

LC8: Thermodynamique d'oxydoréduction en solution aqueuse

élément imposé: électrode de référence

Bibli: - Thomandré

- Fasset PCSI

- Techniq exp^{ale}, A-S Bernard

Niveau: L2

Pré-requis: - Thermodynamique X_T (notⁿ X_T ; condⁿ d'éq; sens d'évolution) (L2)

- Electrostatique (notion de potentiel, d'énergie potentielle électrostat) (L1)

(L1/L2) - Notion d'oxydoréduction: oxydant (réducteur, 1/2-equation; ≠ espèce d'électrode)

- Réactions^{acide-base} prépondérantes (règle du gamma) (L1)

Intro péda:

Cours de niveau L2 qui serait dans toute une séquence de cours sur l'électro

En L1, étudiants ont vu les bases de l'oxydoréduction là on va plus s'intéresser

à l'électrochimie plus en particulier → fait intervenir une interface et réactⁿ à l'interface

Cours suivant cours d'intro à l'électrochimie (appel d'oxydo-réduction et introduction des cellules électrostat; électrodes...)

Choix de ne traiter qu'une partie de la thermodyn (car gros chapitre)

qui correspond plutôt à un cours du chapitre de thermodynamie des réactions

d'oxydoréduction et traitant plutôt de l'électrochimie (cf élémⁿ imposé)

Ce cours pourra être suivi d'un d'un cours sur les diagrammes.

Difficultés: → bien comprendre que l'on a des esp chargées en solution simp. du potⁿ
(on fera bien les démo pour le comprendre).

→ On va tjx mesurer des différences de potⁿ → on insistera Mt au long de la leçon dessus.

Obj: Savoir décrire les réactions d'oxydoréduction^{en solut aqueuse} d'un pt de vue thermo, savoir prédire le sens d'évolutⁿ d'un syst et savoir calculer les grandeurs physiques associées.

TD: Etude d'autres piles ou autres électrodes

TP: Kitage potentiométrique; manipulation de piles.

alors le potentiel d'électrode
 on de Nernst (1889) (on mesure empiriquement) $E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$ à 25

Intro:

Vous savez déjà ce qu'est une réaction d'oxydo-réduction
 (rappel déf diapo)

Aujourd'hui, on va s'intéresser à un domaine particulier
 de l'oxydo-réduction qui est l'électrochimie qui fait intervenir
 ≠ interfaces et entre autres des électrodes.

I) Systèmes d'oxydoréduction à l'équilibre

A) Potentiel électrochimique et conditions d'équilibre

* Potentiel électrochimique = équivalent μ_i^0 mais pour espèces chargées soumises à champ électro

On a tjrs la contrib^o du μ_i^0 et, en plus, contrib^o électrostatique (Σ pour

Pour une molécule de charge $q = ze$ $\rightarrow E_{el} = ze\phi$

$\phi = \mu_i^0$ interne de la phase dans laquelle se trouve l'espèce.

\rightarrow à l'échelle molaire, on a $E_{el} = zeN_A\phi = zF\phi$

\hookrightarrow valeur de Faraday
= 96485 C.mol⁻¹

$$\rightarrow \mu_i^0 \text{ électrochimique : } \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i$$

R_g : expression valable pour toutes les esp participant à l'éq électrochimique

Donc aussi pour l' $e^- \rightarrow z = -1 \rightarrow \tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\phi_{\text{phase}}$

* μ_i^0 \rightarrow condit d'éq pour réact X_g

$\rightarrow \mu_i^0 \text{ électrochimique} \rightarrow$ " " " " électrochimique

* par analogie, on a
$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$$

$\nu_{Ox} = \nu_{e^-} = \nu_{Red}$

à l'éq: $0 = \Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i + F \left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i N_i \phi_S + n \phi_{\text{ref}} \right)$

