

Chapitre 10 Transformation chimique et énergie électrique

Introduction : une idée nouvelle

(toutefois logique dans le cadre des réactions d'oxydoréduction)

S'il y a transfert d'électrons lors d'une réaction d'oxydoréduction, il est normal de trouver ici un lien entre la chimie (catégorie oxydoréduction) et l'électricité (l'art de faire circuler des électrons).

- Un bon réducteur est une espèce qui peut facilement s'oxyder, une espèce qui peut facilement céder (expulser) des électrons, un bon « pôle moins », en quelque sorte.
- Un bon oxydant est une espèce qui peut facilement être réduite, une espèce qui peut facilement fixer (attirer) des électrons, un bon « pôle plus », en quelque sorte.

Il serait donc cohérent qu'un couple Ox/réd puisse être caractérisé à l'aide d'une valeur associée à une grandeur électrique : un potentiel électrique (en V).

- Si ce potentiel est élevé, le couple a des chances de jouer le rôle de bon « pôle plus », c'est-à-dire qu'il y aura une forte aptitude à fixer des électrons. Ainsi l'oxydant de ce couple sera fort. Ainsi, le réducteur du couple n'aura pas une forte aptitude à éjecter des électrons et sera dit faible.
- Si le potentiel est bas, le couple a des chances de jouer le rôle de bon « pôle moins », de pôle facilement éjecteur d'électrons, c'est donc ici le réducteur de ce couple qui est fort (et l'oxydant faible).

I Expériences permettant d'accepter l'idée (électrochimie)

1) La pile

a. Description

Constituons une pile « cuivre-zinc » (programme de 1^{ère} S) :

- Dans chaque compartiment sont présentes les deux espèces de chaque couple : $Zn^{2+}_{(aq)}$ et $Zn_{(s)}$ dans un des compartiments, $Cu^{2+}_{(aq)}$ et $Cu_{(s)}$ dans l'autre.
- Les deux compartiments sont reliés par ce que l'on appelle un pont « salin » (on pourrait dire « ionique »), un tube coudé rempli d'un gel (qui ne se vide pas) dans lequel sont dissous des ions (qui pourront circuler sous l'action d'une éventuelle différence de potentiel électrique, puisque ce sont des particules chargées).

Le pont salin permet un lien électrique (avec des ions) dans un milieu dans lequel il ne peut y avoir d'électrons libres en circulation mais permet aussi d'éviter le mélange direct entre espèces des deux couples.

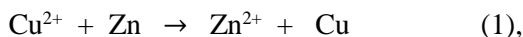
Test 1 : Un voltmètre est branché aux bornes du dispositif, c'est-à-dire entre les deux compartiments : une tension électrique U existe ! ($U = 1,1$ V), ainsi nous pouvons qualifier le système de pile, de générateur électrochimique, dispositif aux bornes duquel existe une différence de potentiel électrique en l'absence de courant.

Test 2 : un fil conducteur (accompagné d'un ampèremètre) est branché de manière à relier les deux compartiments :

- Le courant passe !
- D'après le signe de l'intensité du courant et ce que nous savons des multimètres, le courant passe du compartiment « cuivre » vers le compartiment « zinc ».

- On constate la formation d'un côté d'un dépôt de cuivre solide sur la plaque de cuivre ainsi qu'une décoloration progressive de la solution et, de l'autre côté, une consommation de la plaque de zinc.

Dans cette pile, dans le cadre du test 2, nous avons réalisé une réaction d'oxydoréduction spontanée :



Nous reconnaissons une équation d'oxydoréduction, avec gain d'électrons côté cuivre (réduction, cathode) et perte d'électrons côté zinc (oxydation, anode).

Or, les deux couples en présence ont été disposés de telle sorte qu'il ne pouvait y avoir de contact direct entre ions, atomes ou molécules...

L'échange d'électrons correspondant à un bilan équivalent à la réaction (1) prévue s'est donc fait par l'intermédiaire du fil conducteur : le dispositif a généré spontanément du courant électrique d'un point à un autre (les deux parties de notre dispositif n'étant pas au même potentiel électrique). Nous avons constitué un générateur électrochimique, une pile.

Dans une pile, de l'énergie chimique (libérée par une réaction chimique spontanée) est convertie en énergie électrique (circulation spontanée d'électrons dans un circuit extérieur).

- Remarque :

Si nous revenons au test 1 (mesure d'une tension non nulle entre les deux compartiments de la pile) nous appelons cette ddp « en circuit ouvert », « à vide », **force électromotrice (fem) de la pile** et nous notons que le potentiel le plus élevé correspond au compartiment du couple le plus oxydant.

b. Schéma détaillé et symbole de la pile

A faire en classe

2) Premières conclusions

- nous validons que l'oxydo-réduction consiste bien en un échange d'électrons ;
- Nous réalisons que la grandeur caractéristique d'un couple est une valeur (en volts) de potentiel électrique !

