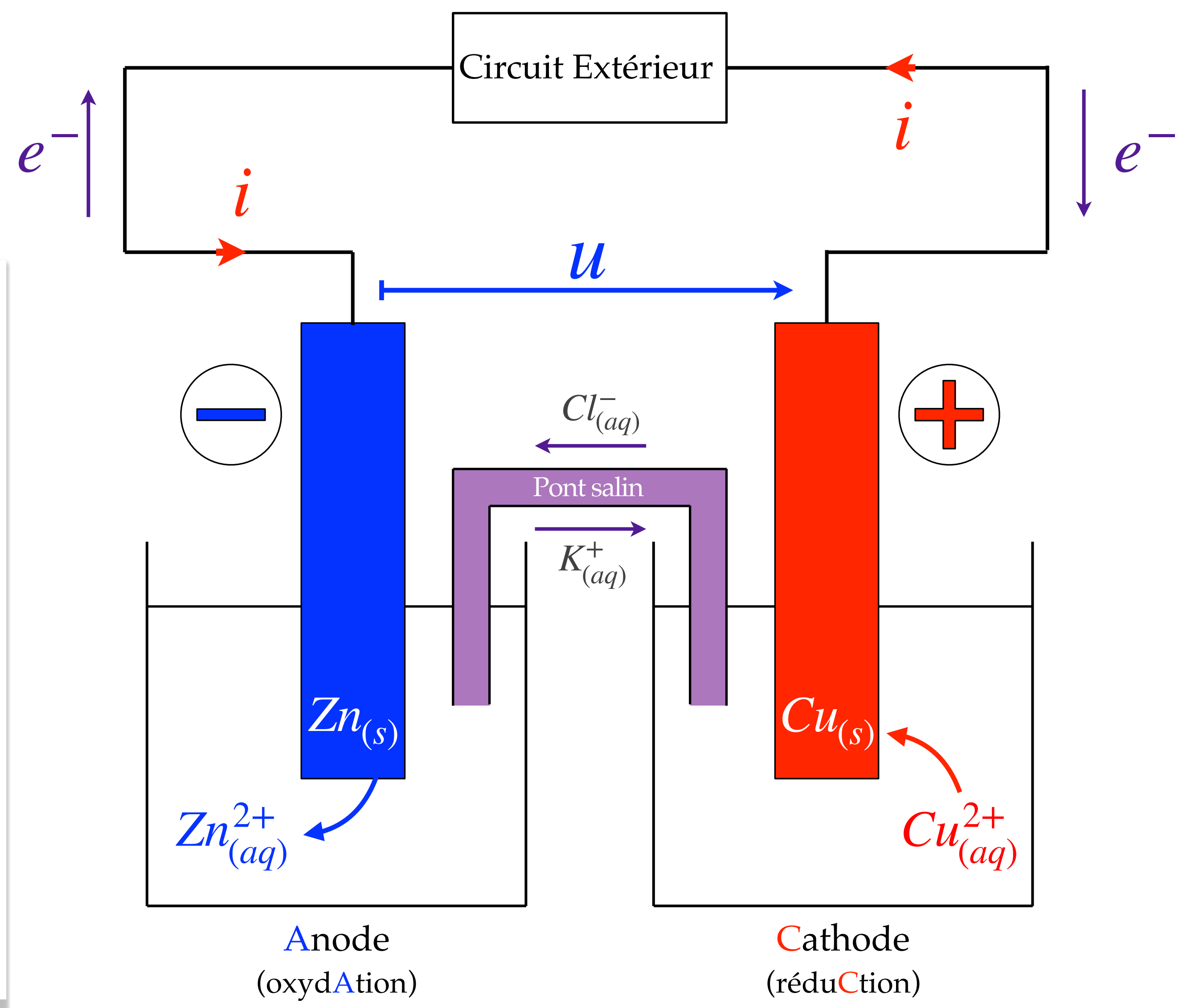
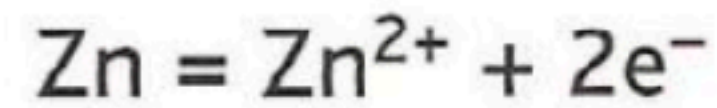


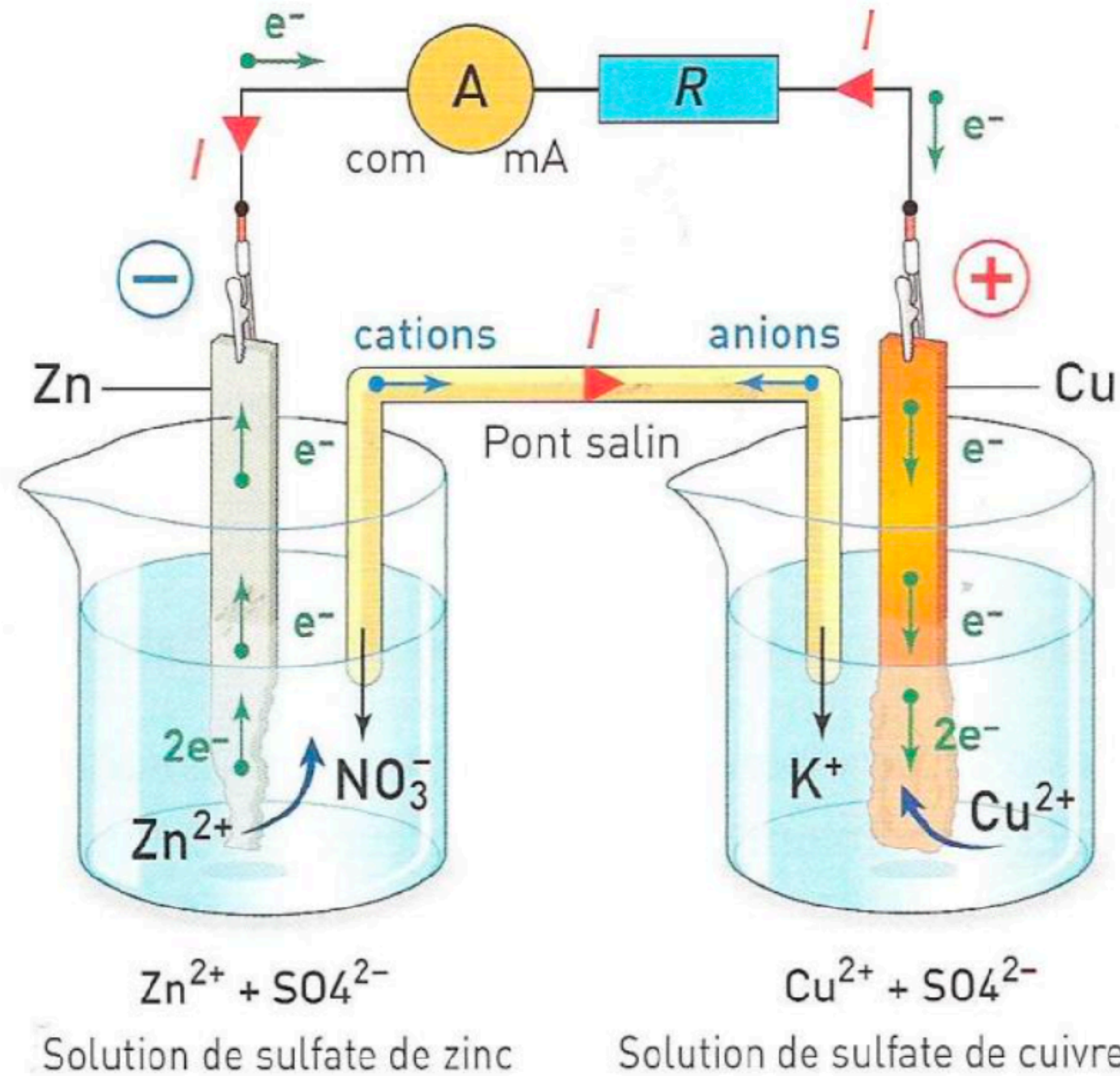
Fig. 284. — Élément Daniell.



