

Chap Redox 1 : Thermodynamique des piles

I- Piles et cellules électrolytiques

- A- Termes commerciaux
- B- Piles
- C- Cellules électrolytiques
- D- Résumé

II- Mise en équation thermodynamique

- A- Existence d'un travail électrique : principe d'évolution
- B- Expression de $\delta W_{\text{élec}}$
- C- Principe d'évolution d'une cellule galvanique
- D- Transformation réversible

III- Grandeurs thermodynamiques

- A- $\Delta_r G$
- B- Grandeurs standard
- C- Enthalpie libre de réduction électronique $\Delta_{1/2\text{red}} G_i$
- D- Enthalpie libre standard de réduction électronique $\Delta_{1/2\text{red}} G_i^\circ$

IV- Application au calcul de K ou d'un E°

I- Piles et cellules électrolytiques

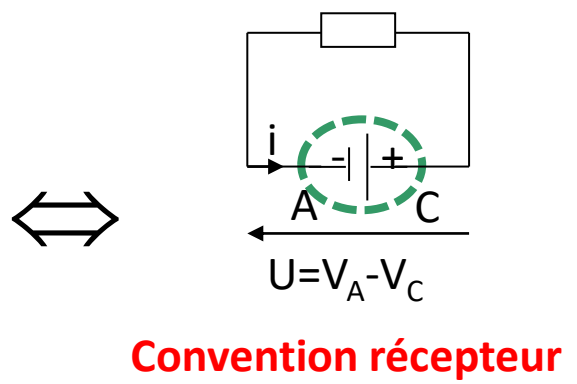
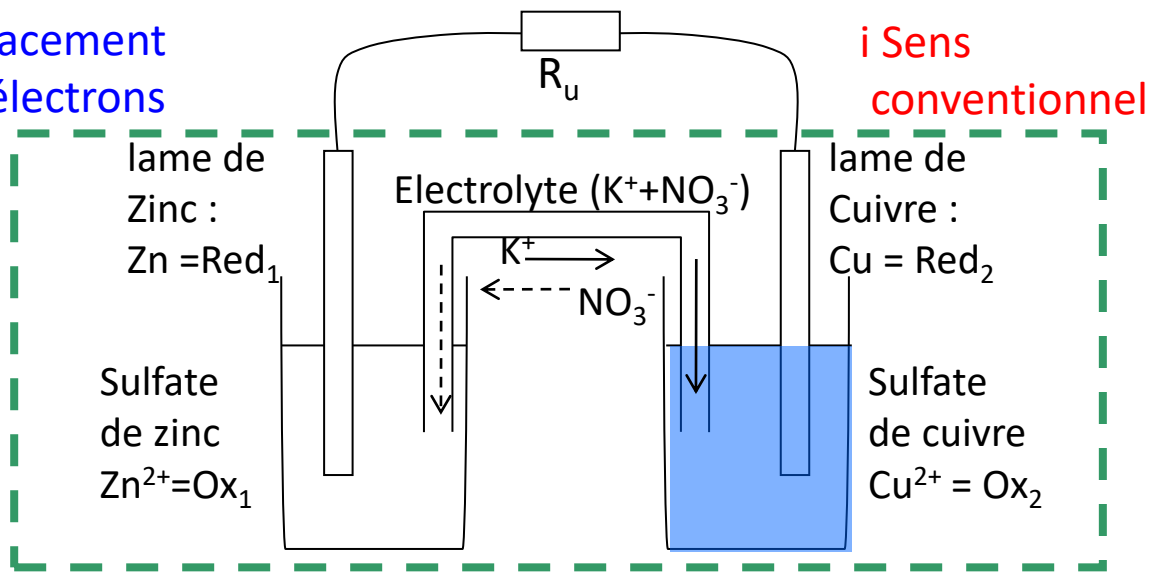
A- Termes commerciaux :

- Pile : convertisseur énergie chimique → énergie électrique, non rechargeable
- Batterie : association de piles en série pour obtenir une tension plus élevée
- Électrolyseur : convertisseur énergie électrique → énergie chimique
- accumulateur : “ pile rechargeable ” convertisseur énergie électrique ↔ énergie chimique. La réaction d'oxydoréduction étant renversible.