Par conservation de la charge: $\sum_{i \neq e^-} \nu_i z_i + n = 0$

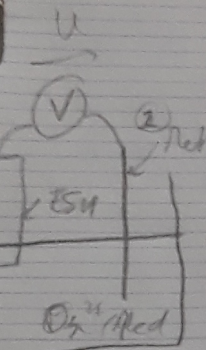
$\rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = -nF (\phi_{\text{ref}} - \phi_S)_{\text{eq}}$
 $E_{\text{electrode}}$

$\rightarrow \Delta_r \tilde{G} = -nF E_{\text{electrode}}$

Tr: Comment avoir E_{eq}

B) Relation de Nernst

On a dit $E_{\text{cell}} = \frac{-\Delta_r G}{nF} = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^0 - RT \sum_i \nu_i \ln a_i}{nF} = \frac{-RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)}{nF}$



On ne peut mesurer que $\Delta_r G$ → on va avoir besoin d'une référence
 → on va utiliser électrode dont on connaît le potentiel = ESH → $H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$
 $a_{H^+} = 1$

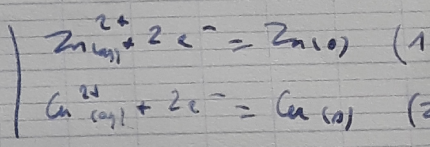
On a alors le potentiel d'électrode relatif donné par la relation de Nernst (1889) (on choisit empiriquement)
 $E_{\text{eq/ref}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[M_{\text{ox}}]}{[M_{\text{red}}]} \right)$ à 25°C

Tr: on a vu les conditions d'éq et que celles-ci étaient reliées, au potentiel d'oxydation
 → peut se prévoir les réactions
 (C) Sens d'évolution de la réaction d'oxydoréduction

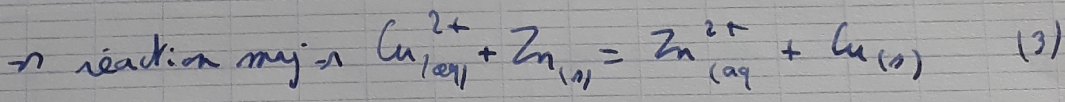
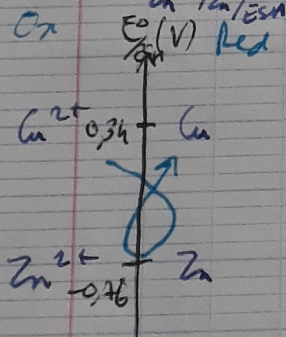
Si on a plusieurs espèces en solution, comment savoir quelle réaction va se faire majoritairement?

→ Règle du gamma

on a: on a $Zn(s)$; $Zn^{2+}(aq)$; $Cu(s)$; $Cu^{2+}(aq)$



$E^0_{Zn^{2+}/Zn/ESH} = -0,76V$ $E^0_{Cu^{2+}/Cu/ESH} = 0,34V$



Comment avoir la constante de réaction: (3) = (2) - (1) $\Delta_r G^0 = -nF$

→ $\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0_2 - \Delta_r G^0_1 = -2F (E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn})$
 ↳ 2e- échangés

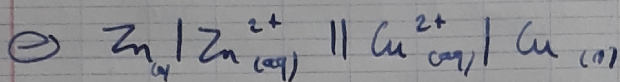
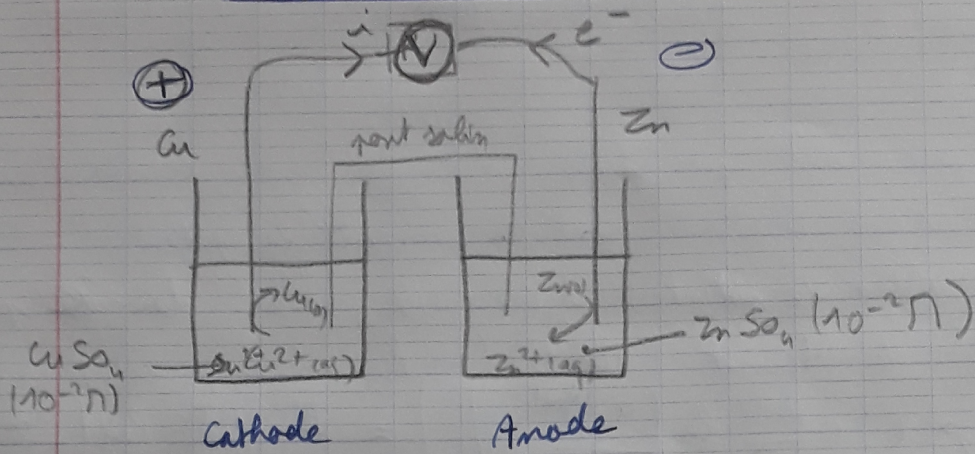
et $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$
 → $K = e^{\frac{2F}{RT} \ln (E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn})}$ à 298K = $e^{\frac{2}{0,06} (0,34 - (-0,76))} = 8,40 \times 10^8$