Pôle négatif de la pile
(anode : entrée du
courant dans la pile)
Oxydation qui libère
des électrons :

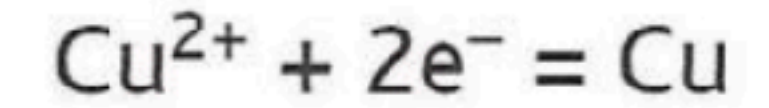


Le métal Zn est oxydé.
Il est consommé et il
se forme des ions Zn^{2+} .



Pôle positif de la pile
(cathode)

Réduction qui capte
les électrons :



Les ions Cu^{2+} sont
réduits. Ils sont
consommés et il se
forme du métal Cu.

Calcul de la force électromotrice à vide ($i = 0 = dq$ d'où $\delta W_{elec} = 0$) pour

$$[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} :$$

$$\begin{aligned} e_{fem} &= V^+ - V^- = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Cu^{2+}]}{c^{\circ}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Zn^{2+}]}{c^{\circ}} \right) \\ &= 0,34 - (-0,76) \\ &= 1,1 \text{ V} \end{aligned}$$

Mise en série de plusieurs générateurs électrochimique (« pile » de générateurs élémentaires) pour obtenir des tensions plus élevées.

Calcul de la capacité de la Pile Daniell :

La batterie Lipo de drone ci-contre affiche une capacité de 1300 mAh :

- a - Il est recommandé de la charger en 1 heure. Quel courant va t-on lui imposer
Rq : On peut la charger 4-5 fois plus vite mais elle s'usera très vite.
- b - On peut espérer voler 5 minutes sans trop forcer. Quel sera alors le courant que va débiter la batterie vers les moteurs ? Commenter.
- c - Les câbles rouge et noir peuvent supporter jusqu'à 60 A en continu. Plus sportif !
Quelle sera alors la durée de vol ? Ou trouve t-on un tel courant au quotidien.



4 - Accumulateur

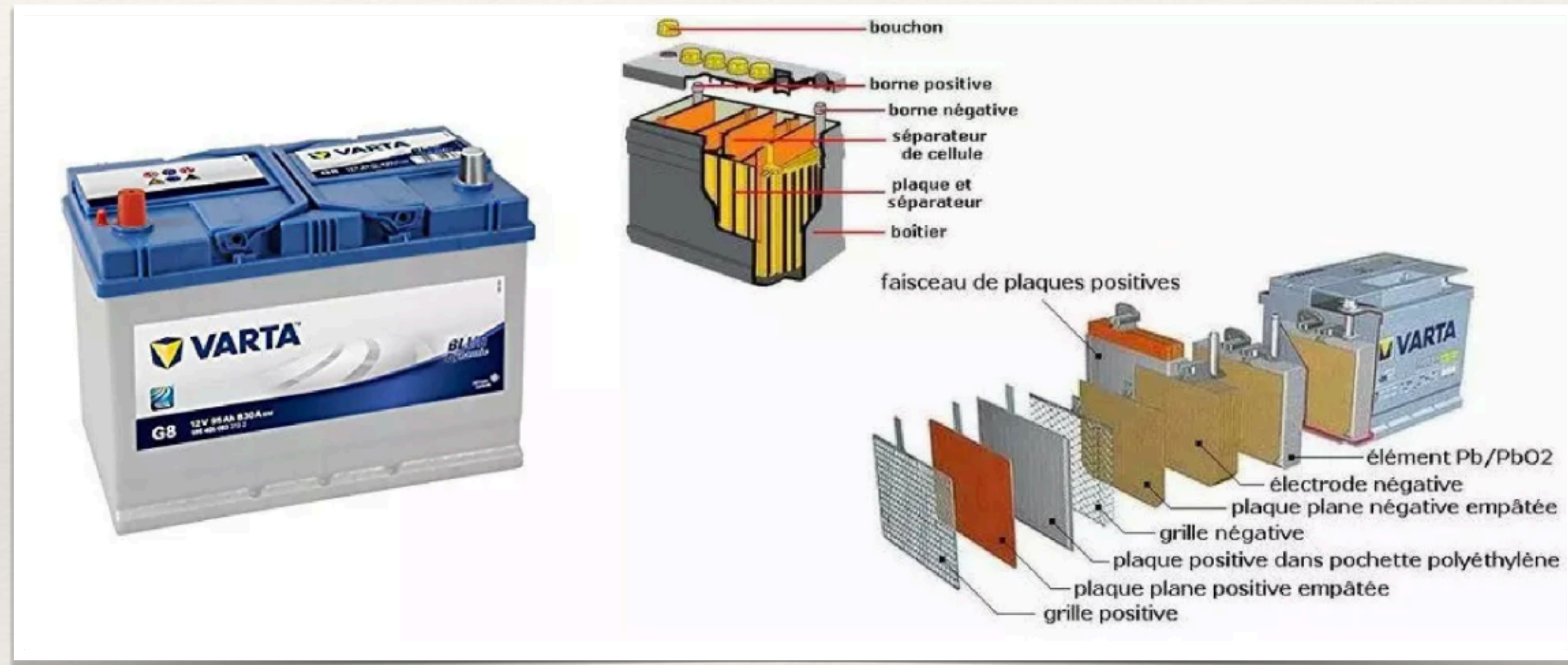
Un accumulateur peut être présenté comme une pile rechargeable :

- **Pile :** Dans le sens spontanée de réaction il fournit de la puissance électrique tant que la réaction peut se poursuivre.
- **Electrolyseur :** On peut lui imposer le sens inverse de réaction pour le recharger à l'aide du travail fourni par une alimentation électrique extérieure.

