

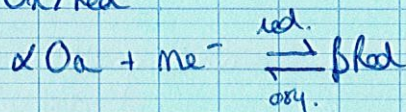
Oxydoreduction

Thermodynamique redox

• Rappel de la formule de Nernst

- ↳ oxydant = capable de capter des électrons
- ↳ réducteur = " de céder " "

Couple Ox/red



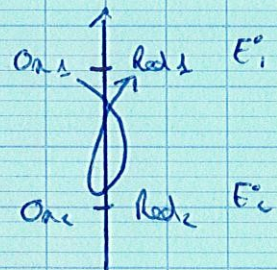
$$\rightarrow E = E^\circ + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right) \underset{298\text{K}}{\approx} E^\circ + \frac{0,06}{m} \log \left(\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right)$$

Les électrons n'ayant pas d'existence en solution, ils sont échangés entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

$$\text{↳ éq entre 2 éqat}^\circ \rightarrow E = E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{n_1} \log(\dots) = E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{n_2} \log(\dots)$$

$$\rightarrow K = 10^{\frac{n_1(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$$

Sens de la react $E_1^\circ > E_2^\circ$ ($K > 1$) règle du Y

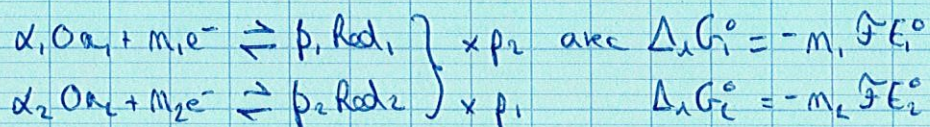


• Soit la demi-éq redox $\alpha_1 \text{Ox}_1 + m_1 e^- \rightleftharpoons \beta_1 \text{Red}_1$

L'enthalpie libre de réaction s'écrit

$$\Delta_r G_1^\circ = -m_1 F E_1^\circ$$

Dans le cas d'une réaction redox entre Ox_1 et Red_2



Avec $m = p_1 m_2 = p_2 m_1$, il vient $p_2 \alpha_1 \text{Ox}_1 + p_1 \beta_2 \text{Red}_2 \rightleftharpoons p_2 \beta_1 \text{Red}_1 + p_1 \alpha_2 \text{Ox}_2$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = p_2 \Delta_r G_1^\circ - p_1 \Delta_r G_2^\circ = -F (m_1 p_2 E_1^\circ - m_2 p_1 E_2^\circ) = -m F (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

↳ Si $E_1^\circ > E_2^\circ \Rightarrow$ la réaction est favorisée ($\Delta G^\circ < 0$) dans le sens direct (règle du Y)

↳ l'affinité chimique de la réaction redox est $A = -\Delta_r G = nF(E_1 - E_2)$

↳ condit° d'évolution thermodynamique dans le sens direct ($A > 0$ ou $\Delta_r G < 0$) se traduit par $E_1 > E_2$

Condit° d'équilibre $A = 0 \rightarrow$ égalité des potentiels.

On a aussi

$$A = nF(E_1^\circ - E_2^\circ) + RT \ln \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\nu_1} a(\text{Red}_2)^{\nu_2}}{a(\text{Red}_1)^{\nu_1} a(\text{Ox}_2)^{\nu_2}} \right)$$

