

**Ch ECh 1 – Thermodynamique de l'oxydoréduction**
**I. Nombres d'oxydation**
**1) Oxydant et réducteur**

Un oxydant est une espèce qui

des électrons.

Un réducteur est une espèce qui

des électrons.

Une oxydation est donc une perte d'électrons et une réduction un gain d'électrons :  $\alpha \text{ Ox} + n e^- \xrightleftharpoons[\text{oxydation}]{\text{réduction}} \beta \text{ Red}$

**2) Définition et calcul des nombres d'oxydation**

- Le nombre d'oxydation fixe l'état d'oxydation d'un élément. Une oxydation est donc une augmentation du nombre d'oxydation.
- Il correspond à la charge réelle (cas d'un ions simple) ou la charge fictive portée par une espèce (écart par rapport à une espèce isolée en attribuant tous les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif). Les éléments les plus oxydants sont les plus électronégatifs. Exemple : le Fluor(F).
- Calcul du n.o. :
  - Pour un ion simple : n.o. = charge de l'ion
  - Pour une molécule polyatomique  $\sum n.o. = 0$  avec en général n.o.(H) = +I et n.o.(O) = -II (sauf dans les hydrures Na-H n.o.(H) = -I ; et dans les peroxydes H-O-O-H n.o.(O) = -I)
  - Ion polyatomique,  $\sum n.o. =$  charge de l'ion

**3) Equilibrage d'une demi-équation rédox**

- Equilibrage en éléments oxydés ou réduits
- Equilibrage des n.o. par des électrons (dans un couple rédox l'oxydant est celui qui a le plus grand n.o.)
- Equilibrage des charges par les ions du solvant (par  $\text{H}_3\text{O}^+$  en milieu acide, par  $\text{OH}^-$  en milieu basique)
- Equilibrage des H et O par le solvant  $\text{H}_2\text{O}$

Exemple des couples à connaître (prog de MPSI):

permanganate (violet)  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  manganèse (rosé) ; thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$  ou  $\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ; hypochlorite  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  chlorure ; peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (donc il se dismute en dioxygène et eau)

Ex:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

**II. Cellules électrochimiques**
**1) Description**

Une demi-pile est un système physico-chimique siège d'une demi-équation rédox. Elle est constituée :

- Soit d'une électrode métallique active (exemple : une lame de Zn) plongeant dans une solution qui contient l'un de ses ions (ex  $\text{Zn}^{2+}$ )
- Soit d'une électrode métallique inactive (par exemple en Pt) plongeant dans une solution qui contient les deux formes Ox et Red d'un couple.

Une **cellule électrochimique** est l'association de deux demi-piles reliées par une **jonction électrochimique** (paroi poreuse ou pont salin). Le passage du courant se fait par une circulation d'électrons dans les électrodes et le circuit électrique extérieur (fils métalliques) et une circulation d'ions dans les solutions et le pont salin (jonction électrolytique).

Il n'y a jamais

Ecriture conventionnelle : on note les séparations entre phases par un trait plein vertical et le pont électrochimique par des doubles traits pointillés verticaux.

Exemple de la pile Daniell :

## 2) Force électromotrice et tension à vide

La **tension à vide** d'une pile est la différence de potentiel entre la borne positive et la borne négative lorsque le circuit est ouvert (il n'y a pas de circulation de courant). C'est donc aussi la tension que l'on mesure aux bornes de la pile à l'aide d'un voltmètre puisque son impédance d'entrée est très grande.

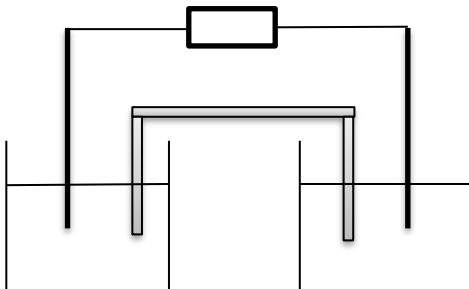
$$U_{\text{à vide}} = V_{+} - V_{-}$$

La **force électromotrice**  $e$  d'une pile est **tension à vide prévue par la thermodynamique** lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. On verra aux chapitres suivants que la tension à vide mesurée aux bornes de la piles est souvent inférieure à celle prévue par la thermodynamique (la force électromotrice  $e$ ) à cause de problèmes cinétiques.

## 3) Fonctionnement en générateur : pile

**Définition générale : on appelle cathode l'électrode où a lieu une**  
**et anode l'électrode où a lieu une**

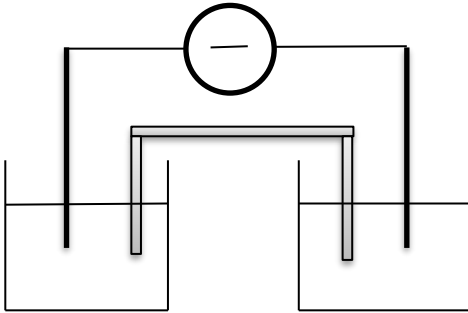
(consonnes)  
(voyelles).



