

**E 1****Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction****VERSION ÉTUDIANTS**

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I- Étude thermodynamique d'une pile</b>	<b>3</b>
A. Cellule électrochimique et principe de fonctionnement d'une pile (rappels PCSI)	3
1. Couple d'oxydoréduction	3
2. Méthode pour équilibrer une demi-équation électronique	3
3. Réaction d'oxydoréduction :	4
4. Electrode :	4
5. Pile / cellule électrochimique	4
B. Bilan d'énergie pour une pile	6
1. Travail électrique fourni par la pile pendant une transformation élémentaire de durée $dt$ :	6
2. Variation d'énergie interne $dU$ du système à l'aide des principes de la thermodynamique :	7
3. Variation d'enthalpie libre $dG$ du système :	7
C. Grandeurs standards pour une pile	8
1. Enthalpie libre standard de réaction pour une réaction d'oxydoréduction :	8
2. Évolution de $E^\circ$ en fonction de la température $T$ :	8
<b>II. Potentiel d'électrode <math>E</math> et potentiel standard <math>E^\circ</math></b>	<b>8</b>
A. Formule de Nernst	8
1. Étude d'une pile particulière :	8
2. Electrodes de référence	10
B. Prévion du sens d'évolution d'un système siège d'une transformation rédox	10
C. Grandeur thermodynamique de demi-réaction	11
1. Enthalpie libre standard électrochimique associée à une demi-équation électronique	11
2. Application 1 : Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre	12
3. Application 2 : Calcul d'un potentiel standard	12

## Introduction

- Les techniques faisant appel à l'électrochimie trouvent de **nombreuses applications au laboratoire et dans la vie quotidienne**, parmi lesquelles :
  - L'électrosynthèse de matériau (souvent métallique)
  - La conception et l'amélioration des batteries (Prix Nobel pour le développement de batteries lithium/ion en 2019 pour Goodenough, Whittingham, Yoshino), enjeu essentiel pour le développement des téléphones ou ordinateurs portables.
- Cette année, nous allons **approfondir l'étude des réactions d'oxydoréduction**, déjà abordées en PCSI, en étendant les concepts du cours de thermochimie pour ce type de réaction, puis en abordant la cinétique de telles réactions.
- Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux **transformations d'oxydoréduction thermodynamiquement favorables**, celles se produisant dans les générateurs électrochimiques aussi appelés **piles**.

### Objectifs :

- Appliquer les concepts de thermochimie aux transformations d'oxydoréduction
- Décrire le fonctionnement d'une pile

## I- Étude thermodynamique d'une pile

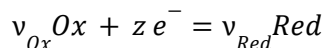
### A. Cellule électrochimique et principe de fonctionnement d'une pile (rappels PCSI)

#### 1. Couple d'oxydoréduction et demi-équation électronique

Une espèce captant des électrons est dite **oxydante**. Lorsqu'elle capte des électrons, elle est réduite. Une **réduction** correspond à un **gain d'électron**.

Une espèce cédant des électrons est dite **réductrice**. Lorsqu'elle cède des électrons, elle est oxydée. Une **oxydation** correspond à une **perte d'électrons**.

Cet échange électronique peut s'écrire selon une **demi-équation électronique** :



#### 2. Méthode pour équilibrer une demi-équation électronique

Méthode pour équilibrer une demi-équation électronique :

1. Écrire la demi-équation sous la forme :  $Ox = Red$
2. Équilibrer les atomes différents de H et O
3. Équilibrer les oxygènes en ajoutant des molécules d'eau
4. Équilibrer les hydrogènes en ajoutant des ions  $H^{+}$
5. Équilibrer les charges en ajoutant les électrons
6. Si la transformation se déroule en milieu basique, ajouter dans le bilan autant d'ions  $HO^{-}$  qu'il y a d'ions  $H^{+}$  afin qu'il n'y ait plus d'ions  $H^{+}$  dans le milieu

**C'est à vous !** Établir la demi-équation électronique pour le couple  $MnO_4^{-} (aq)/Mn^{2+} (aq)$  en milieu acide puis basique.

$MnO_4^{-}$  gagne des électrons : il s'agit de l'oxydant du couple.  $Mn^{2+}$  perd des électrons : il s'agit du réducteur du couple.


- En milieu acide :
- En milieu basique

Remarque : Le **degré d'oxydation** (revu au chapitre O\_3) permet de décrire l'état d'oxydation des espèces. Ici, l'élément manganèse passe du degré +VII au degré +II : son degré d'oxydation diminue et il subit une réduction.

