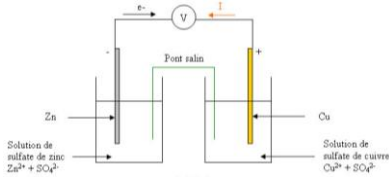


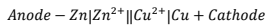
**Chapitre 3 : Thermodynamique de l'oxydoréduction  
application aux piles**

**I- Les piles**

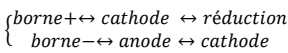
Une pile résulte de l'association de deux électrodes liées entre elles par un pont salin. Prenons l'exemple de pile Daniel :



On utilise la notation suivante :



Pour une pile, on retiendra :



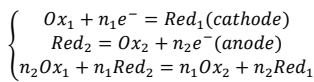
Expérimentalement, on mesure, à l'aide d'un voltmètre, une tension  $\Delta E$  donnant la différence de potentiel  $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$  entre la cathode et l'anode.

**II- Travail électrique**

Estimons le travail électrique conservatif  $W_{e,rev} < 0$  échangé avec l'extérieur et qui est mis en jeu par la pile pour faire transiter une charge  $-e$  de l'anode à la cathode :

$$W_{e,rev} = - \int_{\text{anode}}^{\text{cathode}} -e \vec{E} \cdot d\vec{OM} = -e \int_{\text{anode}}^{\text{cathode}} dV = -e \Delta E$$

Les demi-équation rédox envisagée sont :



Si  $n_1 \neq n_2$  alors le nombre d'électrons échangés est  $n = n_1 n_2$ , donc pour un avancement  $d\xi$  on met en jeu  $n d\xi$  moles d'électrons soit une charge  $dq = -n F d\xi$ .

Le travail électrique  $\delta W_{e,rev}$  mis en jeu pour un avancement  $d\xi$  avec un échange global d'électron  $n$  est :  $\delta W_{e,rev} = -n F \Delta E d\xi$

**III- Intérêt de l'enthalpie libre**

Pour une pile qui débite dans des conditions monobares, monothermes, on obtient une variation de  $G$  identiques à des condition isobare, isothermes réversibles :

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Avec le 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> principe :

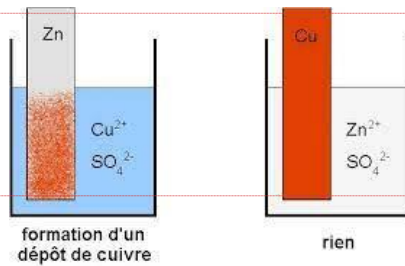
$$dG = \delta W_{e,réel} - T\delta S_c = \delta W_{e,rev}$$

Les variations de  $G$  permettent de mesurer le travail électrique maximal récupérable :

$$dG = -n F \Delta E d\xi$$

Qui est la cathode, qui est l'anode ?

Si on trempe une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre, on voit apparaître une réduction des  $\text{Cu}^{2+}$  par les électrons du Zn : un dépôt de cuivre apparaît sur la lame de zinc



Un échange spontané d'électrons est possible car il conduit à une situation énergétiquement favorisée. Sur l'échelle de Pauling le cuivre est plus électronégatif que le zinc  $\chi_{\text{Cu}} = 1,9; \chi_{\text{Zn}} = 1,65$ , il est donc logique de voir migrer les électrons du Zn vers le cuivre.

**Commenté [AM1]:** Le pont salin permet :  
-De fermer le circuit et donc à la pile de débiter  
-D'assurer la neutralité des deux solutions  
-On imbibé le pont salin d'ions (typiquement  $\text{KNO}_3$ ) ne précipitant pas et neutre d'un point de vue oxydo-réduction.

**Commenté [AM2]:** On rappelle que le voltmètre présente une impédance de l'ordre de  $1M\Omega$  donc  $\Delta V$  est la tension lorsque la pile ne débite pas encore. La pile possède une résistance interne (modèle de Thévenin), donc la tension diminue lorsqu'elle débite

**Commenté [AM3]:** Le travail échangé avec un dipôle extérieur (donc avec l'extérieur) est au signe près le travail celui mis en jeu par la pile :  
 $W_e = - \int_{\text{anode}}^{\text{cathode}} q \vec{E} \cdot d\vec{OM} = q \int_{\text{anode}}^{\text{cathode}} dV$   
Ici, pour une pile  $W_e < 0$  ( $q < 0$ )

**Commenté [AM4]:** Si  $n_1 = n_2$  alors le nombre d'électrons échangés est  $n = n_1$

**Commenté [AM5]:** On rappelle que la constante de Faraday est la charge associée à une mole d'électron :  $e \times N_A$

On peut exprimer autrement la différentielle de  $G(T, P, \xi)$  :  $dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$

A  $T$  et  $P$  constant, on trouve :

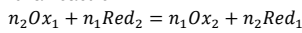
$$dG = \Delta_r G d\xi = \delta W_e = -nF \Delta E d\xi$$

Par identification, on a, à  $T, P$  constants :

$$\Delta_r G = -nF \Delta E$$

IV- Du potentiel chimique au potentiel de Nernst.