**Dans un générateur,**                      **l'électrode positive est :**  
   **l'électrode négative est :**

De plus, lorsque la cellule fonctionne en générateur, la réaction se fait dans le **sens spontané**. De l'énergie chimique est transformée en énergie électrique.

#### 4) Fonctionnement en récepteur : électrolyseur ou recharge d'un accumulateur



Dans un électrolyseur, l'électrode positive est :  
l'électrode négative est :

*Rem :*

La réaction se fait dans le **sens inverse du sens spontané**, de l'énergie électrique est transformée en énergie chimique.

### III. Du potentiel d'électrode à la formule de Nernst

#### 1) Définition du potentiel d'électrode ou potentiel rédox

On appelle potentiel d'électrode la différence de potentiel entre l'électrode et la solution à l'équilibre thermodynamique. Ce potentiel d'électrode est caractéristique du couple rédox présent dans la demi-pile et il est appelé **potentiel rédox de ce couple** :

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

On néglige le potentiel de jonction électrolytique aux bornes du pont salin ou de la paroi poreuse lorsque la pile ne débite pas (donc le potentiel de la solution est supposé être le même partout dans la solution si la pile ne débite pas).

On en déduit que **la force électromotrice (ou tension à vide à l'équilibre thermodynamique) de la pile** est la différence de potentiel des 2 couples rédox :

$$e = E_{(Ox/Red) \text{ positive}} - E_{(Ox/Red) \text{ négative}}$$

#### 2) Electrodes de référence

Les potentiels rédox sont jusqu'à présent définis à une constante près. Il reste à définir une demi-pile de potentiel nul.

- C'est l'électrode standard à hydrogène (ESH) : c'est une électrode de Pt plongeant dans une solution acide de concentration  $[H_3O^+] = 1\text{mol.L}^{-1}$  et soumise à un courant gazeux d'hydrogène de pression  $P_{H_2} = P^0 = 1\text{bar}$ .  
 $2H^+_{aq} + 2e^- = H_{2(aq)}$   $E^0_{(ESH)} = 0,00V$

Le potentiel rédox d'un couple quelconque correspond à la fem algébrique d'une cellule électrochimique construite avec l'ESH à gauche et le couple d'étude à droite.

Si les espèces de la demi-pile d'étude sont dans leur état standard, on parle de potentiel rédox standard. Il ne dépend plus que de T.

**Les potentiels standard dans les tables sont donnés à pH = 0, ils correspondent donc à une écriture de la demi-équation électronique en milieu acide (équilibrée par des ions  $H^+$ ).**

*Exemple :*

En pratique l'ESH n'est pas utilisée, autres électrodes de référence :

- **Electrode au calomel saturé (ECS) :**  $Pt_{(s)} | Hg_{(l)} | Hg_2Cl_{2(s)} | Cl^- |$   
 $E_{ECS} = 0,244V$

Voir cours de Sup et TP « Potentiométrie »

- **Electrode d'argent :**  $Ag | AgCl_{(s)} | K^+, Cl^- |$  va remplacer l'ECS

### 3) Relation entre fem et enthalpie libre de réaction

*CE : Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement*

avec  $F = \mathcal{N}_A \cdot e = 96500C \cdot mol^{-1}$  appelé le Faraday  
et n le

Démo non exigible mais utile pour comprendre le travail électrique :

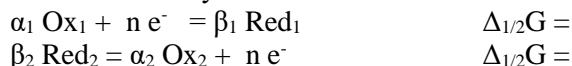
#### 4) Enthalpie libre de réaction et de demi-réaction

- A tout couple rédox de demi-équation :  $\alpha \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Red}$ ,  
on associe une **enthalpie libre de demi-réaction** :

$$\Delta_{1/2}G_{(\text{Ox/Red})} = - nFE_{(\text{Ox/Red})}$$

(il suffit de l'associer dans une pile à l'ESH avec  $\Delta_{1/2}G^0_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}=0$ )

- Pour toute réaction d'oxydo-réduction avec  $n$  électrons échangés :



$$\text{Bilan : } \alpha_1 \text{ Ox}_1 + \beta_2 \text{ Red}_2 = \beta_1 \text{ Red}_1 + \alpha_2 \text{ Ox}_2 \quad \Delta_r G =$$

L'enthalpie libre de réaction s'écrit :  $\Delta_r G_{(\text{Ox/Red})} = - nF(E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)} - E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)})$

CE : Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo- réduction.

