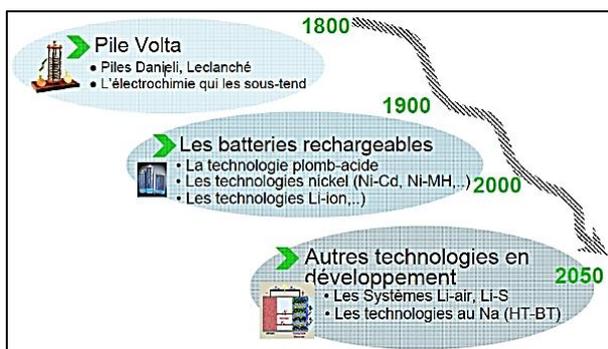


Chapitre C3. Thermodynamique de l'oxydoréduction



Les applications de l'électrochimie sont nombreuses. On peut notamment citer les accumulateurs. Ce sont des dispositifs permettant de convertir l'énergie chimique en énergie électrique ou inversement. Depuis le début du XIX^e siècle, plusieurs technologies ont été développées, cf § C.4.d.

INTRO :

Dans la partie électrochimie, on étudie les réactions d'oxydoréduction sous leurs aspects thermodynamique et cinétique pour interpréter les phénomènes de corrosion et pour analyser le fonctionnement de dispositifs mettant en jeu la **conversion énergie chimique ↔ énergie électrique**.

Dans ce chapitre, on se concentre sur l'aspect thermodynamique : on fait le lien entre les notions vues en MPSI concernant les réactions redox et les notions de thermochimie vues en MP.

Buts de ce chapitre : décrire les deux modes de fonctionnement d'une cellule électrochimique ; relier l'enthalpie libre de (demi-)réaction au potentiel de Nernst / à la tension à vide d'une pile ; énoncer le critère d'évolution spontanée / d'équilibre d'une réaction en termes de potentiels de Nernst ; comparer la variation d'enthalpie libre au travail électrique.

Prérequis :

MPSI : Réactions d'oxydoréduction ; Diagrammes E-pH ; Electrocinétique

MP : C2 2^e principe - évolution vers l'équilibre chimique

Plan du chapitre :

A) Oxydoréduction (<i>rappels MPSI</i>)	2
1) Vocabulaire	2
2) Nombre d'oxydation	2
3) Réaction d'oxydoréduction	3
B) Cellule électrochimique.....	3
1) Constitution (<i>rappels MPSI</i>)	3
2) Potentiel d'électrode (<i>rappels MPSI</i>)	3
3) Modes de fonctionnement – Tension à vide	4
C) Etude thermodynamique d'une cellule électrochimique	5
1) Enthalpie libre de ½-équation et relation de Nernst d'un couple redox	5
2) Sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction.....	6
3) Condition d'équilibre – Constantes thermodynamiques.....	7
4) Etude thermodynamique d'une pile	8
5) Electrolyseur	12
Annexe – Rappels MPSI : réactions d'oxydoréduction et diagrammes E-pH	13
Révisions MPSI Réactions d'oxydo-réduction & Diagrammes E-pH.....	15

A) Oxydoréduction (rappels MPSI)

1) Vocabulaire

- ♦ **OXYDANT** : espèce chimique susceptible de **capter / gagner** un ou des **électron(s)** ;
REDUCTEUR : espèce chimique susceptible de **céder / perdre** un ou des **électron(s)** ;
Couple oxydant/réducteur (ou **couple redox**) : ensemble d'un oxydant et d'un réducteur, dits conjugués, se correspondant par l'échange de $n (\geq 1)$ électron(s).

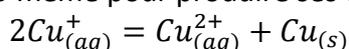
½ équation électronique : $\beta \text{ ox} + n e^- = \delta \text{ red}$

Cette réaction électrochimique peut avoir lieu **au niveau d'une électrode conductrice** mais attention les **électrons (e^-) n'existent pas à l'état libre en solution.**

- ♦ **OXYDATION** (resp^t **REDUCTION**) : **perte** (resp^t **gain**) d'un ou plusieurs électron(s).
- ♦ Si une espèce a à la fois un caractère oxydant et réducteur, elle est dite **AMPHOLYTE REDOX**.

Ex : $\text{Cu}^+_{(\text{aq})} (\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})})$ et $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$; $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$...

Une telle espèce peut réagir sur elle-même pour produire ses espèces conjuguées, par exemple :



La réaction dans le sens **direct** (resp^t **inverse**) est nommée **DISMUTATION** (resp^t **MEDIAMUTATION**).

2) Nombre d'oxydation

- ♦ Le **nombre d'oxydation** (noté n.o.) d'un élément dans un édifice est un nombre algébrique, qui rend compte de l'état d'oxydation de cet élément dans l'édifice considéré.

Il est noté en chiffres romains avec son signe.

- ♦ Dans un couple redox, l'**oxydant** (resp^t le **réducteur**) est l'espèce **contenant l'élément au n.o. le plus élevé** (resp^t **faible**).

A RETENIR : Dans les « **corps usuels** », H et O seront dans les états d'oxydation :

n.o.(H) = + I (n.o. max de H) **et n.o.(O) = - II** (n.o. min de O)

On parlera de « **corps usuels** », chaque fois que H sera lié à un élément plus électronégatif que lui et que O sera lié à un élément moins électronégatif que lui.

⚡ Exceptions : corps « non usuels »

Pour H, dans les « **hydrures** », n.o.(H) = - I : H présent sous forme d'ion H^- . Ex : *hydrure de lithium LiH*.

Pour O, dans les « **peroxydes** » où est présent le motif -O-O-, n.o.(O) = - I puisqu'aucune polarisation n'est associée à la liaison O-O. Ex : *peroxyde d'hydrogène H_2O_2* , soit H-O-O-H :

n.o.(H) = + I et n.o.(O) = - I.



Détermination
« rapide » du n.o.
d'un élément dans un édifice polyatomique

- ① Equation correspondant à la conservation de la charge :

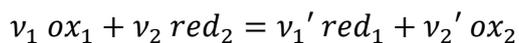
$$\sum \text{n.o. (éléments de l'édifice)} = \text{charge totale de l'édifice}$$

- ② Isoler le n.o. de l'élément étudié dans l'édifice.
- ③ Calculer ce n.o. en utilisant les **n.o. usuels des éléments H et O**.

↪ **Exercice classique** : calculs de n.o. cf p. 15-16

3) Réaction d'oxydoréduction

Une **réaction d'oxydo-réduction** est un échange équilibré d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un **autre** couple :



ox_1 est réduit : il capte les électrons cédés par red_2 qui lui est oxydé.

☛ **Aucun électron n'apparaît dans l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction.**

→ **Méthode** pour déterminer l'équation bilan d'une réaction redox : cf annexe.

Lors une **oxydation**, il y a augmentation du **n.o.** de l'élément qui la subit ;

Lors une **réduction**, il y a diminution du **n.o.** de l'élément qui la subit.