L'idée que nous avons proposée semble tout à fait acceptable

Remarquons que lorsque la tension aux bornes de la pile est mesurée à vide (la pile ne débitant pas de courant, ne se trouvant pas au sein d'un circuit fermé, ...), elle est appelée force électromotrice (fem) de la pile.

Symbole: $-\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + 1,10 \text{ V}$ (pile Daniell)

Comment alors attribuer des valeurs de potentiels électriques caractéristiques pour chaque couple Ox/réd ?

Comme chaque fois que nous considérons des grandeurs de ce type (potentiel, énergie potentielle), liées à des positions, nous décidons nous même arbitrairement d'un couple de référence pour lequel le potentiel électrique caractéristique vaut zéro :

couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ (à pH = 0 et à $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) $E^0 = 0,00 \text{ V}$

Dans ces conditions les potentiels caractéristiques (notés E^0 , on l'aura compris) sont :

0,34 V pour Cu^{2+}/Cu ;

- 0,76 V pour Zn^{2+}/Zn ... (nous retrouvons bien la ddp mesurée de 1,1 V)

Ces valeurs nous permettent-elles de faire des prévisions ?

Oui : Si le potentiel E_1 du couple Ox1/Réd1 est supérieur à E_2 le potentiel du couple Ox2/Réd2, alors Ox1 peut réagir spontanément avec Réd 2, mais pas l'inverse...

3) Remarque : Aspects quantitatifs : Q, I,possibilité de dosage...

Quantité maximale d'électricité débitée par une pile dans un circuit (exemple de calcul)

La quantité d'électricité Q mise en jeu au cours du fonctionnement d'un générateur électrochimique (pile) est égale à la **valeur absolue de la charge de la totalité des électrons échangés. On l'appelle aussi la quantité d'électricité débitée par la pile pendant son fonctionnement.**

Formules pour Q :

$$Q = n.F$$

Avec : - F "le faraday", valeur de la charge d'une mole de charges élémentaires : $N_A.e = 96500 \text{ C}$;
- n : quantité de matière totale (en mol) d'électrons échangés

Une pile qui débite un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt , fait circuler une quantité d'électricité

$$Q = I.\Delta t$$

(Q en coulomb (C), I en ampère (A), Δt en seconde (s))

La capacité d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut faire circuler.

4) Convertir de l'énergie électrique en énergie chimique : l'électrolyse

a. Le phénomène de l'électrolyse

Toujours dans le cadre des réactions d'oxydoréduction et toujours dans un cadre électrochimique, nous avons logiquement l'idée que, puisqu'il est possible de générer aux électrodes une transformation chimique grâce à un courant électrique extérieur (apport d'électrons pour réaliser une réduction, ou oxydation avec expulsion d'électrons vers le circuit extérieur), alors, dans la mesure où l'on dispose d'un générateur suffisamment puissant, on peut décider de provoquer des transformations aux électrodes. Ces transformations n'auront plus rien de spontané, notre système chimique ne sera plus seul (ou libre), il sera relié à une source d'énergie annexe (le générateur) qui va lui imposer un évolution qui n'aura peut être rien à voir avec ce qui était prévu Par les valeurs des potentiels caractéristiques des couples Ox/réd mis en présence :

Nous réaliserons ainsi une transformation forcée.

AINSI :

- Nous pouvons être maître du sens du courant.
- Nous pouvons maîtriser le sens des transformations chimiques.
- Nous pouvons forcer pour réaliser une transformation impossible spontanément
- Nous pouvons revenir en arrière à la suite d'une transformation spontanée (ainsi on régénère un milieu réactionnel favorable à un redémarrage d'une transformation spontanée).

Dans le domaine de l'électrochimie, ces processus consistant à réaliser des **transformations forcées** sont réunis sous l'appellation d'**électrolyse**.

(on a bien noté que forcer une transformation ne consiste pas forcément à obliger la transformation à se faire dans le sens opposé à celui correspondant à l'évolution spontanée, il peut aussi s'agir de forcer dans le sens de l'évolution spontanée pour aller plus vite ou plus loin dans l'avancement)

b. Mise en évidence expérimentale (TP-observations)

Travail 1 : observer les différents dispositifs d'électrolyse en fonctionnement dans le laboratoire et décrire chacun d'entre eux sous la forme d'un schéma complet dans lequel on présente :

- le dispositif (on lui donne un nom : électrolyseur) ;
- le sens du courant et le sens de déplacement des électrons ;
- le sens de déplacement des ions dans les solutions de chaque compartiment ;
- la borne $-$ et la borne $+$;
- les demi-équations rédox correspondant aux transformations observées dans chaque compartiment ;
- l'anode et la cathode (en rappelant leurs définitions) ;
- l'équation globale de la transformation ;
- une conclusion (est ce que la transformation globalement réalisée constitue bien une transformation forcée ?)

Travail 2 : Relier **quantité d'électricité** ayant circulé et **quantité de matière** ayant été transformée :

Electrolyse d'une solution de $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ à intensité du courant constante et connue, pendant une durée fixée, puis dosage de la quantité de $I_{2(aq)}$ formé (à l'aide d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$.