#### 5) Formule de Nernst :

$$\begin{array}{l} E_{(\text{Ox/Red})} = E^0_{(\text{Ox/Red})} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{\alpha_i} \text{Ox}}{\prod_j a_j^{\beta_j} \text{Red}} \\ E_{(\text{Ox/Red})} = E^0_{(\text{Ox/Red})} + \frac{0,059}{n} \log \frac{\prod_i a_i^{\alpha_i} \text{Ox}}{\prod_j a_j^{\beta_j} \text{Red}} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \end{array}$$

Car à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\frac{\ln(10) \cdot RT}{F} =$

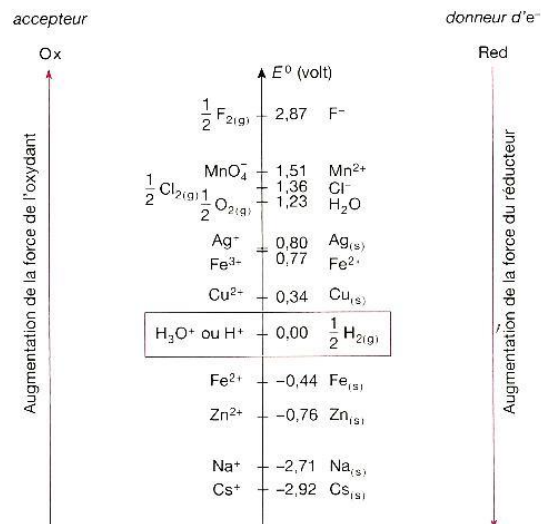
Rem très importante : Les potentiels rédox standard sont donnés à pH = 0 donc pour écrire la formule de Nernst il faut équilibrer la demi-équation électronique avec des ions  $\text{H}^+$  (et pas  $\text{HO}^-$ ).

Exemple:  $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) =$

### IV. Equilibres rédox en solution

Etude du cas où on mélange directement en solution les oxydants et réducteurs.

#### 1) Echelle des potentiels standard :



## 2) Calcul d'un nouvel $E^0$ grâce à la relation $\Delta_r G^0 = -nFE^0$

CE : Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.

Exemple : couple  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$

On donne  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,80\text{V}$  et  $\text{p}K_s(\text{AgCl})=10$

En déduire  $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag})$

## 3) Sens d'évolution – règle du gamma

Critère d'évolution :

la réaction entre l'oxydant d'un couple  $\text{Ox}_2$  et le réducteur d'un autre  $\text{Red}_1$

a lieu spontanément dans le sens où



donc dans le sens direct si

D'où la **règle du gamma** : la réaction spontanée se produit entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.

## 4) Equilibre rédox – constante d'équilibre

Critère d'équilibre :  $\Delta_r G = 0 = -nF(E_{2,eq} - E_{1,eq})$

On en déduit qu'à l'équilibre (thermodynamique) tous les couples en présence sont

Or  $\Delta_r G^0 =$  d'où  $\log(K^0) =$

et à  $25^\circ\text{C}$   $\boxed{\log(K^0) = \frac{n}{0,059}(E^0_2 - E^0_1)}$

Deuxième méthode : On peut calculer les constantes d'équilibre à partir des  $\Delta_r G^0$  ou par égalité des potentiels de tous les couples.

Rem : dès que  $(E^0_2 - E^0_1) > 0,3V$  ;  $\log(K^0) > \frac{0,3n}{0,06} > 5$  donc on pourra considérer la réaction comme totale.

**5) Diagrammes E-pH**      Revoir le cours de Sup et faire le TP et le DM

**V. Etude thermodynamique d'un générateur électrochimique**

**1) Pile usée : équilibre rédox**

Une pile usée ne débite plus  $i = 0$  car

**2) Capacité d'une pile** CE : Déterminer la capacité électrique d'une pile.

On appelle capacité d'une pile

Elle s'exprime en coulomb (C) ou en ampère heure (Ah) avec  $1Ah = 3600C$ .

Ex : Calculer la capacité d'une pile Daniell qui contient initialement 0,1mol d'ions  $Cu^{2+}$  et du Zinc en excès.

**3) Fonctionnement irréversible : travail électrique maximal récupérable**

CE : Etablir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.

Le travail électrique récupérable est majoré par

#### 4) Différents types de générateurs électrochimiques

##### a) Définitions

On appelle **pile** tout convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique **non rechargeable**.

Un **accumulateur** est un dispositif fonctionnant soit en récepteur (charge) soit en générateur (décharge) et permettant ainsi de stocker l'énergie électrique pour l'utiliser ultérieurement. Il est donc **rechargeable**.

Une **batterie** est une association de piles ou accumulateurs en série pour obtenir la tension souhaitée.

##### b) Exemples

- Piles électrochimiques :

Pile Volta (1800), pile Daniell (1836), pile Leclanché (1867)(ancêtre des piles alcaline  $fem=1,5V$ ), piles boutons (piles de montre), piles au lithium (1970) (appareils électroniques,  $fem$  jusqu'à  $3,6V$ )

- Piles à combustible

Il se produit à l'anode l'oxydation d'un combustible réducteur (comme  $H_2$  ou  $CH_4$ ) et à la cathode la réduction de l'oxygène de l'air.

Le bilan est une réaction de combustion, par exemple  $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O$

Voir ex TD

- Accumulateurs électrochimiques

Les batteries au Pb avec électrolyte eau acidulée sont encore utilisées dans les voitures thermiques.

Accumulateurs au nickel et au lithium.

Voir Ch EC4 et ex TD

#### 5) Utilisation des diagrammes E-pH Voir Ex TD et DM