B) Cellule électrochimique

1) Constitution (rappels MPSI)

On désigne par **cellule électrochimique** un dispositif formé de :

- 2 **½ piles** : chaque ½ pile est un ensemble constitué d'un **couple oxydant/réducteur et un électrolyte en contact avec une électrode conductrice.**

L'électrode peut être le réducteur du couple s'il est un métal solide ou un conducteur inerte (platine, graphite) si le réducteur du couple est un ion ou un gaz, cf exemples ci-dessous.

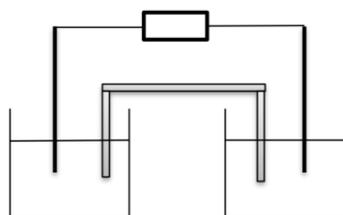
- Un **pont salin** aussi appelé jonction électrolytique.

Le pont salin peut être un tissu imbibé d'une solution électrolytique (i.e. une solution contenant des ions) ou un tube contenant une solution électrolytique gélifiée ou une paroi poreuse.

Exemples de ½ piles :



Schéma d'une cellule électrochimique :



Dans une cellule électrochimique, un courant électrique peut circuler grâce à la circulation d'électrons dans les électrodes et le circuit électrique extérieur et à la circulation d'ions dans les solutions et le pont salin.

On nomme **Anode** l'électrode où se produit l'**Oxydation**.

On nomme **Cathode** l'électrode où se produit la **Réduction**.

Les **Anions** du pont salin et de la solution se dirigent vers l'**Anode** et les **Cations** vers la **Cathode**.

2) Potentiel d'électrode (rappels MPSI)

♦ Le **potentiel d'électrode** est une grandeur associée au couple ox/red qui correspond à la différence de potentiel entre l'électrode conductrice et la solution avec laquelle elle est en contact. On note ce potentiel $E(\text{ox/red})$ et il s'exprime en **Volt**.

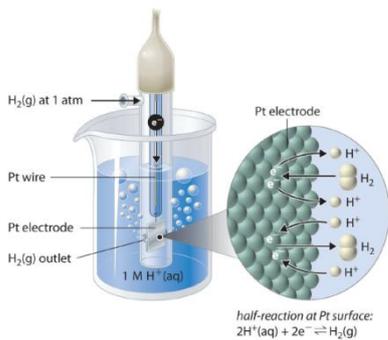
En l'absence de courant circulant dans l'électrode, le potentiel d'électrode est nommé **potentiel de Nernst** E_{Nernst} .

♦ Electrodes de référence :

Les potentiels ne sont pas mesurables de façon absolue : expérimentalement, on ne peut mesurer que des **différences de potentiel** entre deux électrodes.

On choisit donc une **électrode de référence i.e. telle que son potentiel est fixe**.

Ex :



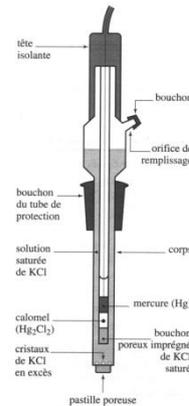
Electrode standard à hydrogène (ESH) :

Notée $\text{Pt} | \text{H}_{2(\text{g})} | \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, elle est associée au couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ de $\frac{1}{2}$ équation : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

On a $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$E_{\text{ESH}} = 0,00 \text{ V}$$

L'ESH est un **idéal** de référence, elle est peu utilisée en pratique. On lui préfère l'ECS.



Electrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS) (cf TP7) :

Notée $\text{Hg}_{(\text{l})} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} | (\text{K}^+, \text{Cl}^-)$

a un potentiel de Nernst

$$E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V par rapport à l'ESH.}$$

3) Modes de fonctionnement – Tension à vide

♦ **PILE** : système permettant de **convertir** de l'énergie **chimique** en énergie **électrique**.

Son fonctionnement est basé sur une **réaction d'oxydoréduction spontanée** (thermodynamiquement favorable).

Le dipôle électrique correspondant **fonctionne en générateur** ($P_{\text{fournie}} > 0$).

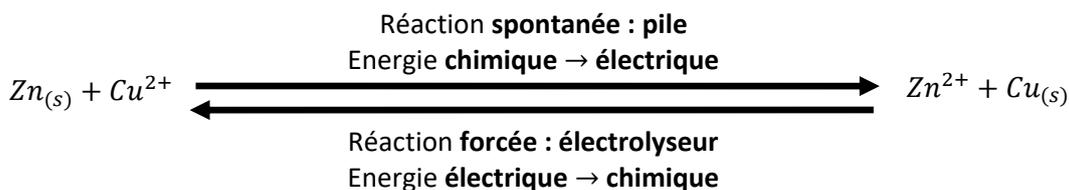
♦ **ELECTROLYSEUR** : système permettant de **convertir** de l'énergie **électrique** en énergie **chimique**.

Son fonctionnement est basé sur une **réaction d'oxydoréduction non spontanée** (thermodynamiquement défavorable) : il faut apporter de l'énergie électrique au système pour **forcer la réaction**.

Le dipôle électrique correspondant **fonctionne en récepteur** ($P_{\text{reçue}} > 0$).

♦ Un **ACCUMULATEUR** est un **générateur électrochimique rechargeable**. Il peut fonctionner en récepteur pour convertir l'énergie électrique fournie par l'extérieur en énergie chimique (phase de **charge**) qui sera ensuite convertie en énergie électrique dans le processus de **décharge**. C'est la nature **renversible** des réactions aux électrodes qui permet le processus de recharge par simple apport d'énergie. Un accumulateur permet ainsi de **stocker** l'énergie, sous forme **chimique**, pour l'utiliser ultérieurement sous forme **électrique**.

Ex :



♦ La **force électromotrice** (fém) ou **tension à vide** prévue par la thermodynamique* d'une pile est la différence de potentiel entre la borne positive et la borne négative de la pile lorsque le circuit est ouvert i.e. pour $I = 0$.

Lorsque seuls les aspects thermodynamiques sont pris en compte*, la **tension à vide d'une pile** est égale à la **différence de potentiels de Nernst de chaque ½ pile** :

$$U_0 = E_{Nernst+} - E_{Nernst-}$$

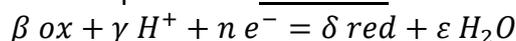
* Au ChC5, on tiendra aussi compte des aspects cinétiques.

Rq : Expérimentalement, on mesure U_0 en branchant un voltmètre aux bornes de la pile. En effet, l'impédance d'entrée du voltmètre étant très grande ($\approx 10 \text{ M}\Omega$), l'intensité dans le circuit est nulle.

C) Etude thermodynamique d'une cellule électrochimique

1) Enthalpie libre de ½-équation et relation de Nernst d'un couple redox

On considère une ½ pile dont la demi-équation de **réduction** s'écrit :



Par analogie à l'enthalpie libre de réaction, on associe à cette demi-équation une enthalpie libre de « ½ -réaction » :

$$\Delta_{1/2}G = -n\mathcal{F}E_{Nernst}$$

où **\mathcal{F} est la constante de Faraday** : |charge| d'une mole d'électrons :

$$\mathcal{F} = N_a e \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation du couple

Si la ½ pile est utilisée avec des constituants dans leur état standard, on introduit l'enthalpie libre standard de « ½ -réaction » :

$$\Delta_{1/2}G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$$

où E° est le potentiel standard du couple.

