

# Chapitre 1 : Thermodynamique de l'oxydoréduction

## I. Cellule électrochimique

### 1. Demi-pile

#### Définition :

Une demi-pile est un système siège d'une demi-équation redox.

Toute demi-pile est constituée d'une électrode plongeant dans une solution. Il existe plusieurs cas :

- Un métal actif plongeant dans une solution contenant l'un de ses ions.
- Un métal inactif plongeant dans une solution dans laquelle se produit le transfert électronique.

L'électrode est le métal. C'est à ce niveau que se produit l'échange électronique. On a deux possibilités :

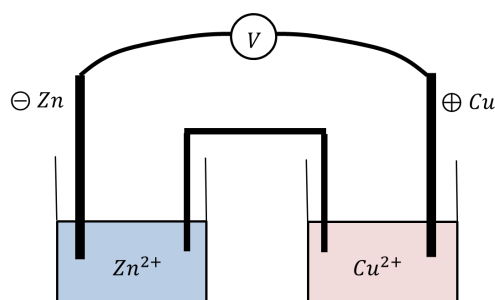
- Il se produit une réduction :  
Des électrons sont captés par l'électrode.
- Il se produit une oxydation :  
Des électrons sont libérés dans la solution.

#### Cellule électrochimique :

#### Définition :

Une cellule électrochimique est l'association de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique.

#### Exemple : Pile Daniell



On la schématise de la façon suivante :

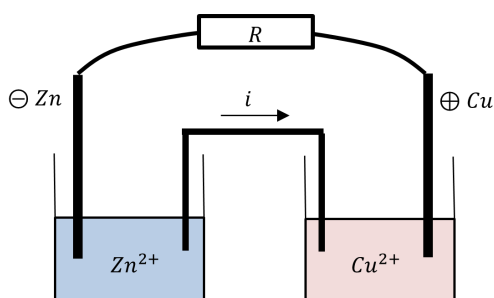
On ferme le circuit à l'aide d'un voltmètre. Il mesure la force électromotrice de la pile dans le sens algébrique choisi :

Le signe de la fem nous renseigne sur le sens réel.

Si les constituants sont dans leur état standard, on mesure la fem standard  $e^0$ .

### Fonctionnement en générateur :

On ferme le circuit à l'aide d'une résistance.



La pile débite du courant.

### Réaction

Il se produit :

—  
—

Exemple :

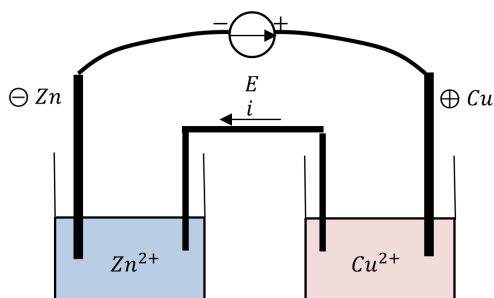
La réaction se fait dans le sens spontané.

### Conclusion :

Lorsque la cellule fonctionne en générateur, il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

**Fonctionnement en récepteur :**

On ferme le circuit avec une source de tension, de fem  $E > e$  en opposition. On impose donc le passage du courant en sens inverse. On force une réaction non spontanée à se produire en imposant une différence de potentiel extérieure.

**Réaction**

Il se produit :

—  
—

**Exemple :**

**Conclusion :**

Lorsque la cellule fonctionne en récepteur, il y a conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

## 2. Potentiel d'électrode

### Définition :

On considère une électrode métallique  $M$  plongeant dans une solution contenant l'un de ses ions  $M^{n+}$ . Le potentiel d'électrode est :

$$E_{(M^{n+}/M)} = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$$

On considère un couple redox au contact d'une électrode de platine. Le potentiel redox est :

$$E_{(Ox/Red)} = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$$

### Électrode de référence :

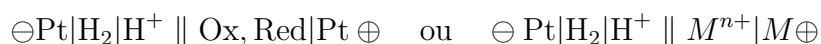
L'électrode de référence est une électrode de platine plongeant dans une solution d'ions hydronium de concentration  $[H_3O^+] = C^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$  et soumise à un courant gazeux tel que  $P_{H_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$ . Son nom est l'électrode standard à hydrogène ESH. Son potentiel est pris comme origine.

$$E_{ESH} = 0 \text{ V}$$

En pratique, cette électrode est souvent remplacée par d'autres électrodes de potentiel constant.