$$A = A^\circ - RT \ln(Q)$$

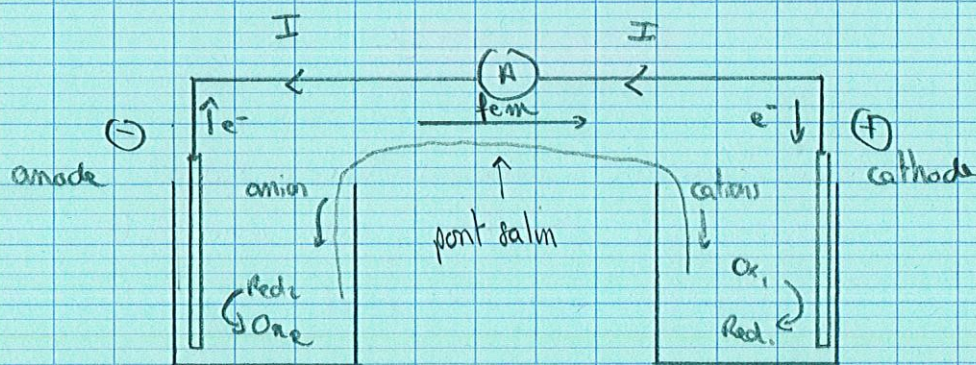
Piles électrochimiques

Une cellule électrochimique est l'association de 2 demi-piles. L'électrode où se déroule une oxydation est l'anode, celle où se déroule une réduction est la cathode.

Dans le cas où la réaction est thermodynamiquement spontanée, la cellule fonctionne en pile et la réaction de décharge de la pile est celle prévue par la règle du Y.

On adopte une convention générateur, l'anode est la borne négative, la cathode la borne positive.

↳ La tension à vide e est alors $e = E_1 - E_2 = E_c - E_a$



• Une pile électrochimique est un syst. en évolut. monothème et monobare pour l'extérieur à la temp. T et press. p^0 .

Soit le syst. en évolut. entre 2 états d'éq.

1^{er} principe : $\Delta U = Q + W_e + W_{ef} = Q - p_0 \Delta V + W_{ef}$

2nd principe : $\Delta S = \frac{Q}{T_0} + S_{créé}$ soit $\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$ car $S_{créé} \geq 0$

On élimine Q : $\Delta U \leq T_0 \Delta S - p_0 \Delta V + W_{ef} \Rightarrow \Delta(U + p_0 V - T_0 S) \leq W_{ef}$

Le syst. évolue entre 2 états : $i \rightarrow f$ et $p_i = p_f = p_0$
 $T_i = T_f = T_0$

$\Rightarrow \Delta(U + p_0 V - T_0 S) = (U_i + p_i V_i - T_i S_i) - (U_f + p_f V_f - T_f S_f)$
 $= G_f - G_i = \Delta G$

$\Rightarrow \Delta G \leq W_{ef}$

Si le syst. doit fournir du travail à l'ext., $W_{ef} < 0$, cette rel. donne :

$-W_{ef} \leq -\Delta G \Rightarrow |W_{ef}| \leq G_i - G_f$

ce qui suppose que $G \downarrow$, et que le travail effectivement récupérable ne peut excéder le diminut. de la fonct. G , le travail max. récupérable étant obtenu pour une évolut. réversible.

• Le travail électrique reçu par la pile est l'opposé de celui qu'elle fournit (c'est un générateur) et donc $\delta W_{ef} = -u i dt < 0$ où $u = e - u_i$ est la différence de potentiel à ses bornes lorsqu'elle débite (r est la résistance interne)

$\delta W_{ef} = -(e - u_i) i dt$

Le syst. de temp. T et press. p est néé d'une react. électrochimique pour laquelle on considère une variat. élémentaire pour évolut. monobare ($p_{ext} = p_0$) et monothème ($T_{ext} = T_0$). Les 2 principes s'écrivent :

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q = -p_0 dV + \delta W_{ef} + \delta Q_{ech} \\ dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé} = \frac{\delta Q_{ech}}{T_0} + \delta S_{créé} \end{cases}$$