On a $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln(Q_r)$ (cf ChC2), par analogie, on écrit : $\Delta_{1/2}G = \Delta_{1/2}G^\circ + RT \cdot \ln(Q_{1/2})$.

On retrouve ainsi la relation de Nernst :

Soit un couple oxydant / réducteur de demi-équation : $\beta \text{ ox} + \gamma \text{ H}^+ + n \text{ e}^- = \delta \text{ red} + \varepsilon \text{ H}_2\text{O}$

La **formule de Nernst** s'écrit :

$$E_{Nernst} = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{ox})^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{red})^\delta \cdot C^\circ{}^\gamma} \right)$$

Avec : E_{Nernst} (resp^t E°) : potentiel de Nernst (resp^t potentiel standard), USI : V

R : constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T : température, USI : K ;

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la ½ équation électronique ;

\mathcal{F} : constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

♦ **$AT = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$** , la **formule de Nernst** peut s'écrire :

$$E_{Nernst} = E^\circ + \frac{\alpha}{n} \log \left(\frac{a(\text{ox})^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{red})^\delta \cdot C^\circ{}^\gamma} \right)$$

Avec : $\alpha = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$ pour $T = 298 \text{ K}$ (coefficient de Nernst).

Rq : Les potentiels standard des couples redox étant tabulés à $\text{pH} = 0$, c'est donc avec H^+ qu'il faut équilibrer la ½-équation !

2) Sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

On étudie un système où on a mis en présence les espèces ox_1, red_1, ox_2 et red_2 .

Les demi-équations des couples $i = 1, 2$ s'écrivent : $\beta_i ox_i + n_i e^- = \delta_i red_i$ (i).

Pour obtenir l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction, on fait une combinaison linéaire de ces demi-équations : $k_1 \times (1) - k_2 \times (2)$ de sorte que $k_1 \cdot n_1 = k_2 \cdot n_2 = n_{bilan}$.

n_{bilan} est le **nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation bilan de la réaction** d'oxydoréduction.

On obtient : $v_1 ox_1 + v_2 red_2 = v_1' red_1 + v_2' ox_2$

On se demande quel est le sens spontané de cette réaction. Pour cela, on se ramène au critère d'évolution spontanée vu au ChC2.

On introduit l'enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = k_1 \cdot \Delta_{1/2} G_1 - k_2 \cdot \Delta_{1/2} G_2$

Pour la réaction : $v_1 ox_1 + v_2 red_2 = v_1' red_1 + v_2' ox_2$

On obtient :

$$\Delta_r G = -n_{bilan} \mathcal{F}(E_1 - E_2)$$

Avec E_1 et E_2 les potentiels de Nernst des couples redox

et n_{bilan} le **nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation bilan de la réaction** d'oxydoréduction.

⚠ **Ne pas confondre** : n_{bilan} et n introduit au § précédent qui correspond au nombre d'électrons mis en jeu dans la $\frac{1}{2}$ -équation d'un couple redox.

♦ Si $E_1 > E_2 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow$ la réaction a lieu spontanément dans le sens direct : **ox_1 est réduit et red_2 est oxydé.**

♦ Si $E_2 > E_1 \Leftrightarrow \Delta_r G > 0 \Leftrightarrow$ la réaction a lieu spontanément dans le sens inverse : **ox_2 est réduit et red_1 est oxydé.**

♦ Si $E_2 = E_1 \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow$ pas d'évolution, le système est à **l'équilibre.**

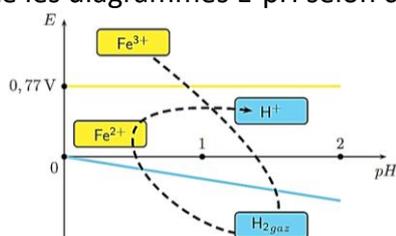
Conclusion :

La **réaction d'oxydoréduction spontanée** correspond à celle entre l'**oxydant du couple ayant le potentiel de Nernst le plus élevé, c'est l'oxydant le plus fort**, et le **réducteur du couple ayant le potentiel de Nernst le plus faible, c'est le réducteur le plus fort.**

On retrouve la « règle du gamma » sur une échelle de potentiel de Nernst :

NB : En pratique :

- On manque parfois d'informations pour calculer les potentiels de Nernst mais lorsque le terme logarithmique de la relation de Nernst est négligeable vis-à-vis du potentiel standard, on se contente de comparer les potentiels standard des deux couples.
- On exploite les diagrammes E-pH selon cette même règle. Par exemple :



Plus de détails, cf annexe et p.15-16

➤ **Exercice classique** : Dans un bécher, on mélange 100 mL d'une **solution de sulfate de cuivre** (à 0,1 mol.L⁻¹) et 200 mL d'une **solution de sulfate de zinc** (à 0,1 mol.L⁻¹). On plonge dans la solution une lame de **cuivre** et une lame de **zinc**.

Déterminer l'équation bilan de la réaction chimique spontanée qui a lieu dans le bécher.

Données à 298 K : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = - 0,76 \text{ V}$

3) Condition d'équilibre – Constantes thermodynamiques

a) Enoncés de la condition d'équilibre

On considère la réaction $\nu_1 ox_1 + \nu_2 red_2 = \nu_1' red_1 + \nu_2' ox_2$.

La **condition d'équilibre** peut s'écrire de trois façons équivalentes :

- $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ$: loi d'action de masse
- $\Delta_r G = 0$
- $E_{1,\text{éq}} = E_{2,\text{éq}}$: égalité des potentiels de Nernst à l'équilibre

En MPSI, on utilise la condition $E_{1,\text{éq}} = E_{2,\text{éq}}$ pour déterminer des constantes thermodynamiques mais on peut également partir de la condition $\Delta_r G = 0$.

b) Détermination d'une constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

➤ **Exercice classique** : détermination d'une constante d'équilibre à partir de potentiels standard

Couples envisagés : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ $E_2^\circ = 0,14 \text{ V}$

Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction d'oxydation de Sn^{2+} . Commenter.

Rq : Pour un nombre n_{bilan} fixé d'électrons échangés, plus l'écart entre les potentiels standards des couples est grand, plus la réaction est quantitative.

c) Détermination d'un potentiel standard d'un autre couple

➤ **Exercice classique** : détermination d'un potentiel standard à partir d'autres E°

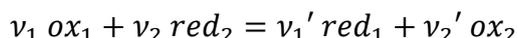
On donne $E_1^\circ = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$ et $E_2^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$.

On cherche $E_3^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})$.