L'accumulateur au plomb-acide :

Malgré sa très grande toxicité, il est le seul actuellement, capable de fournir un courant de grande intensité permettant le démarrage des moteurs thermiques qui équipent nos véhicules automobiles. [Jusqu'à 6000 A en court circuit !!!]

L'électricité est produite par réaction chimique entre deux plaques au plomb, une positive et une négative, plongées dans un solution d'eau et d'acide sulfurique.



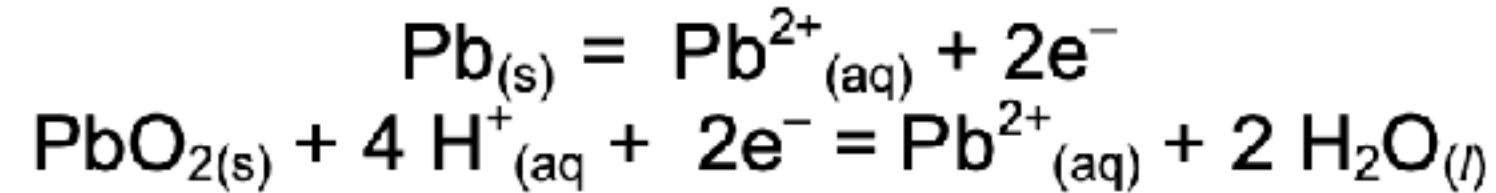
Les modèles de batterie qui équipent nos voitures, permettent le stockage de l'électricité nécessaire au démarrage du moteur et au fonctionnement des équipements électriques. Elles sont constituées de plusieurs accumulateurs au plomb-acide, six, exactement, pour les modèles les plus courants en 12 Volts, soit 6 de 2 Volts, approximativement, chacun.

Lors du démarrage, la batterie joue le rôle de générateur :

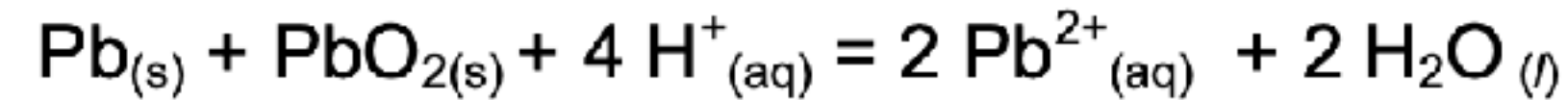
Les deux demi équations sont :