B- Piles ex de la pile Daniell

1- polarité, sens du courant et des électrons

Déplacement des électrons

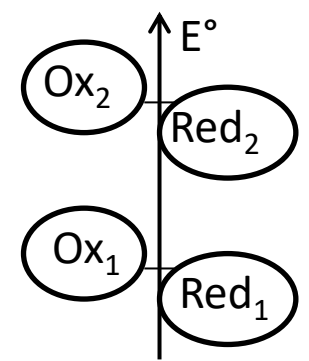


.....

.....

.....

.....

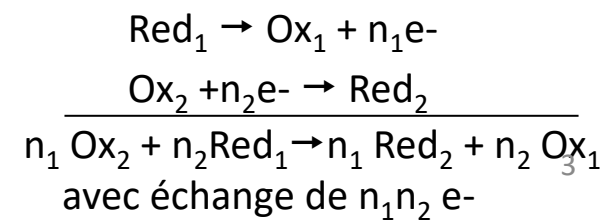


Comment trouver le sens de déplacement des e- ?

La réaction est spontanée

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

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



2- Remarques

- $\frac{1}{2}$ équation : Ox + n e- $\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{réduction}} \\ \xleftarrow{\text{oxydation}} \end{array}$ Red
- Pourquoi faut-il séparer les 2 compartiments ?
 - Pour récupérer le travail électrique grâce au transfert d'e- dans le circuit extérieur
 - Sinon le transfert d'e- se fait directement au contact du réducteur et de l'oxydant, et l'énergie est dissipée sous forme de chaleur.
- Le pont salin :
 - constitué d'une solution ionique gélifiée dans de l'agar agar
 - sert à fermer le circuit pour assurer la circulation du courant et à assurer la neutralité électrique des solutions
 - Le mouvement des ions dans le pont salin est tel que les solutions restent électriquement neutre : dans la demi-pile qui s'enrichit en cations (électrode négative) le pont salin apporte de anions et dans la demi-pile qui s'appauvrit en cations (électrode positive) le pont salin apporte des cations.
- Ecriture conventionnelle d'une pile : (-) Red₁ / Ox₁ // Ox₂ / Red₂ (+)
 - / signifie un changement de phase
 - // correspond au pont salin
 - Ex : pile à hydrogène : Pt/H₂(g)/H⁺(aq)//O₂(g)/H₂O/Pt
- comment passe le courant ? Par le déplacement des porteurs de charge
 - dans les conducteurs (fils...) : par le déplacement des e-
 - en solution : par le déplacement des ions

2- Fem d'une pile

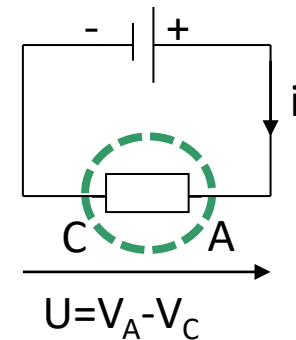
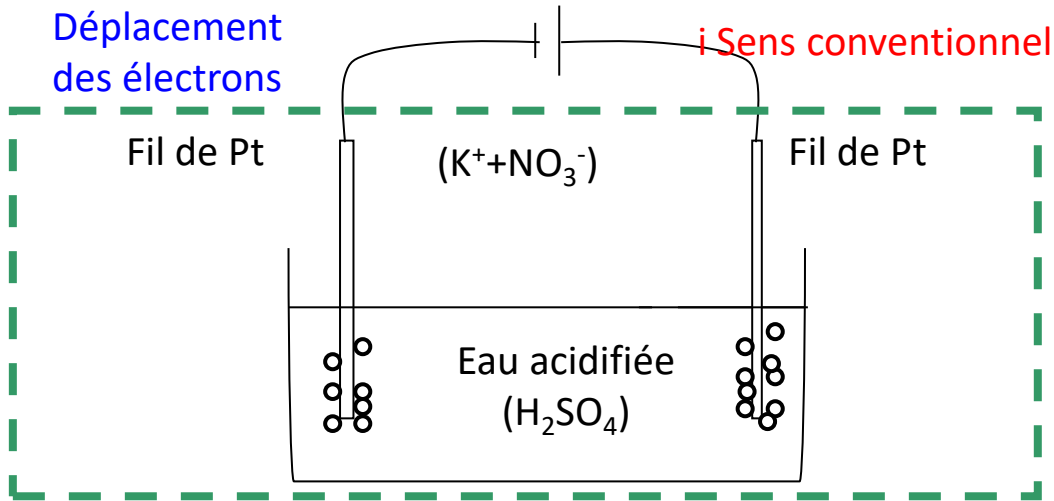
- fem = Force ElectroMotrice = différence de potentiel (en V) à courant nul
- fem = e = V_d - V_g I_{i=0}
- courant nul \Rightarrow on utilise
- A intensité nulle les potentiels sont égaux aux potentiels de NERNST.
- ici fem = V_C - V_A = E_{N2} - E_{N1} > 0
 - \Rightarrow électrode de droite est le pole +
 - \Rightarrow électrode de gauche est le pole -
- La fem est algébrique, si elle est < 0, alors le sens des e- sera inversé, la polarité des bornes sera alors aussi inversée.