4) Etude thermodynamique d'une pile

a) Enthalpie libre de réaction et tension à vide de la pile

Le fonctionnement d'une pile est basé sur une réaction d'oxydoréduction spontanée. On considère l'équation bilan suivante :



L'enthalpie libre de réaction de la pile s'écrit :

$$\Delta_r G = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F} (E_1 - E_2)$$

La réaction envisagée étant la réaction spontanée, on a $E_1 \geq E_2$.

Ainsi, $E_1 = E_{\text{Nernst}+}$ et $E_2 = E_{\text{Nernst}-}$ et $E_1 - E_2 = U_0$ la tension à vide de la pile, cf § B.4.

BILAN :

Pour une pile dont le fonctionnement est basé sur la réaction $v_1 \text{ox}_1 + v_2 \text{red}_2 = v_1' \text{red}_1 + v_2' \text{ox}_2$, on a :

$$\Delta_r G = -n_{\text{bilan}} \mathcal{F} U_0$$

avec $U_0 = E_{\text{Nernst}+} - E_{\text{Nernst}-} \geq 0$: tension à vide de la pile,

\mathcal{F} : constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

et n_{bilan} : nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation bilan de la réaction redox

♦ Pour $U_0 = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow$ pas d'évolution : le système est à l'équilibre.

Cette situation correspond à une pile usée : les potentiels de Nernst des couples sont égaux.

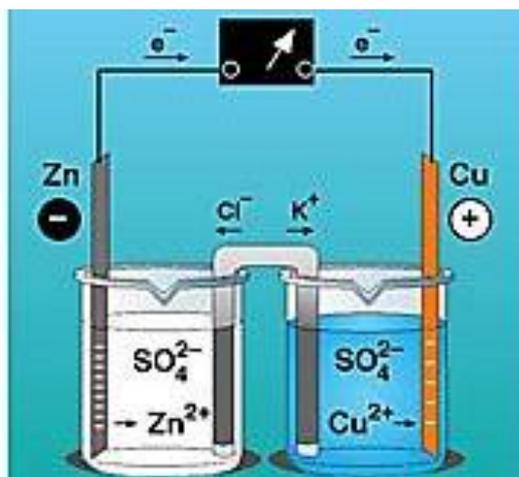
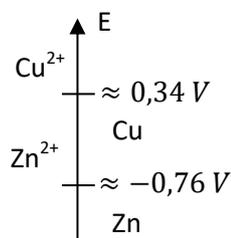
♦ Pour $U_0 > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow$ évolution spontanée dans le sens direct.

ox_1 est réduit, l'électrode 1 est donc la cathode et red_2 est oxydé, l'électrode 2 est donc l'anode.

Dans le circuit électrique, les électrons partent de l'anode et arrivent à la cathode.

Ce qui est cohérent avec la polarité de la pile $E_1 = E_{\text{Nernst}+} > E_2 = E_{\text{Nernst}-}$: l'anode est le pôle (-) d'où partent les électrons et la cathode est le pôle (+) vers lequel les électrons se dirigent.

Exemple de la pile Daniell :



b) Variation de l'enthalpie libre et travail électrique

♦ Pour une transformation isotherme et isobare entre t et $t + dt$, le **travail électrique élémentaire** δW_e **reçu par une cellule électrochimique** vérifie :

$$\delta W_e \geq dG$$

avec dG la variation élémentaire d'enthalpie libre entre t et $t + dt$.

♦ Pour une transformation [isotherme et isobare] ou [monotherme et monobare] entre deux états d'équilibre à t et à $t + \Delta t$, le **travail électrique** W_e **reçu par une cellule électrochimique** vérifie :

$$W_e \geq \Delta G$$

avec ΔG la variation élémentaire d'enthalpie libre entre t et $t + \Delta t$.

L'**égalité** est obtenue pour une transformation **réversible**.

➔ **Démonstration à connaître** : Etablir ces inégalités.

Appliquer les 1^{er} et 2^e principes de la thermodynamique à une cellule électrochimique.

Conséquence :

Le **travail électrique fourni par la pile** au reste du circuit $\delta W_{e,fourni} = -\delta W_e > 0$ entre t et $t + dt$ vérifie :

$$\delta W_{e,fourni} \leq -dG = n_{bilan} \mathcal{F} U_0 d\xi = dn_e \mathcal{F} U_0$$

Avec $dn_e = n_{bilan} d\xi$ la quantité de matière d'électrons ayant circulé de l'anode à la cathode entre t et $t + dt$.

L'**égalité** est obtenue pour une transformation **réversible**.

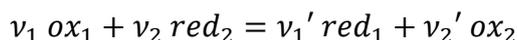
Le caractère **irréversible** de la transformation (pertes par effet Joule dans la résistance du circuit...) **limite le travail fourni par la pile à l'extérieur**.

➔ **Démonstration** : Etablir cette inégalité.

⚡ **Ne pas confondre** : n_e introduit dans ce § (en mol) avec n_{bilan} , introduit au § C.2, le nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction et n , introduit au § C.1, le nombre d'électrons mis en jeu dans la ½-équation d'un couple redox.

c) Capacité d'une pile

On considère une pile dont le fonctionnement est basé sur une réaction d'équation bilan :



La **CAPACITÉ électrique d'une pile**, notée Q , est la **charge électrique maximale qu'elle peut fournir lors de son fonctionnement**. Elle s'exprime en **Coulomb (1 C = 1 A.s)** ou en **Ampère.heure (1 A.h = 3600 C)**.

En introduisant $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement de la réaction à l'équilibre (en mol), on a :

$$Q = n_e \cdot \mathcal{F} = n_{bilan} \cdot \mathcal{F} \cdot \xi_{\text{éq}}$$

avec n_{bilan} le nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation bilan de la réaction redox.

$n_e = n_{bilan} \cdot \xi_{\text{éq}}$ est la quantité de matière d'électrons (en mol) ayant circulé dans le circuit de l'anode à la cathode de l'état initial à l'état d'équilibre.

⚡ **Appellations / notations** : ne pas confondre la **capacité électrique d'une pile** (homogène à une charge, exprimée en C) avec :

- la capacité d'un condensateur (en F)
- le transfert thermique introduit en thermodynamique (en J)

Ces grandeurs n'ont pas la même dimension !