Couple $(\text{Pb}^{2+}_{(aq)} / \text{Pb}_{(s)})$

Couple $(\text{PbO}_{2(s)} / \text{Pb}^{2+}_{(aq)})$



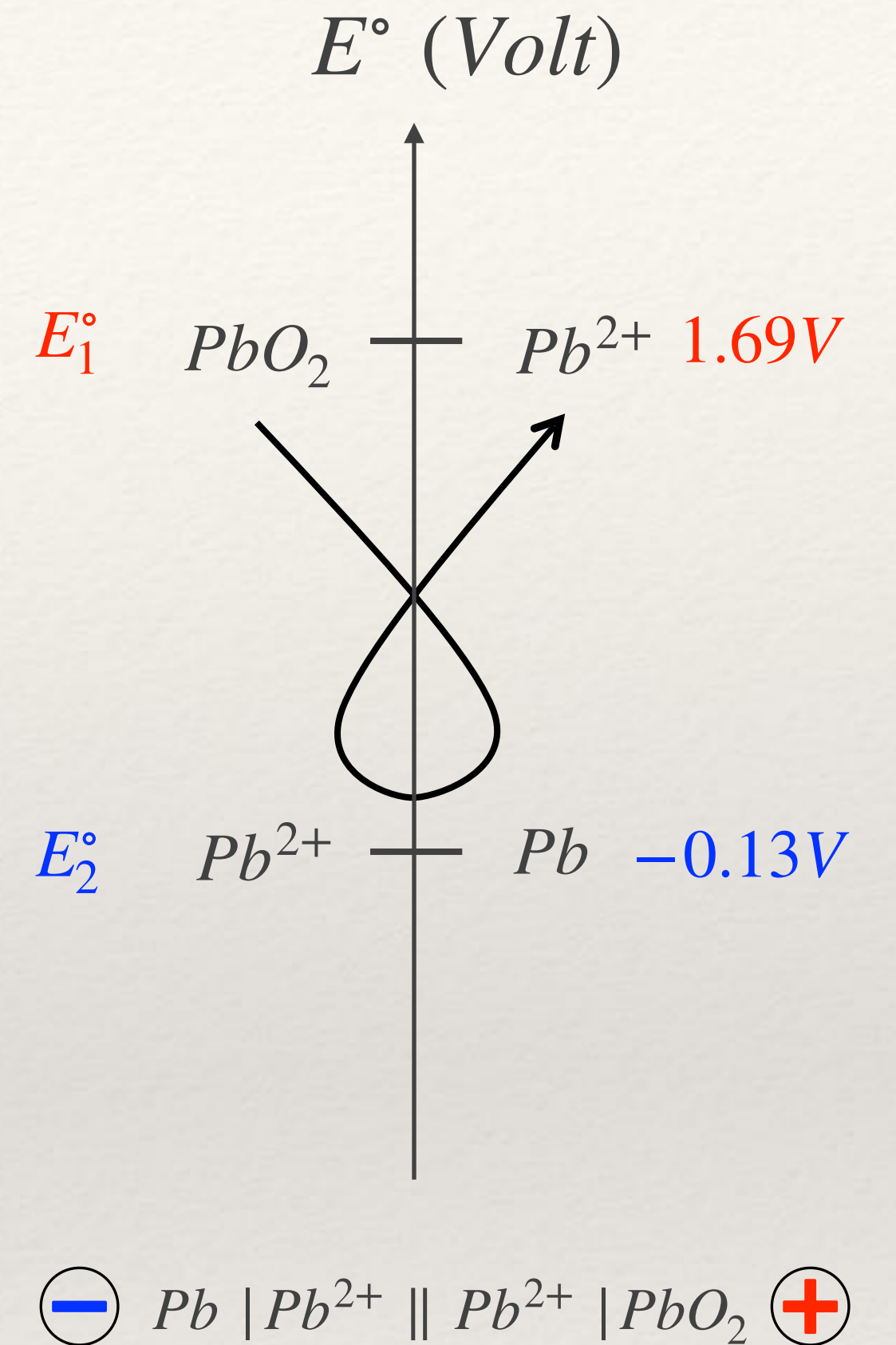
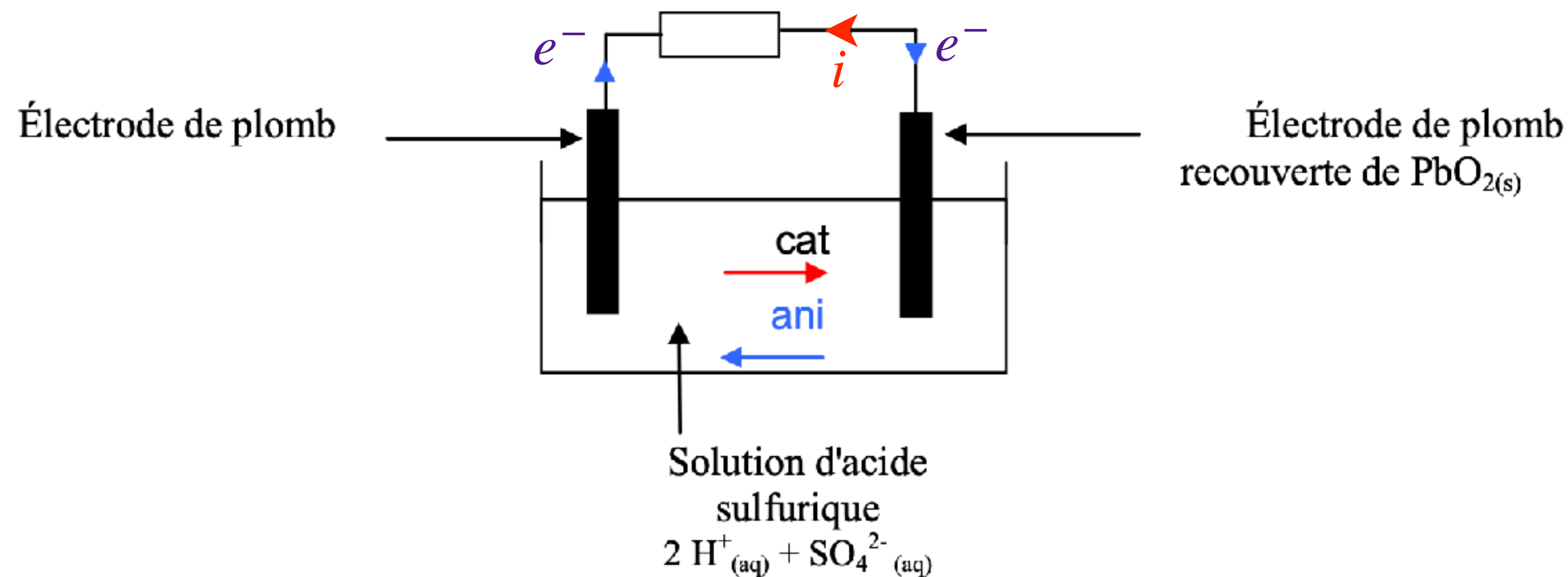
On a donc :



Les électrons circulent dans les parties métalliques du circuit. Les ions circulent dans la solution.

Les électrons et les anions sulfate $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ circulent dans le sens opposé du courant I.

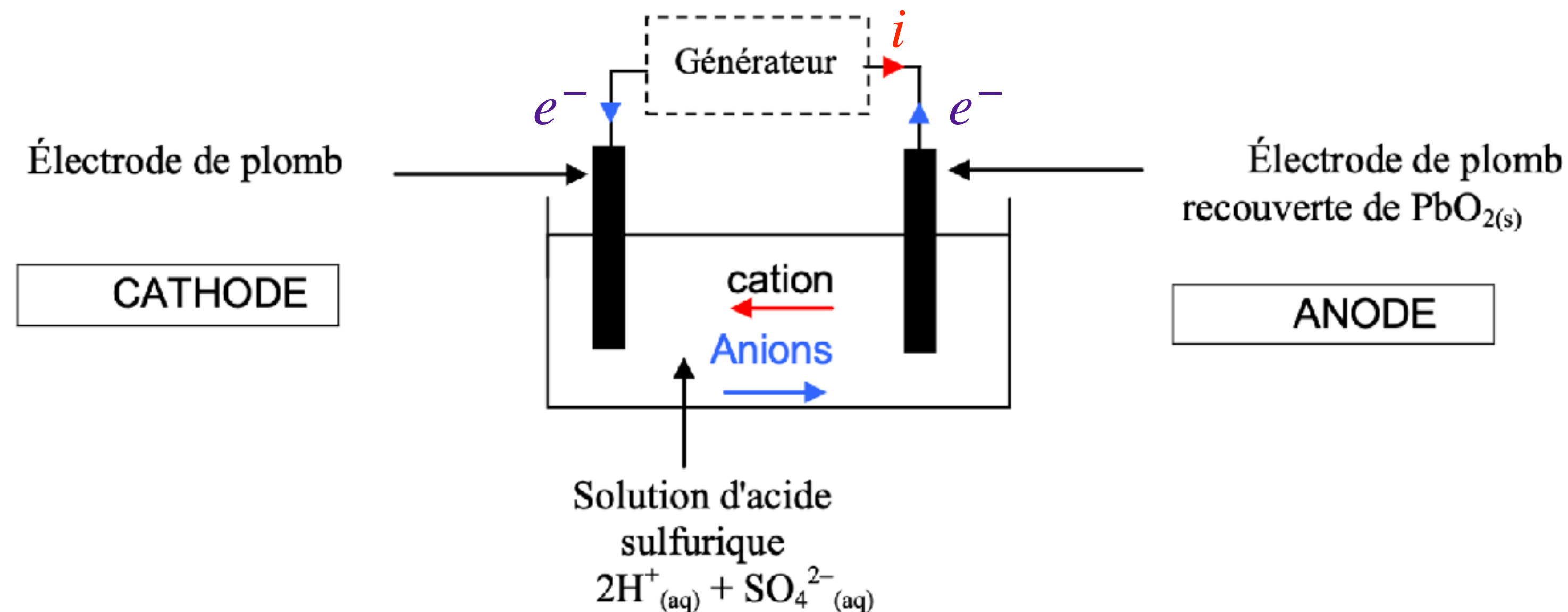
Les cations H^+ et $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ circulent dans le sens du courant.