Suivre la présentation pendant la séance ;

Réaliser le protocole expérimental ;

(on prend des notes pendant lorsque des instructions sont données)

conclure : y a-t-il accord entre la quantité de matière de $I_{2(aq)}$ dosée par le thiosulfate et celle prévue par la quantité d'électricité ayant circulée pendant toute la durée de l'électrolyse ? (s'il y a une petite différence, on s'interrogera sur l'éventuelle possibilité qu'une autre réaction se réalise à l'anode et on précisera donc la conclusion...)

c. Applications de l'électrolyse : principe et exemples d'applications courantes et Industrielles

i. Principe d'un accumulateur - exemple de l'accumulateur au plomb

ii. dans l'industrie

- On prépare (et on purifie) de nombreux métaux par électrolyse (Zn, Cu, ...)
- On réalise des dépôts métallique par électrolyse : réduction d'ions métalliques sur des électrodes inertes (chromage, argenture, ...)
- On fabrique certains oxydants puissants par électrolyse (car s'ils sont fortement oxydants, ils sont forcément difficile à trouver dans la nature, ayant probablement réagi depuis longtemps avec des réducteurs divers)
- Electrolyse de NaCl à la source de 95 % de la production mondiale de Cl₂ (et 3% de celle de H₂)

5) Allons encore plus loin

Une petite expérience (avec notre pile) permet d'accepter que le potentiel d'un couple peut dépendre de la concentration des espèces dissoutes du couple :

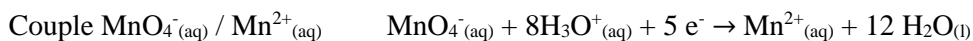
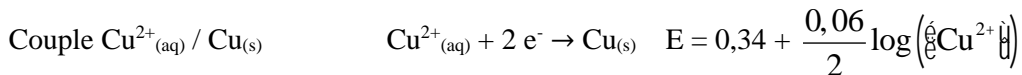
Si l'on fait (fortement) baisser $[Cu^{2+}]$ dans le compartiment on constate une (petite) baisse de la fem de la pile et on en déduit que c'est le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu qui a (légèrement) baissé. Le potentiel d'un couple Ox/Réd dépend donc à la fois de la nature du couple, mais aussi, par exemple, de la concentration des espèces du couple.

ALORS ?

Alors il y a une expression du potentiel E qui a été établie (nous ne détaillerons pas comment...)

L'expression de Nernst du potentiel d'un couple Ox/Réd

Présentons quelques exemples et essayons d'en dégager les règles régissant son expression :



$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-] [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Avec :

0,34 V : la valeur de référence (« standard », notée E^0) du potentiel du couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$. (la valeur est une constante si l'on considère la température et la pression comme fixées. Les valeurs que l'on trouve dans les tables courantes sont données à la température de 25 °C et à la pression standard (P^0) de 1 bar.

De même : $1,51 V = E^0_{MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}(aq)}$

La valeur du dénominateur sous le « 0,06 » : le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation.

A l'intérieur du log : une sorte de quotient de valeurs des concentrations des espèces dissoutes (au numérateur : oxydant et ce qui l'accompagne du même côté de la demi-équation ; au dénominateur : réducteur idem). Pour les solvants et les espèces solides non dissoutes (seules dans leur phase) on attribue la valeur 1.

Pour les gaz, on considèrera la pression du gaz en bars

(voir prolongement pendant la séance)

Quelques autres exemples (couples de l'eau, couples du chlore, ...)

Frontière de potentiel, domaines de stabilité et de prédominance.

Considérons de nouveau notre couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \right) \quad (2)$$

Si nous disposons d'un milieu dans lequel les deux espèces coexistent à l'équilibre (c'est à dire que les quantités de matière des deux espèces n'évoluent pas spontanément), nous pouvons considérer que la valeur de E correspond à une valeur trouvée à l'aide de l'expression (2).

Si maintenant nous imposons un potentiel nettement **supérieur** dans le milieu, l'expression (2) doit s'adapter, elle doit donc augmenter. Ce n'est possible que par formation de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ (pour faire augmenter $[\text{Cu}^{2+}]$ dans (2)). On se trouve donc dans un domaine où l'oxydant prédomine sur le réducteur.

Inversement, si nous imposons dans le milieu un potentiel électrique inférieur à la valeur du potentiel de Nernst, nous déséquilibrons le système en faveur du réducteur.

D'où la présentation graphique (*à la main*) :

(frontière / domaine de l'oxydant au-dessus / domaine du réducteur en-dessous)

Rajoutons sur cette représentation graphique la ligne correspondant au couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.

Nous pouvons maintenant expliquer pourquoi lorsque l'on mélange Zn et Cu^{2+} il y a réaction alors que lorsque l'on mélange Zn^{2+} et Cu il n'y a pas réaction. (*IMPORTANT, discussion pendant la séance*)