

Energie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Etude thermodynamique d'une cellule électrochimique

Etude thermodynamique d'une réaction d'oxydoréduction

Cinétique des réactions d'oxydoréduction

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Rappel : Condition d'évolution pour $W_u \neq 0$

$$dG = (T_e - T)dS - SdT + (p - p_e)dV + Vdp - T_e \delta Si + \delta W_u$$

Pour une transformation isotherme (monotherme) et isobare (monobare)

$$dG = -T_e \delta Si + \delta W_u \quad \Rightarrow_{\delta Si > 0} \boxed{dG \leq \delta W_u} \quad (\Leftrightarrow) \quad \boxed{\Delta G \leq W_u}$$

Etude thermodynamique d'une cellule électrochimique

Une cellule électrochimique **échange de l'énergie électrique W_u avec l'extérieur.**

Dans un **électrolyseur** : l'énergie électrique est reçue ($W_u > 0$) et stockée sous forme chimique.

Dans une **pile** : l'énergie chimique est transformée en énergie électrique fournie à l'extérieur ($W_u < 0$).

Fonctionnement en pile :

Transformation spontanée

Travail électrique maximal récupérable

Fonctionnement en électrolyseur :

**Possibilité d'évolution dans le sens
inverse du sens spontané**

Travail électrique minimal à fournir

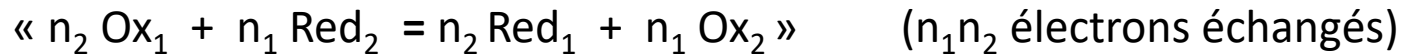
Conditions de fonctionnement réversible

Faut-il ou non séparer les compartiments anodiques et cathodiques ?

Tension à vide d'une pile (f.e.m), tension seuil pour une électrolyse

Soit la cellule : $\text{Pt}_2 \mid \text{Ox}_2, \text{Red}_2 \parallel \text{Ox}_1, \text{Red}_1 \mid \text{Pt}_1$ $(V_1 - V_2)_{i=0} = E_1 - E_2$

Réaction au sein de la cellule :



Signification de $n_1 n_2$

Pour un avancement df dans les conditions réversibles
(soit $n_1 n_2 df$ moles d' e^- échangés)

$$dG = \delta W_u \Rightarrow \Delta_r G \cdot df = (-e)(n_1 n_2 df) dP(V_1 - V_2)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G \cdot df = -n_1 n_2 F (E_1 - E_2) \cdot df$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{array}{l} \Delta_r G = -n_1 n_2 F (E_1 - E_2) \\ \text{ou} \\ \mathcal{A} = n_1 n_2 F (E_1 - E_2) \end{array}}$$

Réaction de Ox_1
sur Red_2
équilibrée pour
 $n_1 n_2$ électrons
échangés

$$E_1 - E_2 = - \frac{\Delta_r G}{n_1 n_2 F} \begin{array}{l} \doteq \text{tension à vide} \\ \text{pour la pile} \\ \doteq \text{tension seuil pour} \\ \text{l'électrolyseur} \end{array}$$

Pile à combustible

Calculer la f.e.m de la pile à combustible méthanol/O₂ lorsqu'elle fonctionne dans les conditions standard à 25°C de façon réversible;

Données à 25°C :

espèce	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)	CH ₃ OH _(l)
$\Delta_f G^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	-394,4	-237,2	-166,4
$\Delta_f H^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	-393,5	-285,2	-238,7

Détermination des grandeur de réaction de la réaction d'une pile

Soit la pile : (-) Ag_(s) | AgCl_(s) | KCl_(aq) 0,10 mol/L | Hg₂Cl_{2(s)} | Hg_(l) (+)

La réaction associée est : 2 Ag_(s) + Hg₂Cl_{2(s)} = 2 AgCl_(s) + 2Hg_(l)

A 25°C on mesure la force électromotrice $e = 46 \text{ mV}$ et une étude de l'influence de la température sur la force électromotrice conduit à : $\frac{de}{dT} = 0,346 \text{ mV/K}$

En déduire les valeurs de l'enthalpie libre standard, de l'entropie standard et de l'enthalpie standard de réaction de la réaction de la pile.

Expression du potentiel de Nernst

Soit la pile $\text{Pt} \mid \text{H}^+, \text{H}_2(\text{g}) \parallel \text{Ox}, \text{Red} \mid \text{Pt}$
 ESH

Réaction associée : $\text{Ox} + \frac{n}{2} \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{(n\text{e}^-)} \text{Red} + n \text{H}^+$

Par définition : $E = (V(\text{Pt}, \Delta) - V(\text{Pt}, \text{G}))_{i=0}$

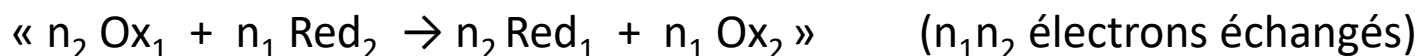
$$\text{soit } E = - \frac{\Delta_r G}{nF} = - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})} \frac{a(\text{H}^+)^n}{a(\text{H}_2, \text{g})^{n/2}} \right)$$

$$E = E^\circ(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right]$$

Etude thermodynamique d'une réaction d'oxydoréduction

Relation l'affinité chimique de la réaction redox et les potentiels de Nernst de couples mis en jeu

Soit la réaction d'oxydoréduction :



On lui associe par la pensée la pile: $\text{Pt}_2 \mid \text{Ox}_2, \text{Red}_2 \parallel \text{Ox}_1, \text{Red}_1 \mid \text{Pt}_1$

$$\Delta_r G = - n_1 n_2 F (E_1 - E_2)$$

$$\mathcal{A} = n_1 n_2 F (E_1 - E_2)$$

Affinité chimique standard associée à une demi-équation électronique

Soit la demi-équation : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

Par convention on lui associe l'affinité chimique standard

$$\mathcal{A}_{1/2}^0 (\text{Ox}/\text{Red}) = + n F E^0 (\text{Ox}/\text{Red})$$

Calcul de K° ; détermination de la valeur de E° à partir de données thermodynamique

Réaction redox couplée à des réactions de précipitation ou de complexation

- a) Donner l'équation de la réaction prépondérante à considérer quand on met Cu^{2+} en présence d'un excès de I^- . Quels sont les couples redox mis en jeu ?
- b) Calculer $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)})$.
- c) Calculer la constante de la réaction qui se produit.
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$, $\text{p}K_s(\text{CuI}) = 12$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$