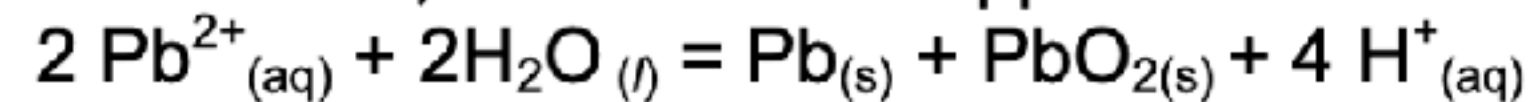
Lors de la charge de la batterie :

L'apport d'énergie électrique force le système chimique à évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution précédente. La batterie joue le rôle de récepteur et convertit de l'énergie électrique en énergie chimique.

Le sens de circulation du courant électrique est **opposé** à celui indiqué lors du fonctionnement en pile.

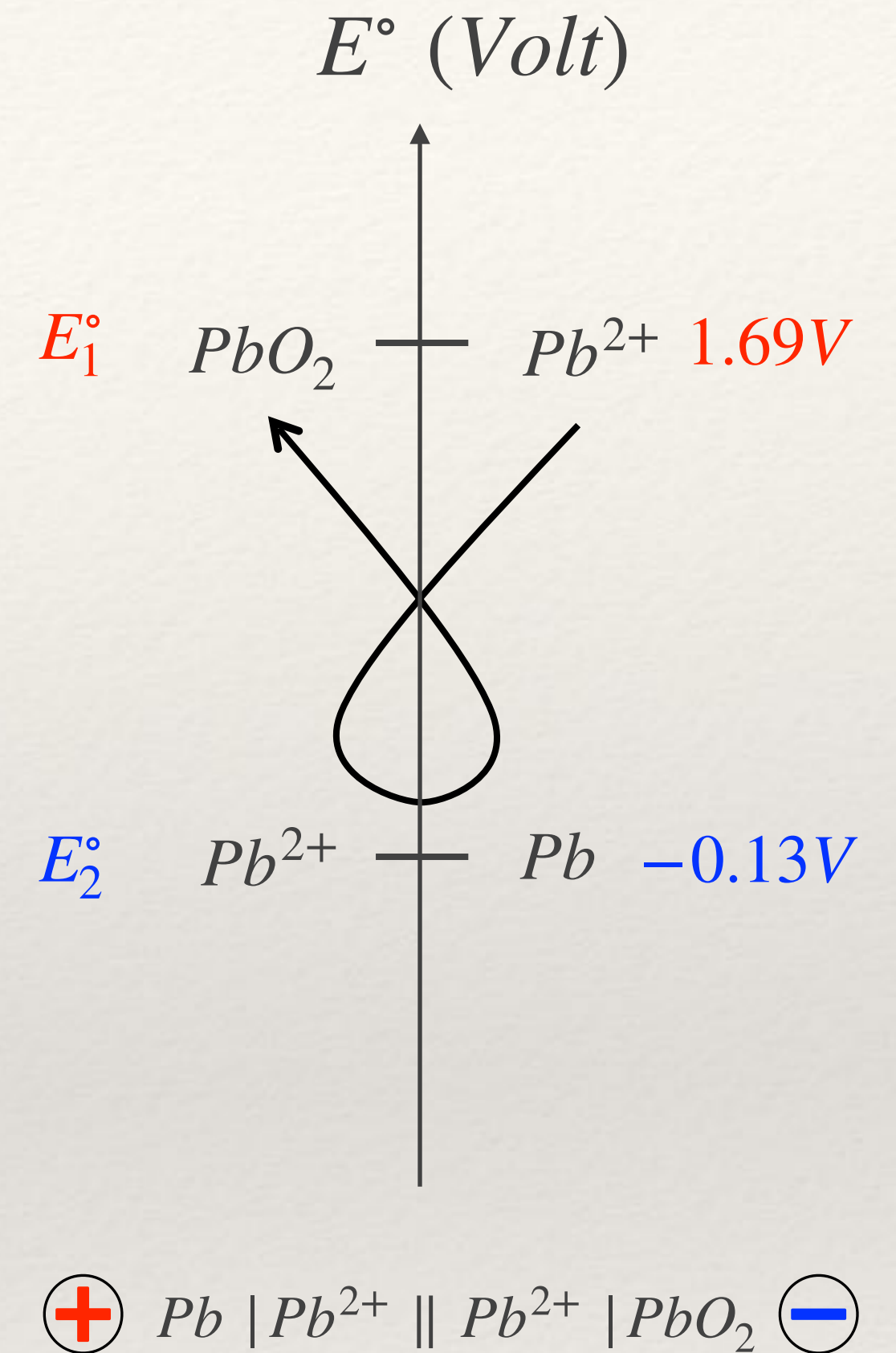


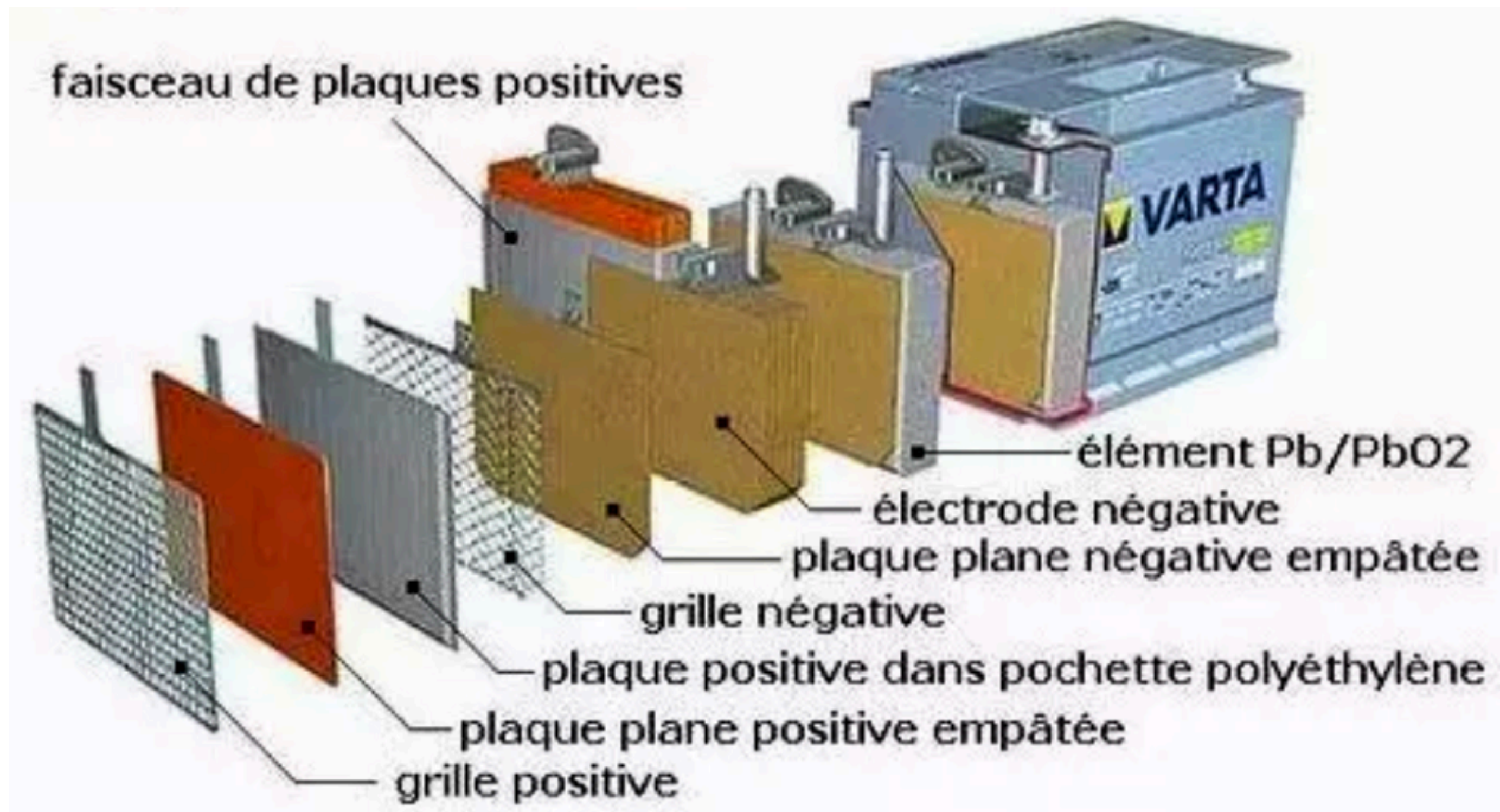
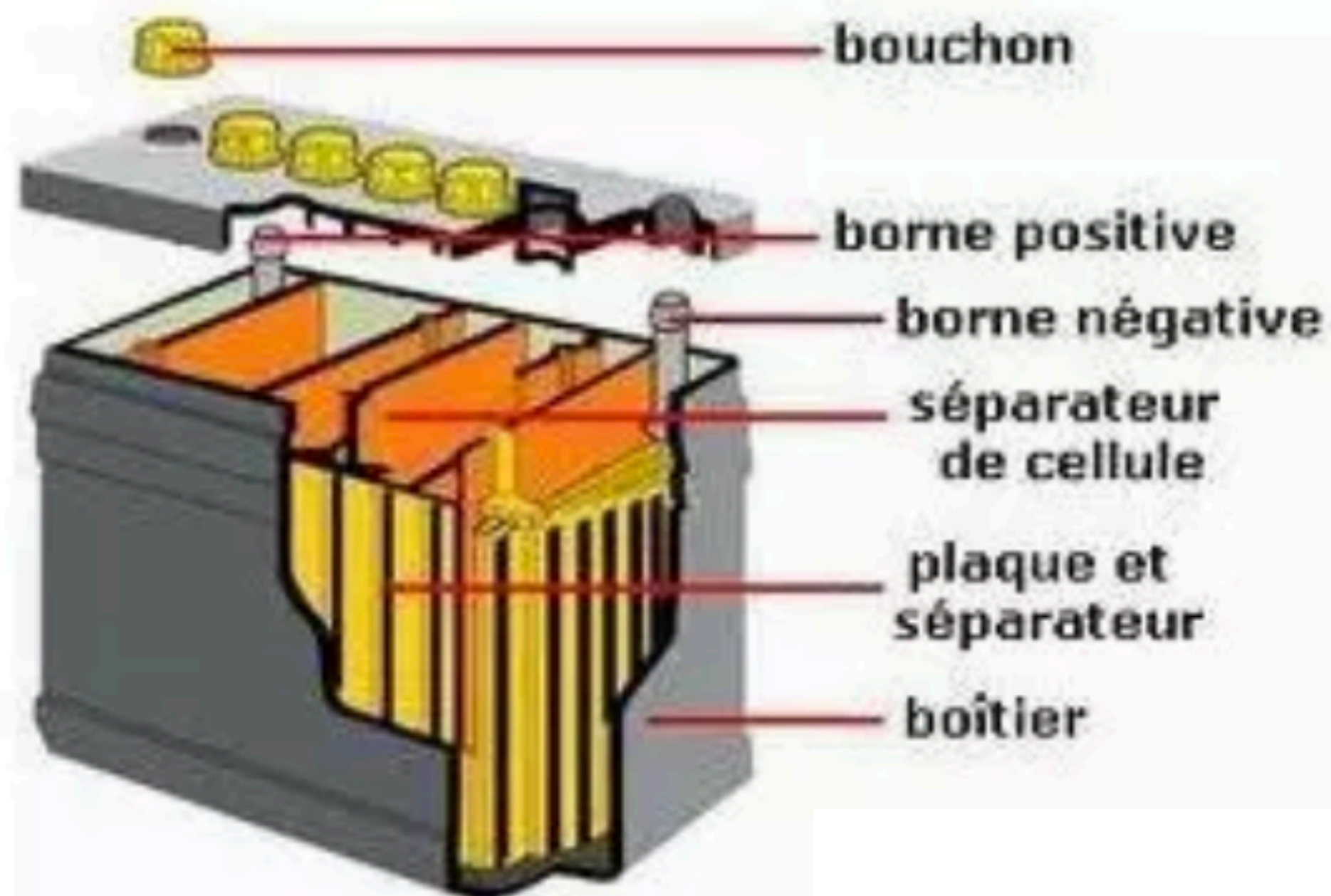
Transformation forcée, donc réaction opposé de la réaction (1) spontanée :



L'électrode de plomb recouverte de $\text{PbO}_{2(s)}$ libère des électrons, il s'y produit une **oxydation**. Cette électrode constitue l'**anode**.