d) Exemples de piles / accumulateurs

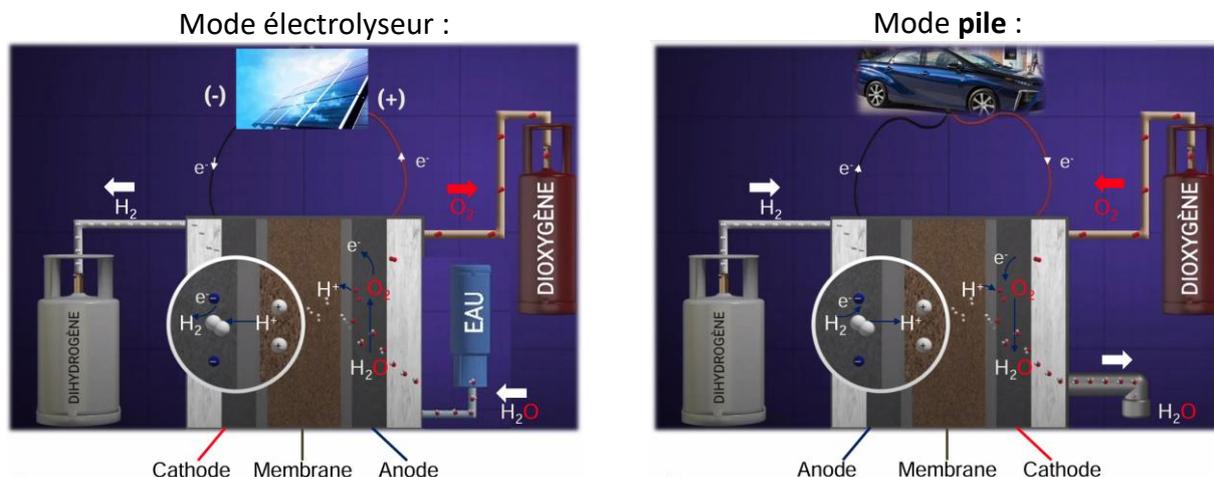
♦ Pile à combustible :

Le dihydrogène peut être utilisé en tant que combustible dans une pile à hydrogène.

Les deux réactifs sont le **dihydrogène** et le **dioxygène** (présent dans l'air).

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont ceux de l'eau : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$.

➔ **Exercice classique** : Déterminer la réaction qui correspond au fonctionnement de la pile à hydrogène.



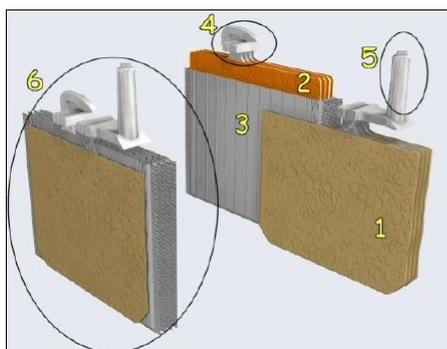
En tenant compte des aspects thermodynamiques et cinétiques (cf ChC5), la tension à vide d'une cellule élémentaire de pile à hydrogène est d'environ 0,7 V. Il faut donc utiliser un grand nombre de cellules en série pour obtenir la tension requise.

♦ Accumulateur au Plomb :

Conçus par G. Planté en 1859, les accumulateurs au plomb ont une force électromotrice voisine de 2 V. Leur capacité massique dépasse actuellement 30 Ah/kg, et leur énergie massique vaut 40 Wh/kg. Les batteries de voiture sont des accumulateurs au plomb (une batterie de 12 V contient 6 éléments) : ils permettent de fournir de l'électricité par réaction chimique spontanée au démarrage de la voiture et ils se rechargent en inversant la réaction chimique (conversion d'énergie mécanique en énergie électrique via l'alternateur puis en énergie chimique par électrolyse).

De façon simplifiée, l'accumulateur est constitué d'une électrode de **plomb recouverte de dioxyde de plomb** et d'une électrode de **plomb pur**. L'ensemble est immergé dans une solution d'**acide sulfurique** à 5 mol. L^{-1} et de **sulfate de plomb** à 1 mol. L^{-1} . Le sulfate de plomb est très peu soluble dans l'eau.

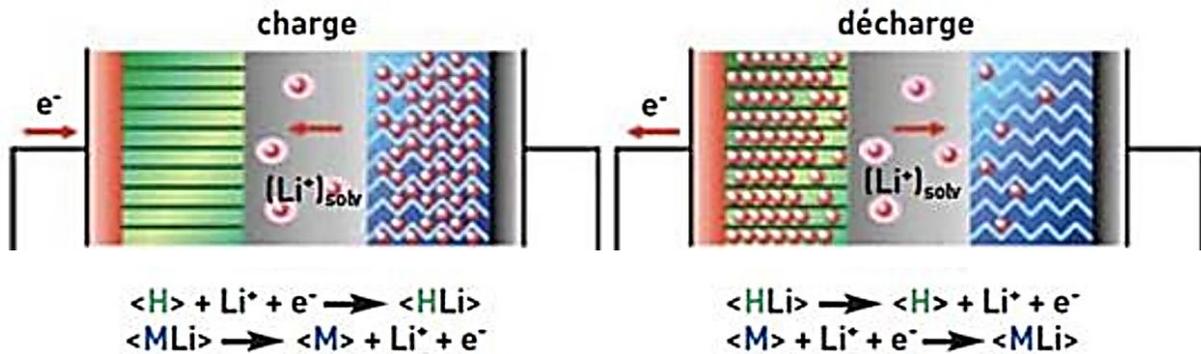
On a $E^\circ(PbSO_4(s)/Pb(s)) = -0,23 V$ et $E^\circ(PbO_2(s)/PbSO_4(s)) = 1,69 V$.



- (1) électrode négative, composée de 4 plaques en plomb spongieux (Pb)
- (2) électrode positive, composée de 4 plaques de dioxyde de plomb (PbO₂)
- (3) séparateur microporeux (polyéthylène)
- (4) pontet de connexion en plomb
- (5) borne terminale négative
- (6) élément (Pb/PbO₂)

♦ **Accumulateur au Lithium :**

Ces accumulateurs sont développés depuis les années 1970 pour des besoins de télécommunication militaire. Leur intérêt réside dans le fait que le **couple Li^+/Li** a un potentiel standard très bas (-3,03 V), donc couplé à une électrode positive de potentiel élevé, il peut générer une fém élevée (d'environ 3,7 V). De plus, le lithium est le plus léger des métaux ($M_{\text{Li}} = 6,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $d = 0,53$).

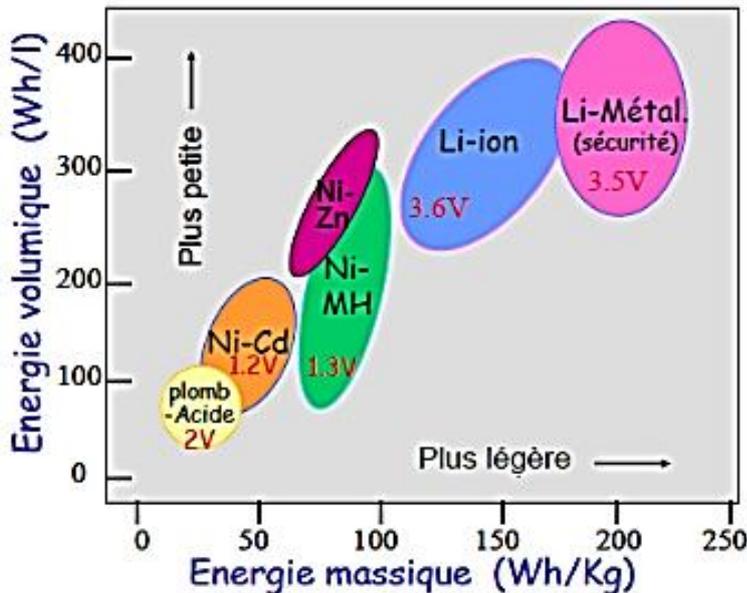


$\langle \text{HLi} \rangle$: Lithium « dissous » dans une matrice (de carbone)