Reprenons la réaction :



On a donc :

$$\Delta_r G = -nF \Delta E = -n_1 n_2 F (E_1 - E_2) = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = n_2 \left( \mu_{Red_1}^0 - \mu_{Ox_1}^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Red_1}}{a_{Ox_1}} \right) \right)$$

$$+ n_1 \left( \mu_{Ox_2}^0 - \mu_{Red_2}^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right) \right)$$

Par identification :

$$E_1 = \frac{\mu_{Ox_1}^0 - \mu_{Red_1}^0}{n_1 F} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \left( \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right)$$

$$E_2 = \frac{\mu_{Ox_2}^0 - \mu_{Red_2}^0}{n_2 F} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \left( \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right)$$

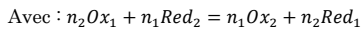
On écrit alors le potentiel de Nernst d'un couple :

$$E_i = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n_i} \log \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Avec

$E_{Ox/Red}^0 \leftrightarrow$  potentiel standard  
 $n_i \leftrightarrow$  nbre d'électrons échangés dans la demi équation

V- Prédiction du sens d'évolution



Le quotient de réaction est :  $Q = \frac{a_{Ox_2}^{n_1} \times a_{Red_1}^{n_2}}{a_{Ox_1}^{n_2} \times a_{Red_2}^{n_1}}$

On a donc :  $\Delta_r G = -nF \Delta E$

$$\Delta_r G = -nF (E_{Ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/Red_2}^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \left( \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right) - \frac{RT}{n_2 F} \ln \left( \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right))$$

Soit :  $\Delta_r G = -nF \Delta E^0 + RT \ln(Q)$

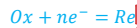
$$\Delta_r G^0 = -nF \Delta E^0 = -RT \ln(K^0(T)) \rightarrow K^0(T) = 10^{\frac{n}{0,06} \Delta E^0}$$

on retrouve la règle du gamma

Pour une demi-équation Redox

On a montré que  $\Delta_r G = -nF \Delta E$  en considérant deux couple.

Pour une électrode (ou une pile avec une électrode de référence au dihydrogène), on a :



$$\Delta_r G = -nFE$$

Equilibre

On l'obtient également en également les potentiels de Nernst

$$E^0_2 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} = E^0_1 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$\frac{0,06}{n_2} \log \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} - \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} = E^0_1 - E^0_2$$

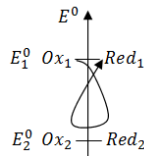
$$0,06 \ln \left( \log \left( \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} \right)^{n_1} - \log \left( \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right)^{n_2} \right) = n(E^0_1 - E^0_2)$$

$$\text{Soit } 0,06 \log K = n(E^0_1 - E^0_2)$$

Et une constante d'équilibre donnée par :

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2}{0,06} (E^0_1 - E^0_2)}$$

Règle du gamma :



**Commenté [AM6]:** Bien que démontré en supposant la situation réversible (un travail électrique conservatif, pas d'entropie créée) : ce résultat est imposé à une fonction d'état et est aussi valable pour une transformation réelle

**Commenté [AM11]:** L'équilibre est donc associé à l'égalité des potentiels : une pile ne débite plus quand les deux bornes sont au même potentiel.

Si on veut le sens direct alors  $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$   
 On retrouve bien une réduction cathodique et une oxydation anodique

**Commenté [AM7]:** L'équilibre est donc associé à l'égalité des potentiels : une pile ne débite plus quand les deux bornes sont au même potentiel.

Si on veut le sens direct alors  $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$   
 On retrouve bien une réduction cathodique et une oxydation anodique

**Commenté [AM12]:** Attention au sens d'écriture de la demi-équation Redox

**Commenté [AM8]:** Par convention le potentiel standard  $\mu^0$  d'un corps simple solide est nul.

**Commenté [AM9]:** En présence de protons  $H^+$  :

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{a_{Ox} (H^+)^m}{a_{Red} c^0 m} \right)$$

**Commenté [AM10]:** On retrouve une réaction quantitative si  $\Delta E^0 > 0$  de quelques mV car  $n/0,06$  est typiquement un terme de l'ordre 50 !