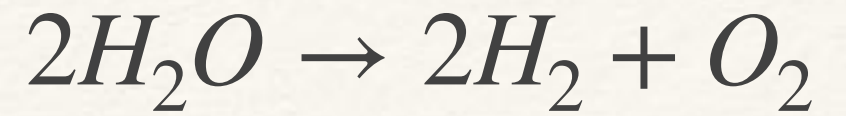
Au niveau de l'électrode de plomb, il y a consommation d'électrons, il s'y produit une **réduction**. Cette électrode est la **cathode**.





5 - Electrolyseur

Electrolyse de l'eau

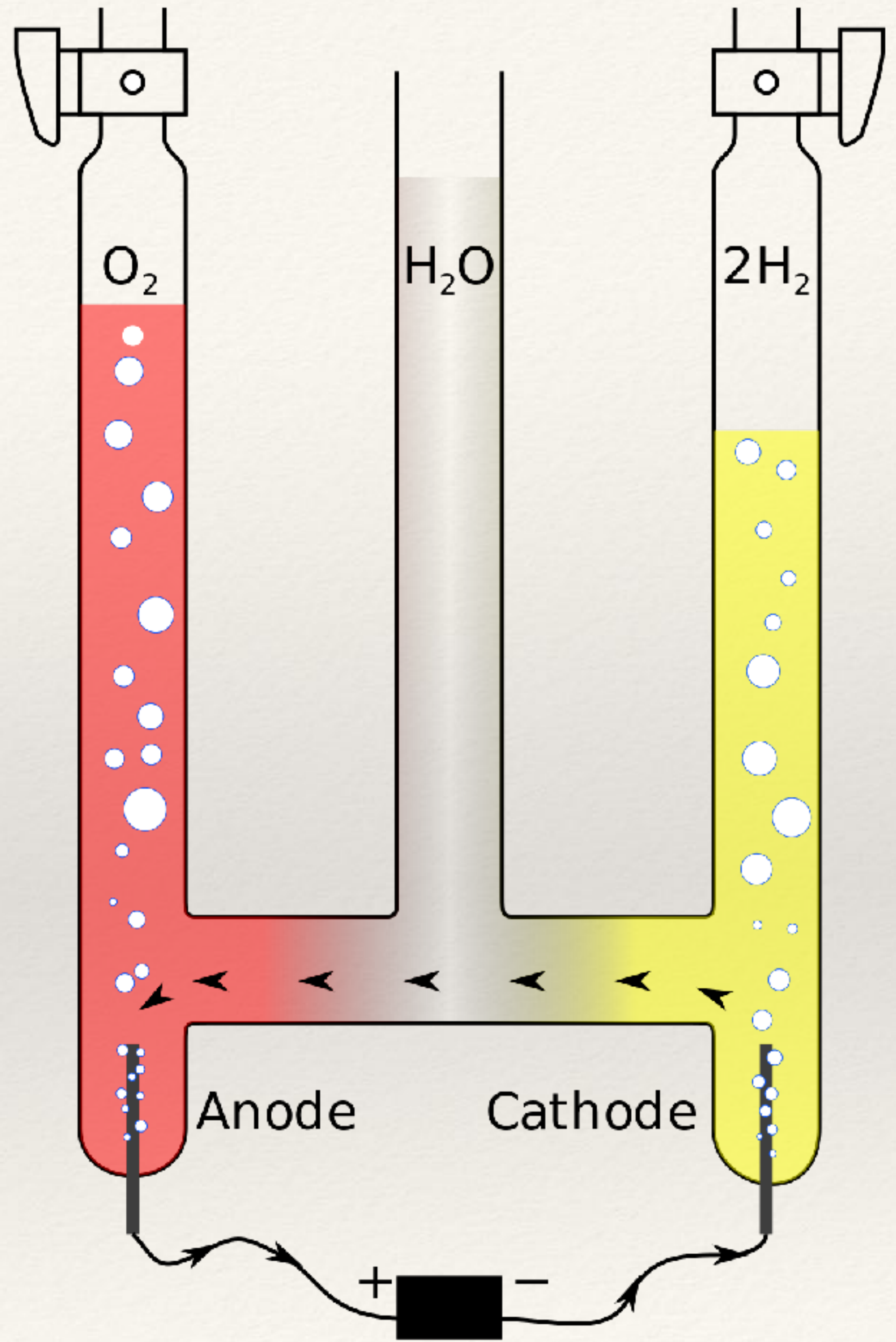
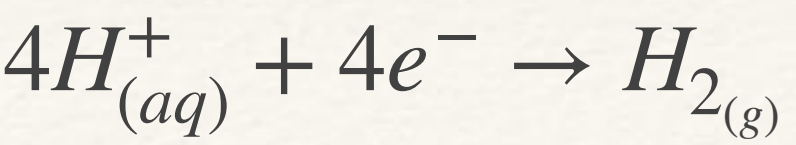
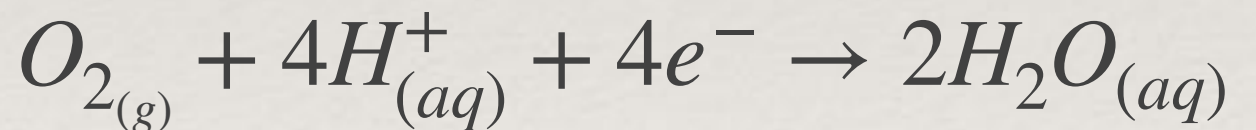
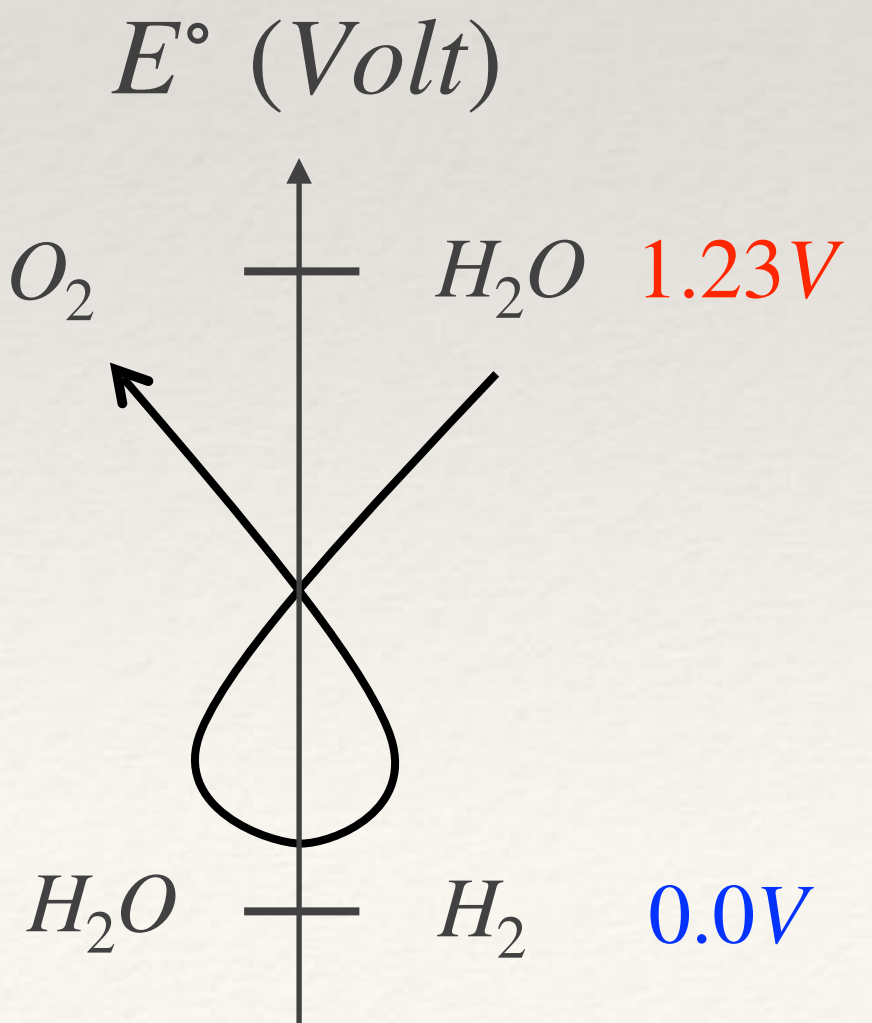