### 3. Réaction d'oxydoréduction :

L'électron a une durée de vie extrêmement courte en solution : on pourra supposer qu'il n'existe pas. Ainsi, si l'ion permanganate gagne des électrons, ces électrons doivent être cédés par un autre composé, un réducteur.

Une **réaction d'oxydoréduction** est une réaction de transfert d'un ou plusieurs électron(s) entre une espèce donneuse appelée « **réducteur** » et une espèce acceptrice appelée « **oxydant** ». Elle fait intervenir **deux couples d'oxydoréduction**.

	<b>Demi-équation</b>	Présence d'électrons	Un seul couple
	<b>Equation de réaction</b>	Absence d'électrons	Deux couples

**C'est à vous !** Écrire l'équation de la réaction entre  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$  en milieu acide à partir des deux demi équations.

### 4. Electrode :

Une **électrode** (parfois appelée demi-pile) est l'association de deux éléments :

- Un **conducteur métallique**, solide ou liquide. Par abus de langage, ce seul conducteur métallique est parfois appelé électrode.
- Un conducteur ionique (solution ou solide contenant des ions), appelé **électrolyte**

Cette électrode est associée à un couple oxydant/réducteur dont les espèces chimiques sont présentes à l'électrode.

### 5. Pile / cellule électrochimique

Une **cellule électrochimique** est un système formé de deux électrodes.

Elle peut convertir l'énergie chimique en énergie électrique (on parle de générateurs électrochimiques ou de piles) ou convertir de l'énergie électrique en énergie chimique (on parle de récepteurs électrochimiques ou électrolyseurs). Nous y reviendrons dans le chapitre E\_3.

Une **pile** est constituée de **deux électrodes** généralement reliées par une jonction électrolytique (pont salin) fermant le circuit et permettant le passage des ions. Elle est siège d'une **réaction d'oxydoréduction thermodynamique favorable**.

Au sein des piles, les deux électrodes portent des noms différents :

- L'**anode** est **siège de l'oxydation**
- La **cathode** est **siège de la réduction**

Pour représenter une pile, on utilise un **formalisme conventionnel** :

- Le symbole « / » représente l'interface entre deux phases au sein d'une électrode
- Le symbole « // » représente une jonction électrolytique (si elle existe)
- L'anode est placé à gauche et la cathode à droite



$$\delta W_{elec} = P dt = fem I dt = fem dq$$

Reste à déterminer la **variation de la charge** au cours de la transformation élémentaire.

Pendant le temps  $dt$ , la réaction a avancé d'un avancement  $d\xi$ , ce qui correspond à une quantité d'électrons échangés :

$$dN_{\text{électrons}} = z N_A d\xi$$

avec  $z$  le nombre d'électrons échangés au cours de la transformation d'oxydoréduction.

et

$$dq = q_e dN \text{ où } q_e \text{ est la charge élémentaire associée à un électron}$$

$$dq = - e z N_A d\xi$$

$$dq = - z F d\xi$$

$$dq = - z F d\xi$$

avec  $F$  la **constante de faraday**, produit de la charge élémentaire et du nombre d'Avogadro :  $F = e N_A = 96500 \text{ C/mol}$

$$\text{Conclusion : } \delta W_{elec} = - fem z F d\xi$$

Le **travail électrique est négatif** ce qui est cohérent avec le fait que **ce système est un générateur** : libération d'énergie vers l'extérieur.

## 2. Variation d'énergie interne $dU$ du système à l'aide des principes de la thermodynamique :

1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :  $dU = \delta Q + \delta W_{elec} + \delta W_p$  soit :

$$dU = \delta Q + \delta W_{elec} - P_{ext} dV$$

2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique :  $dS = \delta S_e + \delta S_c$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c$$

$$\text{d'où : } \delta Q = T_{ext} (dS - \delta S_c)$$

Ainsi,

$$dU = T_{ext} (dS - \delta S_c) + \delta W_{elec} - P_{ext} dV$$

La transformation est telle que :

$$T = T_{ext}, P = P_{ext}, \text{ la tension aux bornes de la pile vaut la tension à vide } E,$$

$$\text{la transformation est réversible } \delta S_c = 0$$

Soit :

$$dU = T dS - fem z F d\xi - P dV$$

## 3. Variation d'enthalpie libre $dG$ du système :

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + P dV + V dP - S dT - T dS$$

$$dG = T dS - P dV - fem z F d\xi + P dV + V dp - S dT - T dS$$

$$dG = -fem z F d\xi + V dP - S dT$$

La transformation dans une pile s'effectue à température et à pression constante :

$$dG = -fem z F d\xi$$

**Conclusion :** Enthalpie libre de réaction pour une réaction d'oxydoréduction :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} = -fem z F$$

Pour une cellule électrochimique, la tension à vide  $e$  est reliée à l'enthalpie libre de réaction.