$\Rightarrow dU - T_0 dS + p_0 dV = \delta W_{ef} - T_0 \delta S_{créé}$

En posant $G^* = U + p_0 V - T_0 S$ alors $dG^* = dU + p_0 dV - T_0 dS$

$$dG^* = \delta W_{el} - T_0 \delta S_{ca}$$

Or $dG = V dp - S dT - A d\varphi$ mais pour évoluer mécaniquement et thermiquement réversible (par conséquent isobare et isotherme)

$$dG = -A d\varphi = \Delta_x G d\varphi$$

G^* et G sont des fct^o d'état et pour une évolution isotherme et isobare $dG = dG^*$ d'où

$$\Delta_x G d\varphi = \delta W_{el} - T \delta S_{ca}$$

Le plus $dq = i dt$ charge débitée par la pile $\Rightarrow \delta W_{el} = -e dq + i i^2 dt$

En considérant que le bilan redox de la react^o électrochimique correspond à l'échange de n électrons alors $dq = n F d\varphi$ ($F = d_{n,e}$)

$$\delta W_{el} = -n e F d\varphi + i i^2 dt$$

$$\Rightarrow dG = \Delta_x G d\varphi = -n F e d\varphi + i i^2 dt - T \delta S_{ca}$$

Si l'effet Joule négligeable $i i^2 \ll e i$ et si react^o chimique réversible $\delta S_{ca} = 0$
alors :

$$\Delta_x G = -n F e$$

Si l'évolution spontanée (directe $d\varphi > 0$) de la react^o est telle que $\Delta_x G = -n F e < 0$
c'est-à-dire $e > 0$ avec $dq = n F d\varphi > 0$.

Le courant $i = dq/dt > 0$ débite du \oplus vers \ominus par l'intermédiaire du circuit externe.

Courbes courant-potentiel

Au cours d'un processus électrochimique, il y a déplacement de matière de réactifs de la solut^o (électrolyte, conduction ionique) vers la surface de l'électrode ; échange électronique à la surface de l'électrode (conducteur électronique) ; déplacement de matière de produits de la surface de l'électrode vers la solut^o.

↳ déplacement de matière = diffus^o ; migration ; convection

• Cas d'un processus cathodique $Ox + ne^- \rightarrow Red$, la charge élémentaire arrivant à l'électrode pendant la durée dt est $dq = -ne \cdot d\xi$ et l'intensité arrivant à l'électrode (orientat° électrode \rightarrow solut°) est $i = \frac{dq}{dt} = -nF \frac{d\xi}{dt} = -nF v_{red}$

où v_{red} est la vitesse de reduct°

• Cas d'un processus anodique $Red \rightarrow Ox + ne^-$

\rightarrow même raisonnement $i = \frac{dq}{dt} = +nF \frac{d\xi}{dt} = +nF v_{ox}$ v_{ox} = vitesse d'oxidat°

Les 2 processus peuvent se produire simultanément, on a $i = nF (v_{ox} - v_{red})$

↳ si le processus anodique prédomine $i > 0$

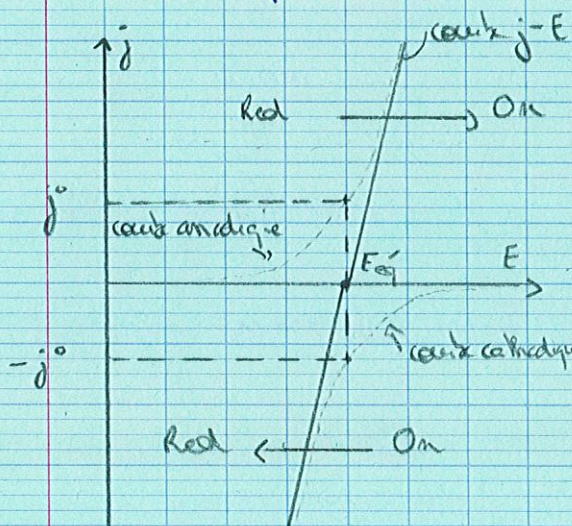
" cathodique " $i < 0$

À l'éq $i = 0 \rightarrow$ oxidat° et reduct° simultanées $\rightarrow v_{red} = v_{ox}$

• L'utilité de la densité de courant $j = i/S$ permet de s'affranchir de la taille et de la forme des électrodes

↳ j intensive et i extensive

Systeme rapide



• À l'éq. $j = 0$ et E_{eq} est parfaitement défini expérimentalement

• Si $E \neq E_{eq}$ un courant notable traverse l'électrode (même pour une valeur faible de la surtension $\eta = E - E_{eq}$)

• Il existe un domaine de potentiel pour lequel oxidat° et reduct° peuvent se produire simultanément avec une vitesse notable.

j^0 est appelé densité de courant d'échange et est égale à la densité de courant anodique d'éq.