$\langle \text{MLi} \rangle$: Lithium s'insère de façon réversible dans un oxyde métallique

Les ions Li^+ transitent d'une électrode à l'autre dans un solvant organique liquide

♦ Comparaison de caractéristique de diverses piles :



R_q : Energie massique

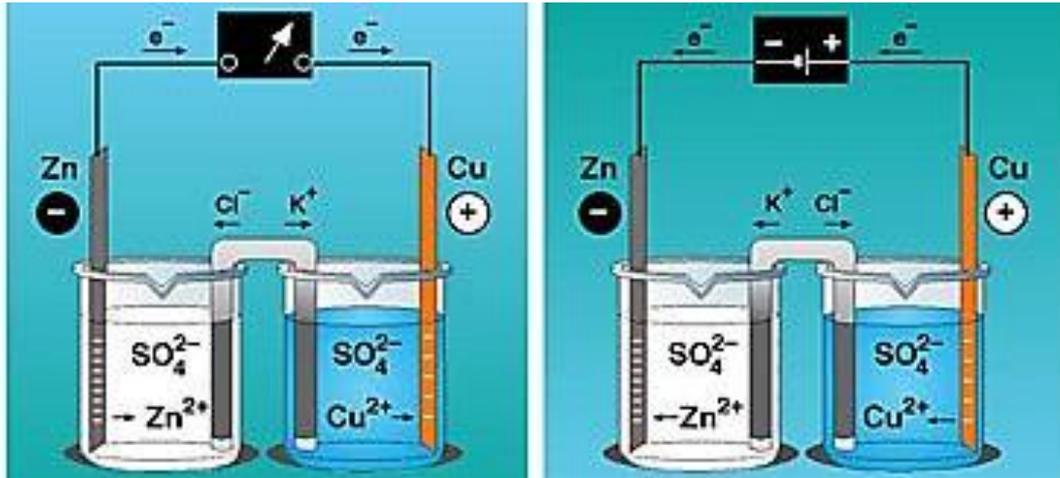
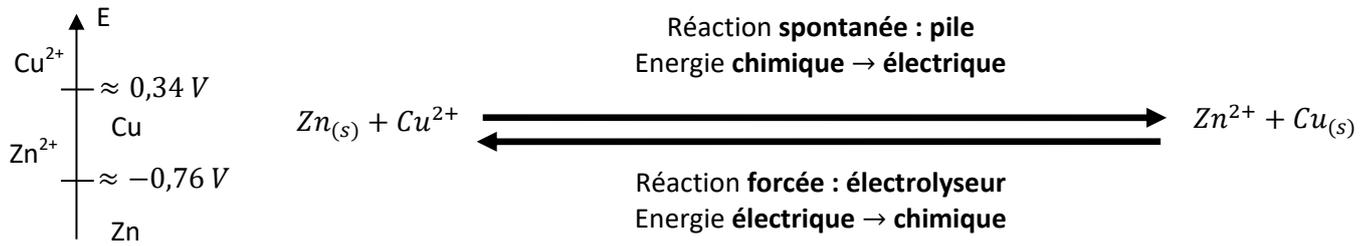
- de l'essence : 15 kWh/kg

- de l'hydrogène : 34 kWh/kg

5) Electrolyseur

On force le système pour provoquer les réactions chimiques non spontanées.

Exemple des couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$:

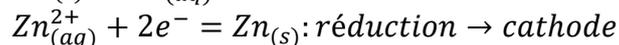
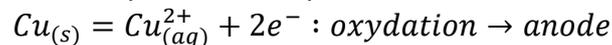


Fonctionnement en **pile**

Fonctionnement en **électrolyseur**

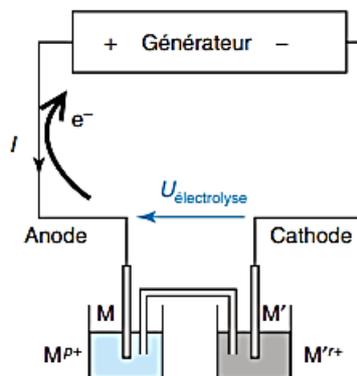
On souhaite provoquer la réaction non spontanée : $\text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)} = \text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.

Le générateur extérieur doit donc imposer les $\frac{1}{2}$ équations redox suivantes :



Le sens branchement du générateur se déduit du sens de circulation forcée des électrons.

On généralise avec le schéma de principe d'une cellule électrochimique en mode électrolyse :



NB : Souvent pour une électrolyse, les solutions des deux $\frac{1}{2}$ -piles peuvent être regroupées dans une unique cuve (pont salin inutile mais il faut séparer les produits).

Plus de détails sur l'électrolyse : cf ChC5.

1) Déterminer l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction



Equation bilan d'une réaction redox

a) Identifier les réactifs : l'oxydant et le réducteur de deux couples redox.

b) Ecrire chaque ½ équation en respectant les règles de conservation, *dans l'ordre* :

- ① de l'**élément principal** (celui qui change de n.o.) ;
- ② de l'**élément O** en équilibrant avec le solvant H_2O ;
- ③ de l'**élément H** en équilibrant avec les ions H^+ ;
- ④ de la **charge** en équilibrant avec e^- .

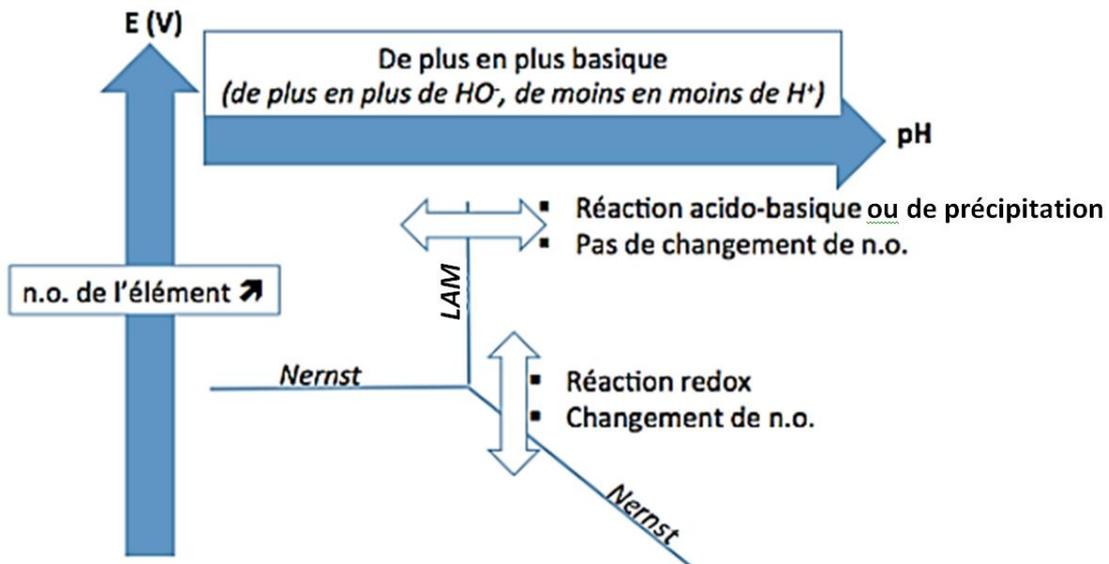
c) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction en combinant les 2 ½ équations

