

LC 8 Transfert d'électrons en chimie (oxydo-réduction, électrochimie analytique, conversions énergie électrique-énergie chimique)

Introduction

Problématique

Exemples quotidiens

1. démarrage d'une voiture (batterie rechargée pdt le fonctionnement de la voiture), corrosion d'une structure, fonctionnement d'une pile
2. synthèse industrielle : production de Al(s) , $\text{Cl}_2(\text{g})$.
3. biologie : photosynthèse et respiration
4. oxydants et réducteurs classiques à connaître

Titres possibles :

- *Conversion énergie électrique - énergie chimique*
- *Phénomènes de corrosion*
- *Electrochimie analytique*

bibliographie :

-
-

Logiciels :

-
-

Programme :

1. 1^{re} : couple oxydant-réducteur, écriture d'une réaction d'oxydo-réduction, fonctionnement d'une pile
2. L1 : **oxydoréduction** : problématique du **transfert de particules** = transfert d'électrons.

Notions :

- couple oxydant-réducteur, équilibrage d'une réaction d'oxydo-réduction, nombre d'oxydation (def. à partir de l'électronégativité des éléments et de la formule de Lewis, définition d'un oxyde) : une réaction d'oxydo-réduction s'accompagne de la variation du nombre d'oxydation de plusieurs éléments, lien avec la classification périodique
 - 1.
 - 2.

- pile = 2 électrodes (ou demi-pile), pont salin. Etude de la pile Daniell : on observe la décoloration du compartiment du cuivre et la corrosion du zinc
 1. écriture conventionnelle
 2. fem ou tension à vide, dépendance avec la concentration (valeurs Dunod p. 947)
 3. déf des cathode (réduction) et anode (oxydation)
 4. différence entre la situation de la pile (électrochimie) et celle d'une lame de zinc en contact avec du cuivre (oxydo-réduction) : circulation d'énergie dans le circuit => conversion énergie chimique/énergie électrique
 5. potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction, équation de Nernst (impérieuse nécessité de l'écrire à partir d'une demi-équation écrite avec H^+) : excellente correspondance entre la fem théorique et expérimentale
 6. état d'équilibre chimique d'une pile (à l'équilibre de la pile les concentrations vérifient la loi de Guldberg-Waage en solution), capacité d'une pile
- types d'électrodes
 1. électrode à gaz : électrode standard à hydrogène est une électrode théorique (correspondant à une extrapolation d'une électrode pratique)
- thermodynamique de l'oxydoréduction : prévision du sens de réaction
 1. diagramme de prédominance en fonction de E : analogie avec le pH en acido-basicité
 2. sens spontanée de l'échange électronique : échelle des E
 3. échelle des E° : diagramme de force : réaction totale ou non ? (attention une réaction favorable thermo. n'est pas forcément spontanée : phénomène de blocage cinétique (métastabilité), réaction totale.
 4. superposition des diagrammes de prédominance
 5. calcul des constante d'équilibre K° : égalisation des deux potentiels
 6. méthode de la réaction prépondérante
 7. instabilité de Cu^+ .
 8. influence de l'acido-basicité ou de la complexation sur le potentiel : stabilisation de Cu^+ en milieu ammoniacal.
 9. diagramme de Frost
- titrage d'oxydoréduction, suivi potentiométrique : exemple du titrage du Fe^{2+} (obtenue à partir de sel de Mohr) par Ce^{4+} : quantitatativité et rapidité de la RT, courbe théorique $E_{Pt} = f(v)$. Ou de Fe^{2+} par MnO_4^- (acide sulfurique ajouté) : méthode des tangentes inadaptée car courbe dissymétrique au voisinage de l'équivalence. Ecart entre potentiel standard tabulés et ceux mesurés sur la courbe de titrage expérimentale selon la loi de Nernst : due à la présence d'ions sulfate complexant => potentiel standard apparent
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : lien entre grandeur thermodynamique et potentiel d'oxydoréduction :
 1. 1er principe et 2nd principe appliqué à une pile (travail électrique maximale récupérable), prise en compte des réactions électrochimique (loi de Nernst), cas d'une évolution isobare isotherme réversible (courant nul), notion d'enthalpie libre de 1/2 eq red/ox (ou enthalpie libre électrochimique). La création d'entropie dépend de la manière dont on fait la réaction.

2. r_q : le passage du courant peut être spontané ou non (générateur ou récepteur)
 3. utilisation de la fem et du coefficient de température de la pile pour la détermination des grandeurs de réaction
 4. utilisation de l'enthalpie libre électrochimique pour le calcul de constante d'équilibre de réaction d'oxydoréduction (alternative à l'égalisation des potentiels de Nernst) et l'obtention de relations entre potentiel standard d'oxydoréduction.
- Cinétique des réactions d'oxydoréduction : cinétique hétérogène (réaction à la surface de l'électrode) et pas homogène.
1. générateur électrochimique : conversion d'énergie électrique en énergie mécanique (alimentation d'un moteur) ou thermique (effet joule dans une résistance)
 2. récepteur électrochimique : batterie ou accumulateur
 3. l'intensité mesure de la vitesse d'une réaction d'oxydoréduction. Signe conventionnel du courant. Densité de courant. Propriété essentielle du circuit : intensité égale en tout point => point de fonctionnement du système.
 4. comportement cinétique d'un système électrochimique compris par sa courbe $i=f(E)$: montage à 3 électrodes (potentiostat, boucle de rétroaction)
 5. allure qualitative des courbes (présence de l'oxydant et du réducteur) : observation du potentiel de Nernst à courant nul, des courants limites, des surtensions. Distinction système lent ou rapide : nombre de points d'inflexion
 6. facteurs influençant la cinétique : transfert de charge (= la cinétique de transfert de l'électron : dépend du couple (réorganisation pour passer de ox à red) et du métal : exemple du couple H_3O^+/H_2) Critère quantitatif pour un couple rapide ou lent : surtension cathodique ou anodique $\eta(i)$ (dépend du courant) Critère semi-quantitatif : surtension seuil ou à vide. transfert de matière : convection, diffusion (couche de Nernst et loi de Fick, modélisation affine, courant limite de diffusion : ODG), murs du solvant => domaine d'inertie électrochimique du solvant, solvant organique pour les accumulateurs au lithium très réducteur), migration (électrolyte support)
 7. méthode de tracé schématique semi-quantitatif des courbes : calcul du potentiel d'éq à partir de la composition de l'électrode par l'équation de Nernst, placement de la courbe par la donnée des surtensions seuils. Cas des potentiels de demi-vague = potentiel standard du couple pour un couple rapide. Sinon on l'augmente de la surtension seuil
 8. loi d'additivité des courants
 9. utilisation des courbes pour l'interprétation des électrolyses et des piles

Expérience :

- étude de la pile Daniell cuivre/zinc : vérification de la loi de Nernst, tracé des courbes $i=f(E)$
- étude de l'accumulateur au plomb
- expérience de la frontière mobile : visualisation de la migration de H^+ par un indicateur coloré acido-basique

Ouverture :

—

Plan détaillé :

I.

1

II.

III.

Questions :

—