↳ si j^0 est grand \rightarrow syst. rapide

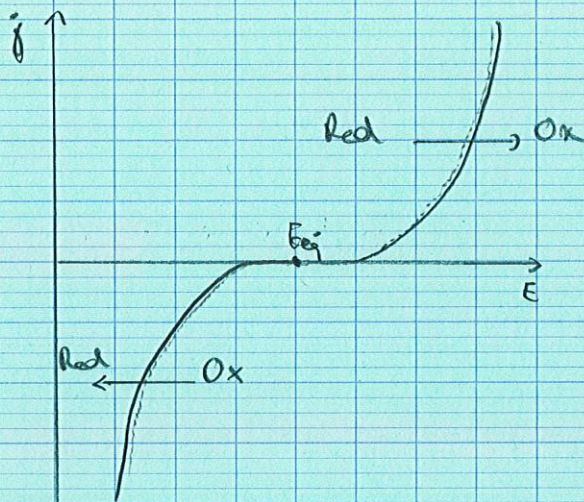
↳ si j^0 est faible \rightarrow syst. faible

La surtension est définie par $\eta(j) = E - E_{eq}$

↳ $\eta > 0$ processus anodique

$\eta < 0$ cathodique

• Système lent



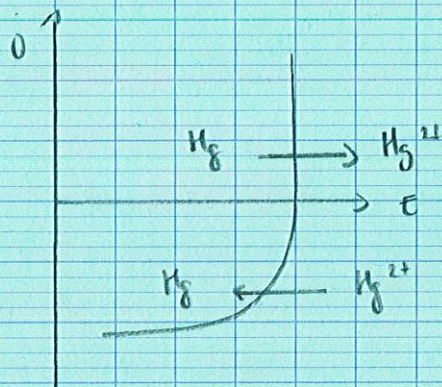
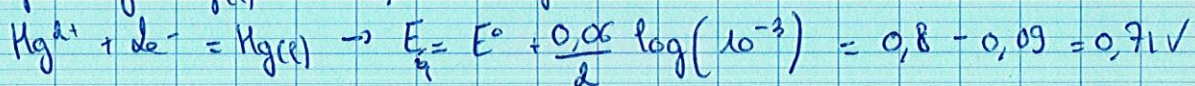
À l'éq. $j = 0$ et E_{eq} est mal défini expériment.

(non mesurable mais calculable)

• Il faut imposer une valeur du potentiel bien différente de E_{eq} (pot. surtens^o) pour qu'un courant notable traverse l'électrode

• Il n'existe pas de domaine de potentiel pour lequel oxydat^o et reduct^o peuvent se produire simultanément avec une interx normale

• Exemple $Hg^{2+}/Hg(c)$ $E^0 = 0,8V$ $[Hg^{2+}] = 10^{-3}$



E_{eq} à $j = 0$!