- ① Combiner les 2 ½ équations pour qu'**aucun électron n'apparaisse dans l'équation bilan**.
- ② Ecriture finale de l'équation bilan :
 - ♦ Si rien n'est imposé dans l'énoncé : L'équation bilan fait alors intervenir des ions H^+ .
 - ♦ S'il est imposé d'équilibrer avec H_3O^+ plutôt qu'avec H^+ :
 Ajouter autant de H_2O qu'il y a de H^+ puis écrire que $(H^+ + H_2O) = H_3O^+$.
- ♦ Si la réaction se déroule en milieu basique :

 Ajouter autant de HO^- qu'il y a de H^+ puis écrire que $(H^+ + HO^-) = H_2O$.

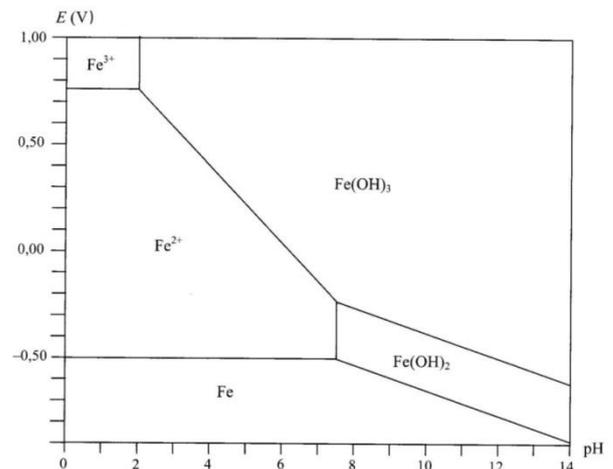
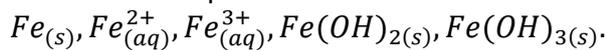
2) Diagrammes potentiel-pH

♦ Structure



Ex : Diagramme E-pH de l'élément Fer (Fe)

6 espèces considérées :



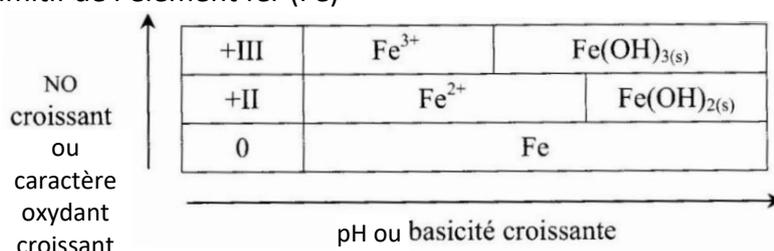
◆ Attribution des domaines de stabilité

Position du problème :

On souhaite attribuer aux différentes espèces chimiques correspondant aux différents nombres d'oxydation (n.o.) d'un même élément son domaine de stabilité dans le diagramme E-pH. On construit pour cela un diagramme primitif.

 <p>Construction d'un diagramme E-pH primitif / de principe</p>	<p>① Calculer les n.o. des différentes espèces considérées.</p> <p>② Ecrire l'équation bilan des équilibres acido-basiques ou de précipitation associés aux espèces de même n.o. : ces équilibres ne font donc pas intervenir d'électrons !</p> <p>③ Classer les espèces chimiques dans un tableau « $no = f(\text{basicité})$ » qui correspond à une représentation simplifiée du diagramme $E = f(\text{pH})$.</p>
---	--

Ex : Diagramme primitif de l'élément fer (Fe)



◆ Equation des droites frontières

- Une **frontière verticale** sépare 2 espèces associées au **même nombre d'oxydation** de l'élément, mais liées par un équilibre acido-basique ou de précipitation. La position de cette frontière est obtenue à partir de la **Loi d'Action de Masse (LAM)** et des constantes thermodynamiques : **constante d'acidité K_a** ou **produit de solubilité K_s** .
- Une **frontière oblique (ou horizontale)** sépare 2 espèces constituant un **couple Ox/Red**. L'équation de cette frontière s'obtient à l'aide de la **relation de Nernst** qui permet d'exprimer le potentiel E du couple Ox/red.

CONVENTIONS DE TRACE :

La LAM et la relation de Nernst font intervenir les activités des différentes espèces. Pour obtenir l'équation de la droite frontière, des conventions sont nécessaires (concentration de tracé, pression de tracé...). Ces conventions seront précisées dans les énoncés, cf TD.

◆ Exploitation des diagrammes E-pH : réactions spontanées ?

Position du problème :

On met en présence deux espèces dans une solution de pH fixé. A ce pH, ces espèces sont-elles incompatibles ou peuvent-elles coexister ? Autrement dit, à ce pH, la transformation chimique entre ces espèces est-elle thermodynamiquement favorisée ou non ?

 <p>Discuter de la coexistence de 2 espèces</p>	<p>① Superposer les diagrammes E-pH associés aux espèces étudiées.</p> <p>Au pH considéré, deux cas peuvent se présenter :</p> <p>②a) S'il existe une partie commune aux domaines de stabilité des deux espèces alors ces deux espèces coexistent.</p> <p>②b) Si les deux espèces ont des domaines de stabilité disjoints alors la transformation chimique entre elles est thermodynamiquement favorisée (ces espèces sont incompatibles).</p>
---	--

Révisions MPSI Réactions d'oxydo-réduction & Diagrammes E-pH

Ex 1 - Diagramme E-pH du Chlore – Dismutation du dichlore (D'après CCINP 2019)

Partie IV - Bien-être animal. Hygiène et entretien des bergeries

Les locaux doivent être sains donc régulièrement désinfectés. L'entretien des sols peut se faire par l'eau de Javel (et/ou l'eau oxygénée qui peut servir à nettoyer les ongles des sabots pour éviter le piétin qui est une maladie) et on enduit de chaux les murs intérieurs des bergeries.

IV.1 - Fabrication de l'eau de Javel

Q30. Le chlore Cl est caractérisé par $Z = 17$: indiquer sa structure électronique ainsi que celle de l'ion chlorure Cl^- . Indiquer les états d'oxydation du chlore dans le dichlore Cl_2 , l'ion chlorure Cl^- , l'ion hypochlorite ClO^- et l'acide hypochloreux HClO .