Remarque : Dans le cas d'une pile, la transformation chimique est **spontanée**.

$$\Delta_r G d\xi < 0 \Rightarrow fem z F d\xi > 0 \Rightarrow fem > 0 \Rightarrow E_{cathode} - E_{anode} > 0$$

La cathode doit donc avoir un potentiel supérieur à l'anode.

## C. Grandeurs standards pour une pile

### 1. Enthalpie libre standard de réaction pour une réaction d'oxydoréduction :

Si tous les constituants sont dans leur état standard, la relation précédemment montrée devient :

$$\Delta_r G^\circ = -fem^\circ z F$$

$$\Delta_r G^\circ = -zF(E_{cathode}^\circ - E_{anode}^\circ)$$

Avec  $E^\circ$  les potentiels standards associés aux couples de l'anode et de la cathode.

### 2. Évolution de $E^\circ$ en fonction de la température T :

En thermochimie, nous avons vu que :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ -fem^\circ z F &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \end{aligned}$$

$$fem^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{zF} + T \frac{\Delta_r S^\circ}{zF}$$

Dans l'**approximation d'Ellingham**,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température sur des intervalles de température où les constituants ne changent pas d'état.

Ainsi, **l'évolution de  $fem^\circ$  en fonction de la température T est linéaire.**

L'étude de  $fem^\circ$  en fonction de la température (dans un domaine où s'applique l'approximation d'Ellingham) permet de renseigner sur l'enthalpie standard de la réaction (via l'ordonnée à l'origine) et sur l'entropie standard de la réaction (via la pente).

En particulier,

$$\Delta_r S^\circ = zF \frac{d(fem^\circ)}{dT}$$

La grandeur  $\frac{d(fem^\circ)}{dT}$  est parfois appelée **coefficient de température de la pile**.

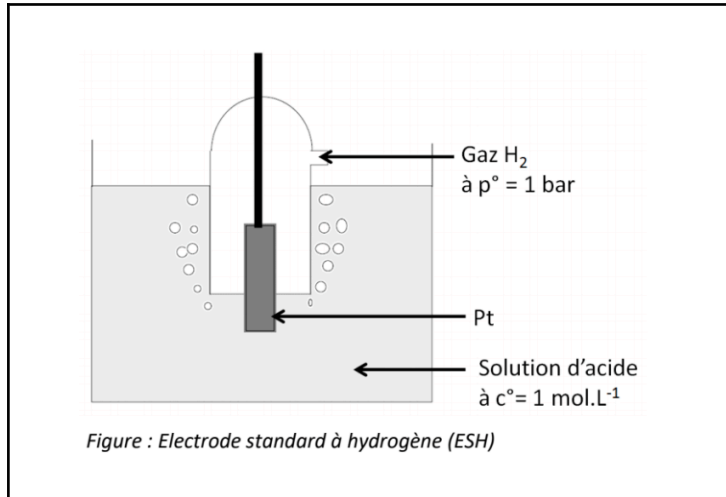
## II. Potentiel d'électrode E et potentiel standard E°

### A. Formule de Nernst

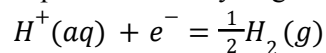
Un **potentiel d'électrode E** est toujours connu à **une constante près**, puisqu'on ne peut mesurer expérimentalement qu'une tension, soit une différence de potentiel.

#### 1. Étude d'une pile particulière :

Considérons une pile constituée d'une électrode pour le couple Ox/Red et une électrode standard à hydrogène, l'électrode de référence « absolue ».



L'**électrode standard à hydrogène** est constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution d'ions  $H_3O^+$  de concentration  $c^\circ = 1,00 \text{ mol/L}$  et soumise à une pression de dihydrogène de pression  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .



Le potentiel E de cette électrode vaut :

$$E_{ESH} = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[H^+]}{c^\circ} \times \left(\frac{p^\circ}{p_{H_2}}\right)^{1/2}\right)$$

On pose, par **convention**

$$E_{ESH} = E^\circ_{H^+/H_2} = 0$$

**Demi-équation pour le couple Ox/Red :**  $Ox + ze^- = Red$

On suppose que la réaction se déroule dans le sens de la réduction de Ox.

**Réaction pour la pile :**  $Ox + \frac{z}{2}H_2 = Red + zH^+$

**Enthalpie libre standard de réaction :**  $\Delta_r G^\circ = - \left( E^\circ_{Ox/Red} - E^\circ_{H^+/H_2} \right) zF = - E^\circ_{Ox/Red} zF$

**Enthalpie libre de réaction :**  $\Delta_r G = - \left( E_{Ox/Red} - E_{ESH} \right) zF = - E_{Ox/Red} zF$

**Lien entre l'enthalpie libre standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction :**

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

$$- E_{Ox/Red} zF = - E^\circ_{Ox/Red} zF + RT \ln \left( \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right)$$

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right)$$

**Conclusion :** On a montré la **formule de Nernst** :

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

avec  $E_{Ox/Red}$  : potentiel d'électrode relatif à l'ESH

et  $E^{\circ}_{Ox/Red}$  : potentiel d'électrode standard relatif à l'ESH

Numériquement,  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059$  à **25°C** et en V donc on écrit parfois la formule de Nernst ainsi :

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{z} \log \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$



Il faut prendre en compte toutes les espèces impliquées dans la demi-équation électronique et pas seulement l'oxydant et le réducteur, puisque l'expression provient de l'écriture du quotient réactionnel.

**C'est à vous ! Application :** Établir la formule de Nernst pour le couple  $MnO_4^- (aq)/Mn^{2+} (aq)$



Les potentiels standards des couples sont tabulés à pH = 0. Pour appliquer la relation de Nernst, il faut donc utiliser la demi-équation en milieu acide d'un couple.

## 2. Electrodes de référence

- L'électrode standard à hydrogène n'est absolument pas utilisable en pratique, et d'autres électrodes qui ont un potentiel constant sont utilisées et sont appelées **électrodes de référence**.

*Exemple :* électrode au calomel saturée (ECS), électrode au chlorure d'argent....

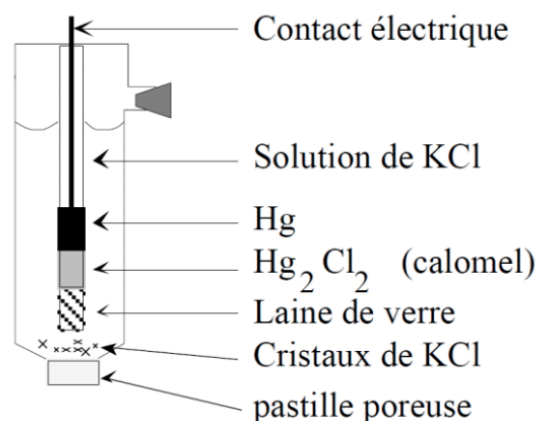


Figure : Electrode au calomel saturé (ECS)

**C'est à vous !** Montrer que l'électrode au calomel saturée a un potentiel fixe

Couple Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (s) / Hg (l)



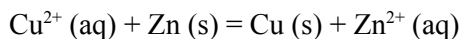
## B. Prévision du sens d'évolution d'un système siège d'une transformation rédox

• Lors de l'étude de la pile Daniell dans la partie 1, les pôles – et + étaient fournis.

Comment déterminer lequel est le pôle – (départ d'électrons) et lequel est le pôle + (arrivée d'électrons) ?

### Méthode rigoureuse :

1. A l'aide de la formule de Nernst, calculer le potentiel pour chaque électrode  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  et  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ .
2. En déduire le signe de l'enthalpie libre de réaction :  $\Delta_r G = -zF(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}})$  pour la réaction chimique suivante :



3. Utiliser le **critère d'évolution spontanée** :  $\Delta_r G d\xi < 0$

- si  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ , alors  $d\xi > 0$ .

L'électrode de cuivre est le pôle + donc la cathode (réduction du cuivre)

L'électrode de zinc est le pôle - donc l'anode (oxydation du zinc)

- si  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} < E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ , alors  $d\xi < 0$ .