3- Potentiel de NERNST

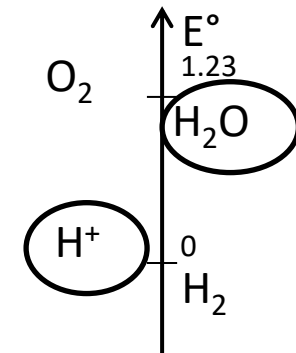
- Ox_i + n_ie⁻ \rightarrow Red_i
- E_N=
- soit à 25°C E_N=
 - Ex : E_N (Cu²⁺/Cu)=
 - Ex : E_N (MnO₄⁻/Mn²⁺)=
- Plus le potentiel est grand (resp. faible), plus la solution est oxydante (resp. réductrice)

C- Cellules électrolytiques

Déplacement
des électrons



Convention récepteur



Comment trouver le sens de déplacement des e- ?
Il est imposé par le générateur
La réaction est forcée

Gain d'électrons
Cathode : Réduction :
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$
(borne négative d'une cellule électrolytique)

Perte d'électrons
Anode : Oxydation :
 $\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(borne positive d'une cellule électrolytique)

D- Résumé

	Pile	Electrolyseur
Mode	générateur	Récepteur
Réaction	spontanée	Non spontanée/Forcée
Cathode	Réduction au pôle +	Réduction au pôle -
Anode	Oxydation au pôle -	Oxydation au pôle +

II- Mise en équation thermodynamique

A- Existence d'un travail électrique : principe d'évolution

- Jusqu'à présent on a considéré uniquement le travail des forces de pression, maintenant il faut considérer en plus le travail électrique ($W^{\text{élec}}$).
- Dans le cas d'une transformation **monotherme, monobare**: ΔG
- **Pour une transformation élémentaire isotherme, isobare** : $dG|_{T,p} \leq \delta W^{\text{élec}}$

B- Expression de $\delta W^{\text{élec}}$

- Rappel δW est le travail reçu par le système : il faut donc se placer dans la convention récepteur.
- $\delta W^{\text{élec}} = U \times i \times dt = U \times dq =$

- Soit $\delta W^{\text{élec}} = n_1 n_2 F (V_A - V_C) d\xi$
- **Rmq** : la charge transférée $q = \dots\dots\dots$

C- Principe d'évolution d'une cellule galvanique

- On a lors d'une transformation isotherme isobare : $dG|_{T,P} \leq \delta W^{\text{elec}}$
- Or $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$
- Soit $dG|_{T,P} = \Delta_r G \times d\xi \leq n_1 n_2 F (V_A - V_C) d\xi$
- Soit pour une évolution dans le sens $R \rightarrow P$ cad $d\xi > 0$

$$\Delta_r G \leq n_1 n_2 F (V_A - V_C)$$

D- Transformation reversible

- Lorsque la pile ne débite pas cad $i=0$ A, alors la transformation est quasi-statique et donc réversible donc :

$$\Delta_r G = n_1 n_2 F (V_A - V_C) |_{i=0} = n_1 n_2 F (E_{N1} - E_{N2})$$

- Donc $\Delta_r G = - n_1 n_2 F \times \text{fem}$
- **fem** d'une pile s'appelle **la force électromotrice ou la tension à vide de la pile**
- E_{N1} et E_{N2} étant les potentiels de Nernst. Les potentiels de Nernst peuvent simplement être notés E_i .