On donne en **figure 10** (page 15) le diagramme potentiel-pH qui tient compte de ces espèces pour une concentration $C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

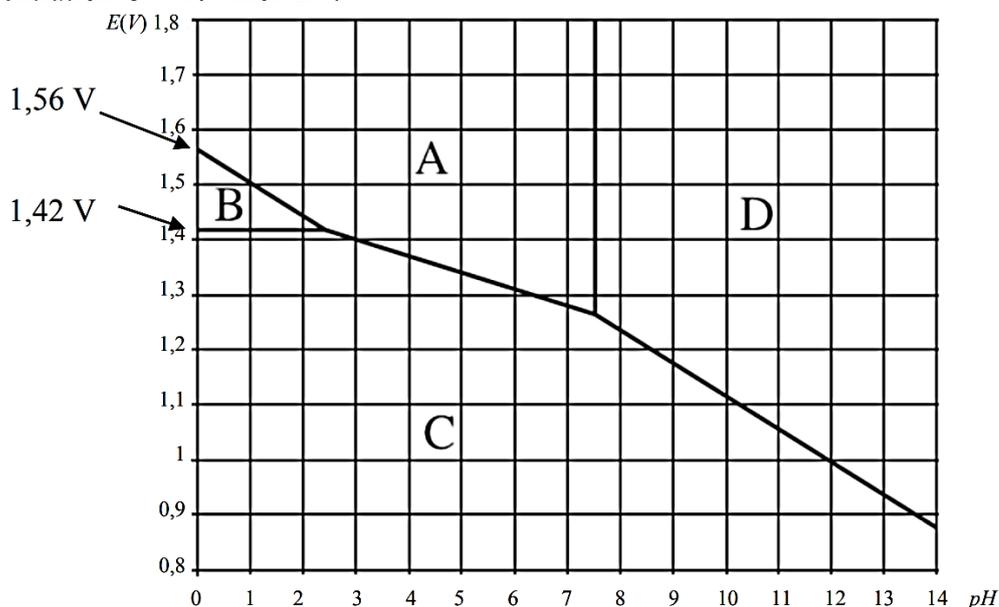


Figure 10 - Diagramme potentiel-pH du chlore pour une concentration 0,1 mol/L

Q31. Indiquer quelles sont les espèces A, B, C et D. À partir de la **figure 10**, déterminer la constante d'acidité du couple HClO/ClO^- ainsi que les potentiels standard E^0 des couples $\text{HClO}/\text{Cl}_{2,\text{aq}}$ et $\text{Cl}_{2,\text{aq}}/\text{Cl}^-$.

Q32. Écrire la réaction de dismutation du dichlore. Déterminer sa constante d'équilibre pour une mole de dichlore. L'eau de Javel est obtenue par action de la soude NaOH sur « l'eau de chlore » (solution aqueuse saturée de dichlore) : on obtient donc une solution aqueuse basique, mélange équimolaire de chlorure de sodium NaCl et d'hypochlorite de sodium NaClO . Écrire la réaction bilan.

Ex 2 - Diagramme E-pH de l'Uranium et du Chrome (D'après CCMP 2024)

Le minerai uranifère est dissous dans de l'acide nitrique, et une oxydation en ion U(VI) est réalisée, permettant l'obtention des ions uranyle UO_2^{2+} . Il est intéressant à ce stade de titrer les ions uranyle obtenus afin de contrôler la quantité d'uranium extraite du minerai (Document 1).

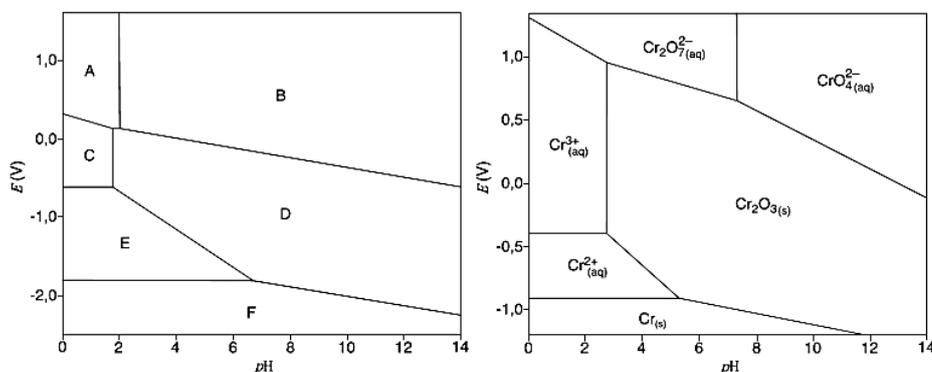
Document 1. Titrage des ions uranyles UO_2^{2+} .

Étape 1. À une solution contenant de 1 à 25 mg de sel d'uranyle dans 20 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sont ajoutées quelques gouttes d'une solution de phénosafranine à 0,025 % (indicateur d'oxydoréduction dont la forme réduite est incolore et la forme oxydée rouge). Une solution de Cr(II) (préparée juste avant l'emploi par réduction d'une solution de chlorure de chrome(III) à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par de l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est ajoutée goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur du rouge à l'incolore, puis un léger excès est ajouté.

Étape 2. Pendant quelques instants, de l'air est mis à barboter jusqu'au nouveau virage au rouge de l'indicateur.

Étape 3. Enfin un dosage par une solution de permanganate de potassium est réalisé.

Afin de pouvoir étudier le principe de ce dosage, il est tout d'abord nécessaire d'analyser les diagrammes E-pH de l'uranium et du chrome (Figure 2).



Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en se limitant aux espèces suivantes pour l'uranium : $\text{U}_{(s)}$, $\text{U}_{(aq)}^{3+}$, $\text{U}_{(aq)}^{4+}$, UO_2^{2+} , $\text{U}(\text{OH})_3$, $\text{U}(\text{OH})_4$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

Figure 2. Diagrammes E-pH de l'uranium (gauche) et du chrome (droite).

Q6- Pour le diagramme E-pH de l'uranium, attribuer les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à F, Figure 2) parmi les différentes espèces considérées. Justifier.

Q7- À l'aide de la formule de Nernst, calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.

Q8- Déterminer les pH des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.

Q9- À la lecture des deux diagrammes E-pH (Figure 2), quelles sont les espèces chimiques obtenues à partir des ions uranyle et des ions chrome(II) lors de l'étape 1 du protocole de dosage ? (Document 1 ; aucune équation de réaction n'est demandée en guise de justification)

Il faut ensuite éliminer les ions chrome(II) versés en excès, ce qui est fait lors de l'étape 2 grâce au dioxygène de l'air (Document 1).

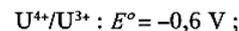
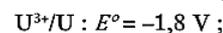
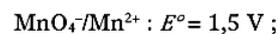
Q10- Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (aucune équation de réaction n'est demandée) ?

Q11- Écrire la réaction de titrage qui a lieu lors de l'étape 3 (Document 1), en considérant que les ions chrome ne sont pas impliqués.

Q12- Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° de cette réaction à 25 °C.

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations pour $T = 298 \text{ K}$:
 $\frac{RT}{F} \ln(x) \approx 0,06 \cdot \log(x)$

Annexe 2. Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C



Annexe 3. Produits de solubilité à 25°C