L'électrode de zinc est le pôle + donc la cathode (réduction du zinc)

L'électrode de cuivre est le pôle - donc l'anode (oxydation du cuivre)

La réaction est spontanée jusqu'à ce que les potentiels des deux électrodes s'égalisent : **à l'équilibre ( $I = 0$ )**,  $E_1 = E_2$

• En réalité, on approxime souvent en comparant les potentiels standards  $E^\circ$  et non les potentiels d'électrode  $E$ . En effet, si l'écart entre les potentiels standards est très grand (plus de 0,5 V), le sens trouvé par comparaison des potentiels standards a peu de chance d'être contredit.

### Méthode pour prédire si une réaction d'oxydoréduction est spontanée :

1. Classer les couples Ox/Red présents sur une échelle de potentiels en fonction de leur potentiel standard. Les oxydants sont placés à gauche de l'axe, les réducteurs à droite.
2. La transformation la plus favorisée a lieu entre l'oxydant le plus fort ( $E^\circ$  le plus élevé) et le réducteur le plus fort ( $E^\circ$  le plus faible).

### **C'est à vous !**

*Application :* Les potentiels standards à 25°C pour les couples intervenant dans la pile Daniell sont les suivants

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$$

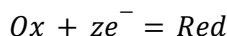
- Prédire quel va être l'oxydant et le réducteur dans la transformation spontanée

## C. Grandeur thermodynamique de demi-réaction

### 1. Enthalpie libre standard électrochimique associée à une demi-équation électronique

- Pour équilibrer les réactions d'oxydoréduction, on utilise souvent les demi-équations électroniques. Ces demi-équations n'existent pas réellement, puisque l'électron a une durée de vie nulle dans l'eau, mais sont des outils pratiques pour l'écriture des réactions rédox.

Définition : On définit la grandeur  $\Delta_{1/2}G^\circ$  l'enthalpie libre standard électrochimique associée à la demi-équation électronique :



Il s'agit de l'enthalpie libre standard de réaction pour la pile formée par le couple Ox/Red et l'ESH (étudiée précédemment).

$$\Delta_{1/2}G^\circ = -zFE^\circ_{Ox/Red}$$

Intérêt : L'enthalpie libre standard d'une réaction rédox est une combinaison linéaire des  $\Delta_{1/2}G^\circ$  et on peut utiliser les cycles thermodynamiques.

### 2. Application 1 : Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre

**C'est à vous !** Calculer la constante thermodynamique  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K pour la réaction support de la pile Daniell avec :

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = E^\circ_2 = 0,34 \text{ V}$$

- Écrire les demi-équations électroniques, ainsi que l'enthalpie libre standard électrochimique  $\Delta_r G^\circ_1$  et  $\Delta_r G^\circ_2$  associée à ces demi-équations. En déduire ensuite la combinaison linéaire pour obtenir la réaction d'oxydoréduction de la pile Daniell dont l'enthalpie libre standard électrochimique est  $\Delta_r G^\circ$ .
- En déduire une relation entre  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ_2$  et  $\Delta_r G^\circ_1$ . Puis en déduire l'expression de  $K^\circ$ .
- A partir des calculs suivants, en déduire une autre expression de  $K^\circ$ .

- En déduire la valeur de  $K^\circ$

**A retenir : Constante d'équilibre thermodynamique pour une réaction rédox**

$$K^\circ = \exp\left(\frac{zF}{RT}(E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}})\right) = 10^{\frac{z}{0,06}(E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}})}$$

### 3. Application 2 : Calcul d'un potentiel standard

Méthode pour déterminer un potentiel standard rédox à partir de données thermodynamiques fournies :

1. Écrire les demi-équations électroniques et/ou les équations de réactions donc vous pouvez calculer l'enthalpie libre standard à l'aide des données fournies.
2. Trouver une combinaison linéaire entre les équations précédentes permettant de trouver l'équation de la demi-équation électronique donc on cherche à trouver  $E^\circ$ .
3. En déduire une relation entre les enthalpies libres de réaction, puis calculer  $E^\circ$ .

**C'est à vous !** Exemple 1 : On donne  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\circ_2 = -0,44 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Exprimer puis calculer  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E^\circ_3$  à cette température.

**C'est à vous !** Exemple 2 : Calculer  $E^\circ(\text{AgCl}(s)/\text{Ag}(s)) = E^\circ_1$  à  $25^\circ\text{C}$  sachant que

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)) = E^\circ_2 = 0,80 \text{ V}$  et que  $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$  à cette température.

Conclure quant à l'influence des ions chlorure sur le pouvoir oxydant de l'argent (I).