### Convention de mesure :

On construit une cellule électrochimique en plaçant toujours l'ESH à gauche :



Le potentiel redox d'un couple correspond à la fem algébrique de la cellule électrochimique précédente :

$$E_{(Ox/Red)} = e = E_{(Ox/Red)} - E_{ESH}$$

## II. Enthalpie libre de réaction

### 1. Bilan énergétique

On considère comme système une pile en fonctionnement générateur. Elle fournit de l'énergie au circuit extérieur.

**Conclusion :**

L'enthalpie libre de réaction s'écrit :

L'évolution spontanée ( $e_{pile} > 0$ ) se fait avec une diminution de l'enthalpie libre, potentiel thermodynamique du système à  $T$  et  $P$  fixées.

**2. Force électromotrice : f.e.m.**

Rappel :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$$

avec  $Q_r$  le coefficient réactionnel.

Dans les conditions standard, on peut écrire :

$$\Delta_r G^0(T) = -n\mathcal{F}e^0(T)$$

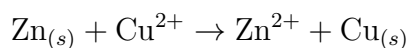
avec  $e^0(T)$  la fem standard de la pile qui ne dépend que de la température.

On en déduit la fem au cours de l'évolution de la pile :

car  $\frac{2.3RT}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$  et  $\ln = 2.3 \log = \ln 10 \times \log$ .

### Exemple : la pile Daniell

Équation-bilan :



## 3. Grandeurs standard de réaction

D'après ce qui précède, on a :

Le cours de thermochimie a montré que :

On obtient donc :

### **Conclusion :**

L'entropie standard de réaction s'écrit :

On appelle  $\frac{de^0(T)}{dT}$  le coefficient de température de la pile.

On peut donc obtenir l'entropie standard de réaction à la température T en traçant la courbe  $e^0(T)$ . La pente en chaque point nous permet d'en déduire  $\Delta_r S^0(T)$

On peut également déterminer l'enthalpie de réaction :

### Conclusion :

L'enthalpie de réaction s'écrit :

Très souvent, dans la gamme de température considérée,  $\Delta_r S^0$  et  $\Delta_r H^0$  sont indépendants de la température. Par conséquent,  $e^0(T)$  est une fonction linéaire.

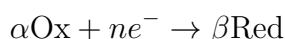
$$e^0(T) = A + BT$$

$$\Delta_r S^0(T) = n\mathcal{F}B \quad \Delta_r H^0(T) = -n\mathcal{F}A$$

## III. Formule de Nernst

### 1. Potentiel d'électrode

On considère le couple redox suivant :



Le potentiel d'électrode est donné par la loi de Nernst :

### Définition :

Au potentiel d'électrode standard, on associe une enthalpie libre conventionnelle redox de demi-réaction :

### Convention :

Pour l'électrode de référence ESH, on a

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \Rightarrow \Delta_r G^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ J}$$

### 2. Constante d'équilibre

Une pile atteint l'état d'équilibre lorsqu'elle ne débite plus, c'est-à-dire lorsque  $E_{\oplus} = E_{\ominus}$ .

Ceci est vrai tant qu'il n'y a pas de rupture d'équilibre.

On obtient :

### Conclusion :

La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

## 3. Capacité d'une pile

### Définition :

La capacité d'une pile est la quantité d'électricité débitée entre l'état initial et l'état final :

avec  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$

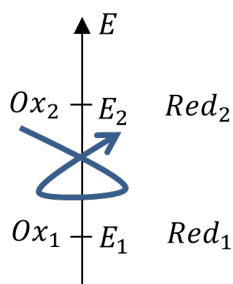
Très souvent, la capacité d'une pile s'exprime en A h :

$$1 \text{ A h} = 3600 \text{ C}$$

## IV. Enthalpie libre

### 1. Équilibre redox

La réaction spontanée en solution aqueuse se produit entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre selon la règle du gamma. On réalise une échelle avec les potentiels des couples et non les potentiels standard.



**Sens d'évolution :**

Le sens d'évolution est donné par :

La réaction a lieu dans le sens direct si  $d\xi > 0$  et donc si  $E_2 > E_1$ .

**État d'équilibre :**

La constante d'équilibre est identique à celle de la pile correspondante :

## 2. Évolution monotherme et monobare

On considère une évolution réelle irréversible d'une pile électrochimique. On la considère monotherme et monobare au contact avec une atmosphère extérieure à  $T_e$  et  $P_e$ . L'évolution se fait entre deux états d'équilibre.

**Conclusion :**

Le travail électrique récupérable est toujours majoré par la diminution d'enthalpie libre du système.