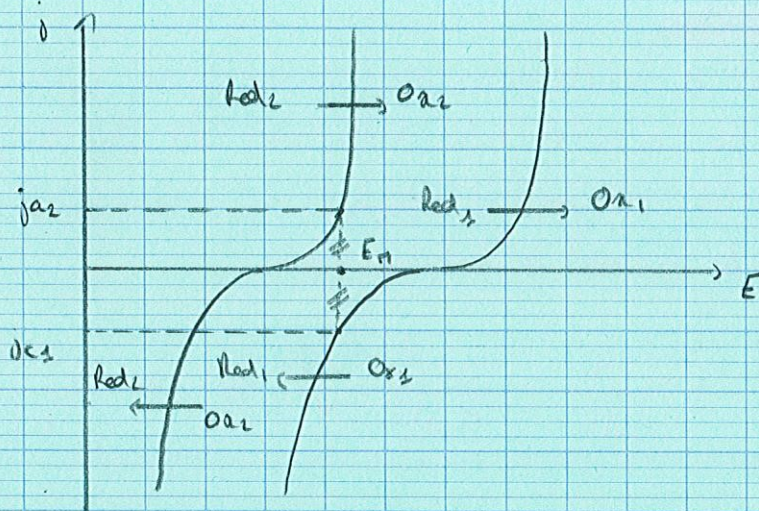
• oxydat^o (partie anodique) de $Hg(c)$, qui peut être limitée par la diffus^o

• reduct^o (part. cathodique) de Hg^{2+} , qui peut être limitée par la diffus^o → existence du plateau dont la hauteur est \propto à $[Hg^{2+}]$

• Soit 2 syst. lents.

↳ il ya simultanément oxydat^o de Red₂ et reduct^o de Ox₂.

À l'éq. $j_{ox} + j_{red} = 0$ et le potentiel mes par l'électrode est un potentiel mixte E_H qui dépend des 2 couples en présence.



Electrolyse

• Un générateur externe permet la réalisation d'une réaction non spontanée, il s'agit de la réaction d'électrolyse (contraire d'une pile où une réaction spontanée génère le passage d'un courant).

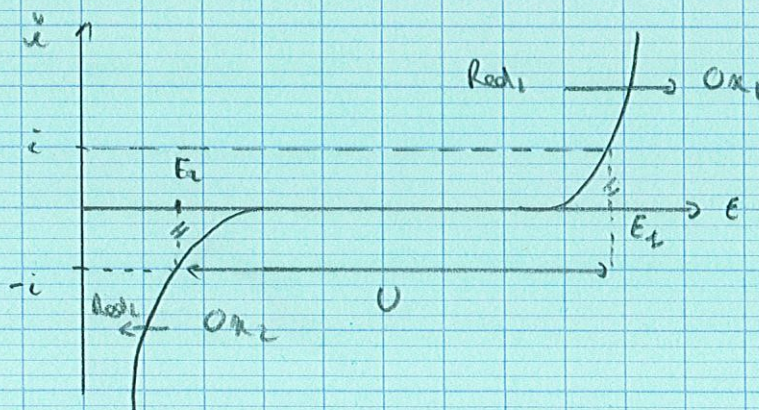
À l'anode (cathode), l'oxydat° (le reduct°) nécessitant le plus petit potentiel d'oxydat° (le + grand pot. de reduct°) est majoritaire.

Le temps nécessaire à l'électrolyse tient compte des potentiels redox thermos et des surtensions cinétiques $U = E_a - E_c = E_1 - E_2$

En tenant compte de la chute ohmique liée à la résistance du syst. électrolyte / électrodes, il vient

$$U = \underbrace{E_{eq1} + \eta_a}_{\text{pot. d'oxydat° de Red}_1} - \underbrace{(E_{eq2} + \eta_{c20})}_{\text{pot. de reduct° de Ox}_2} + R_i$$

chute ohmique



Loi de Faraday

La formation de m/M moles de substance formée correspondent à l'échange de $m \mathcal{F} / M$ moles d'électrons soit une charge

$$q = m \mathcal{F} / M \quad \text{avec } \mathcal{F} = N_A e$$

L'intensité du courant d'électrolyse est

$$i = \frac{q}{\Delta t} = \frac{m \mathcal{F}}{M \Delta t} = j S \quad \text{soit } m = \frac{j S M \Delta t}{n \mathcal{F}}$$