→ Même conditions d'évolution que pour réaction $X \rightleftharpoons Y$ → $Q < K$
 $Q > K$

Tr: Maintenant que l'on a défini toutes ces grandeurs on va essayer de les mettre en application concrètes.

II) Applications

A) Les piles : en de la pile Daniell



$$f.e.m. = \boxed{e = E_{\text{cath}} - E_{\text{anode}}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}/\text{ESH}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{ESH}}$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}/\text{ESH}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}/\text{ESH}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \right) = 0,34 - (0,03 \times 2) = 0,28 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{ESH}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{ESH}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} \right) = -0,76 - (0,03 \times 2) = -0,82 \text{ V}$$

$$\rightarrow e = 0,28 + 0,82 = \underline{1,10 \text{ V}}$$

On peut aussi quantifier le rendement grâce à la loi de Faraday :

$$\text{Loi de Faraday : } \boxed{\text{nombre de moles converties} = \frac{Q}{nF}}$$

→ mesure masse barre de Cu avant et après passage courant → nombre de moles converties

→ mesure du courant (tension aux bornes résistance) → $Q_{\text{mesuré}}$

$$\rightarrow \text{rendement faradique : } \eta = \frac{Q_{\text{mesuré}}}{Q_{\text{thé}}} \quad \text{avec } Q_{\text{thé}} = n n F$$

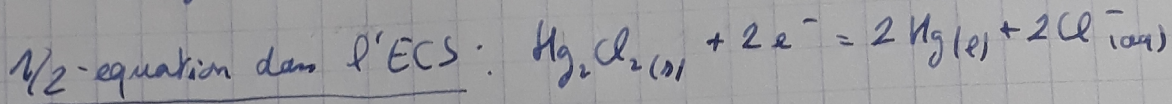
Tu : on a étudié qq chose que vous connaissez bien, maintenant, on va étudier plus en détail ce dont on a parlé pour donner la relation de Nernst: les électrodes de référence.

B) Les électrodes de référence

Electrode de réf = qui a un potentiel fixe

Les plus utilisés = ENH, electrode au chlorure d'Ag, ECS.
1^{er} exp. 2^{er} exp.

On va essayer de retrouver le potentiel de l'ECS avec la relation de Nernst



$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})_{\text{ENH}} = 0,271 \text{ V}$$

$$\text{et } K_s(\text{KCl}_{\text{sat}}) = 7,0$$

D'après la relation de Nernst, on a : $E_{\text{ECS/ENH}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})_{\text{ENH}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{\frac{[\text{Cl}^-]^2}{c^0}} \right)$

or la solution de KCl est saturée donc $[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{sat}}$

$$\text{et } K_s = \frac{[\text{K}^+]_{\text{sat}} [\text{Cl}^-]_{\text{sat}}}{c^0} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{sat}}^2}{c^0} \quad \text{d'où } \frac{[\text{Cl}^-]^2}{c^0} = K_s$$

$$\rightarrow E_{\text{ECS/ENH}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})_{\text{ENH}} - 0,03 \log(K_s) = 0,271 \text{ V} - 0,025 \approx 0,24$$

Lcl :

our: étude de titrage potentiométrique