III- Grandeurs thermodynamiques

A- ΔrG

- $n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1 \rightarrow n_1 \text{Red}_2 + n_2 \text{Ox}_1$
- $\Delta rG = - n_1 n_2 F \times \text{fem} = - n_1 n_2 F \times (E_{N2} - E_{N1})$
- Avec E_{Ni} le potentiel de NERNST du couple i
- D'où $\Delta rG =$

- Soit $\Delta rG = - n_1 n_2 F (E^\circ_2 - E^\circ_1) + RT \ln Q$

B- Grandeurs de réaction standard

- pour la réaction : $n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1 \rightarrow n_1 \text{Red}_2 + n_2 \text{Ox}_1$
- $\Delta_r G^\circ = -n_1 n_2 F (E^\circ_2 - E^\circ_1) = -n_1 n_2 F \text{fem}^\circ = -RT \ln K^\circ$
- $K^\circ = \exp\left(\frac{n_1 n_2 (E^\circ_2 - E^\circ_1)}{RT}\right)$
 - si $(E^\circ_2 - E^\circ_1) > \frac{0,24}{n_1 n_2}$, on peut faire l'H que la réaction est quasi-totale
 - si $(E^\circ_2 - E^\circ_1) < -\frac{0,24}{n_1 n_2}$, on peut faire l'H que la réaction est quasi-nulle
- $\Delta_r S^\circ =$
 - car
 - $\frac{d \text{fem}^\circ}{dT}$ s'appelle le coefficient de température de la cellule galvanique.
- $\Delta_r H^\circ =$
 - car

C- Enthalpie libre de réduction électronique $\Delta_{\frac{1}{2}\text{red}}G_i$

- C'est l'enthalpie libre associée à la demi équation dans le sens de la réduction : $\text{Ox}_i + n_i e^- \rightarrow \text{Red}_i$
- $\Delta_{\frac{1}{2}\text{red}}G_i = - n_i F E_{Ni}$

D- Enthalpie libre standard de réduction électronique $\Delta_{\frac{1}{2}\text{red}}G_i^\circ$

- $\Delta_{\frac{1}{2}\text{red}}G_i^\circ = - n_i F E_i^\circ$, pour la demie équation **de réduction**
 $\text{Ox}_i + n_i e^- \rightarrow \text{Red}_i$
- Conséquence :
 - $\frac{n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1}{n_1 n_2} \rightarrow \frac{n_1 \text{Red}_2 + n_2 \text{Ox}_1}{n_1 n_2}$
 - $\frac{n_1}{n_2} \text{Ox}_2 + n_1 n_2 e^- \rightarrow n_1 \text{Red}_2$
 - $n_2 \text{Red}_1 \rightarrow n_1 n_2 e^- + n_2 \text{Ox}_1$
 - $\Rightarrow \Delta_r G^\circ =$

IV- Application au calcul de K ou d'un E°

- Calculer $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})$ connaissant $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.80 \text{ V}$ et $\text{pKs}(\text{AgCl}) = 10$

- Calculer $E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag})$ connaissant $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80\text{V}$ et $\beta(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)=10^{21}$

- De manière générale, une réaction qui consomme :
 - l'oxydant diminue le potentiel standard (la solution est plus réductrice ou moins oxydante) en rendant l'oxydant moins disponible
 - Le réducteur augmente le potentiel standard (la solution est plus oxydante ou moins réductrice)

- Donner la réaction en milieu basique de réduction de AgCl en Ag par CO puis déterminer K à l'aide de $E_1^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})=0,20\text{V}$, $E_2^\circ(\text{CO}_2/\text{CO})= -0,11\text{V}$ et pKe

Savoirs et savoirs-faire

- Thermodynamique fondamentale:
 - Énoncer la relation entre $\Delta_r G$ d'une réaction et les potentiels de Nernst E_{Ni} des couples mis en jeu.
 - Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction $\Delta_r G^\circ$ à partir des potentiels standard E°_i des couples.
 - Relier $\Delta_r G$ et la tension à vide d'une pile (fem).
 - Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
 - Déterminer $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$
- Applications :
 - Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
 - Décrire et justifier le fonctionnement d'une pile électrochimique : déterminer la polarité, le sens des e^- et de i , l'anode, la cathode, les $\frac{1}{2}$ réactions aux bornes, la réaction de fonctionnement, la fem