A nouveau l'idée est de forcer à l'aide d'un générateur extérieur une réaction à se dérouler dans son sens non spontanée. Ici toutefois l'objectif est différent, on veut séparer deux constituants de l'eau :

- O_2 : le dioxygène qui est un « comburant » indispensable à la combustion
- H_2 : le dihydrogène qui est un « carburant »

Applications :

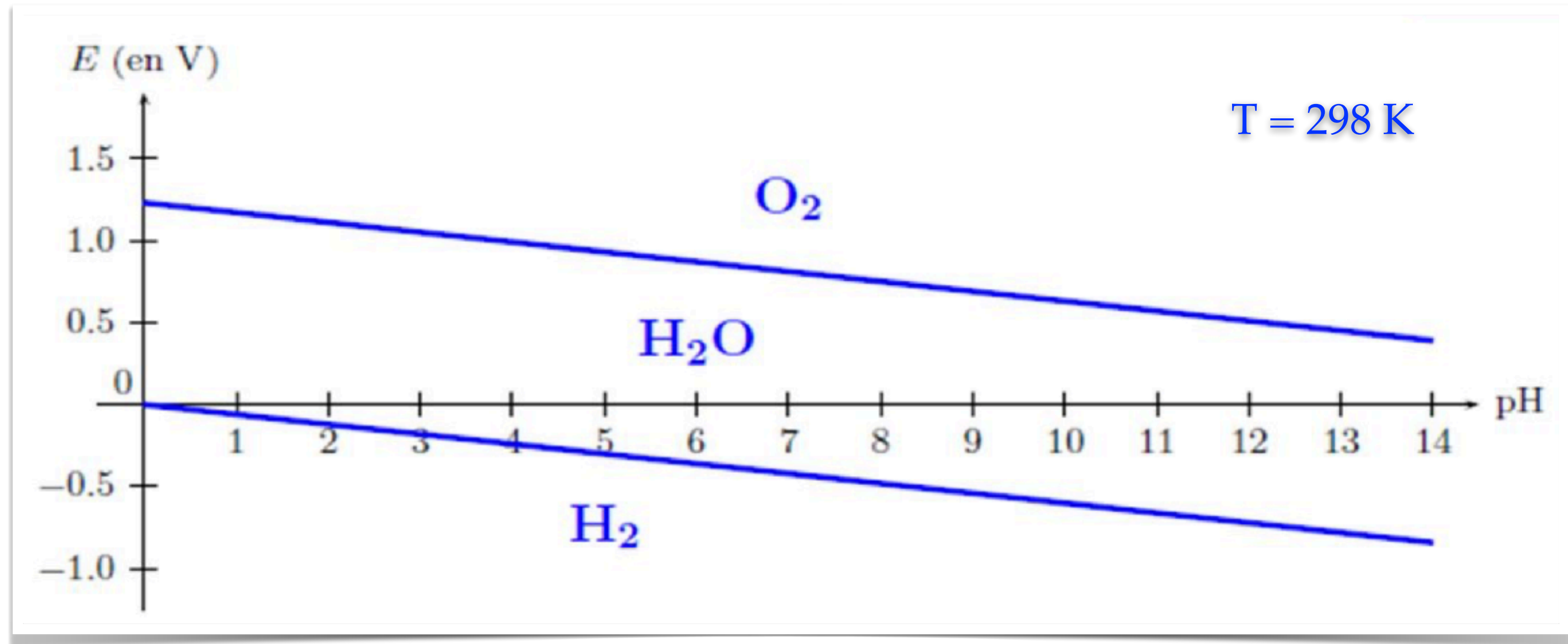
- Production de H_2 pour automobile à hydrogène
- Système embarqué dans un sous marin
- Production carburant mais aussi désalinisation de l'eau



Montrer que $\forall pH$ il faut appliquer une tension d'au moins $U = 1.23 \text{ V}$ pour réaliser l'électrolyse de l'eau.

On suppose les pressions partielles en O_2 et H_2 à l'équilibre avec l'atmosphère :

$$P_{O_2} = P_{H_2} = P^\circ \text{ ainsi que } T = 298K$$



6 - Compléments

Effet de la température sur une pile

$$\Delta_r G = -nFe$$
$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} = nF \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

Soit

$$\Delta_r S^\circ = nF \frac{de^\circ}{dT}$$

$$\frac{de^\circ}{dT} \equiv \frac{\Delta_r S^\circ}{nF}$$

Coefficient de
température
de la pile

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -nF \left[e - T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right]$$

Soit

$$\Delta_r H^\circ = -nF \left[e^\circ - T \left(\frac{\partial e^\circ}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right]$$

Intérêt :

L'étude des variations de la force électromotrice d'une cellule en fonction de la température permet donc de déterminer les grandeurs (standards) de la réaction associée.