
Aspect thermodynamique des réactions rédox

Table des matières

1	Pile électrochimique	2
1.1	Demi-pile	2
1.2	Réactions aux électrodes	2
1.3	Pile électrochimique	2
1.4	Fonctionnement générateur (pile)	3
1.5	Fonctionnement récepteur (électrolyseur)	3
1.6	Potentiel d'électrode	3
2	Relation entre la f.e.m et affinité chimique	4
2.1	Bilan d'énergie d'une pile électrochimique réversible	4
2.2	Expression de la f.e.m	5
3	Formule de Nerst	6
3.1	Potentiel d'électrode	6
3.2	Calcul d'un nouvel E^0	6

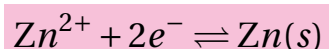
1 Pile électrochimique

1.1 Demi-pile

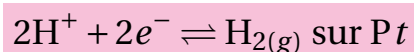
• **Définition** : Une demi-pile correspond à un système physico-chimique siège d'une demi-équation redox.

Il s'agit

- soit d'un conducteur métallique (actif) en contact avec l'un de ses ions : lame de zinc en présence de Zn^{2+}



- soit d'un conducteur métallique (inactif) plongeant dans une solution où se produit le transfert électronique entre formes *Ox* et *Red* : lame de platine en présence de H^+ et H_{2gaz}



• **Electrode** : L'électrode correspond au conducteur métallique assurant le transfert d'électrons avec le milieu extérieur.

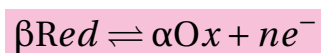
Il s'agit dans les exemples au dessus :

- d'une électrode de zinc
- d'une électrode de platine

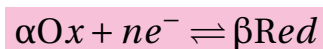
1.2 Réactions aux électrodes

Un demi-pile a deux modes de fonctionnement :

- soit en sens d'oxydation



- soit en sens de réduction



• **Conclusion**

- Une électrode où se produit une oxydation est une anode
- Une électrode où se produit une réduction est une cathode

1.3 Pile électrochimique

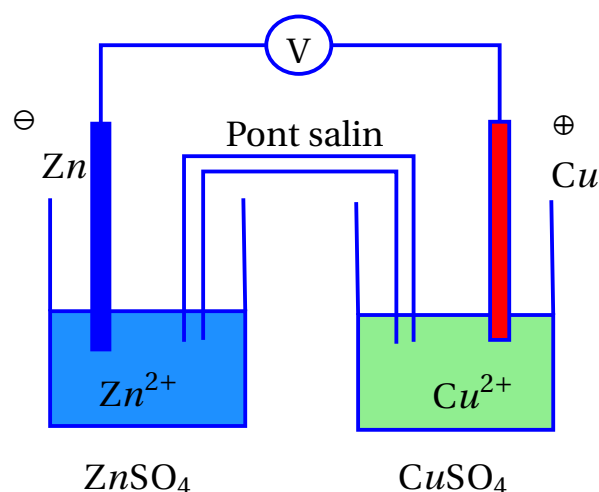
• **Définition** : Une pile électrochimique est l'association de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique (paroi poreuse, pont salin).

• **Exemples** : pile Daniell



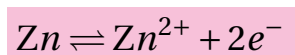
- le voltmètre mesure la force électromotrice

$$e = V_{\oplus} - V_{\ominus}$$

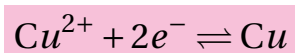


1.4 Fonctionnement générateur (pile)

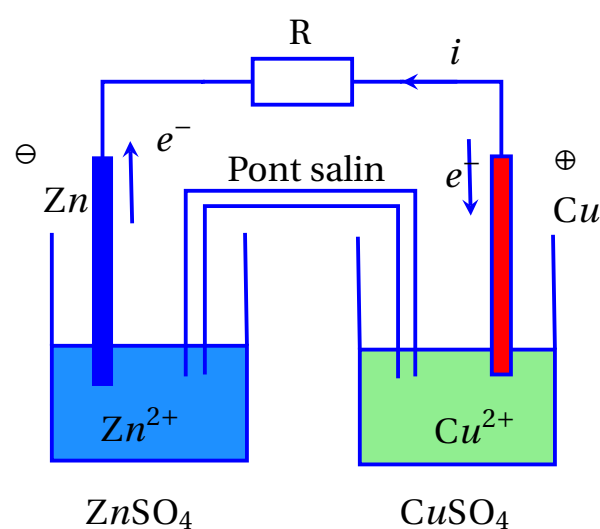
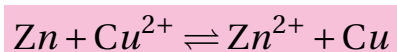
- oxydation anodique



- réduction cathodique



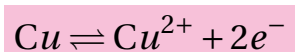
- équation bilan



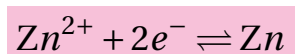
1.5 Fonctionnement récepteur (électrolyseur)

- l'anode du pile devient cathode pour l'électrolyseur et inversement

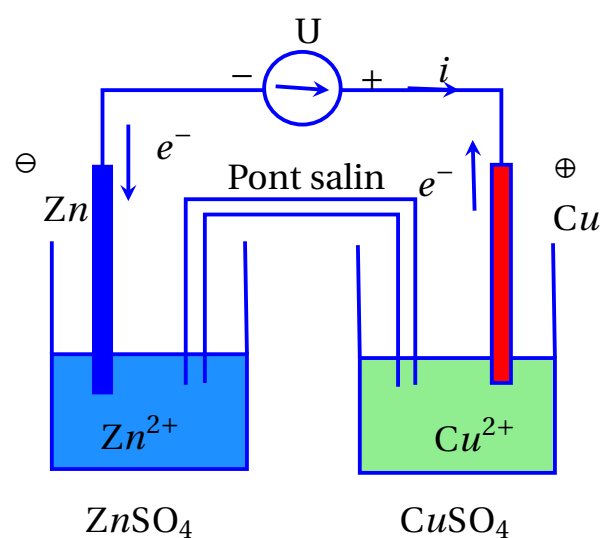
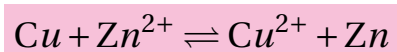
- l'oxydation anodique



- réduction cathodique



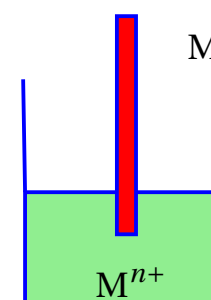
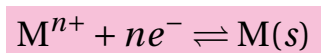
- équation bilan



1.6 Potentiel d'électrode

Considérons un métal M plongeant dans une solution contenant ses ions M^{n+}

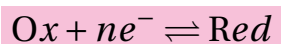
- il se produit



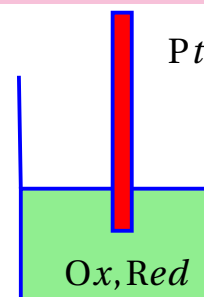
- **Potentiel d'électrode** : On définit potentiel d'électrode, pour un électrode M, par

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

Si les deux formes (Ox, Red) sont en contact avec l'électrode de platine



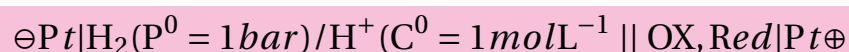
$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$$



- pour une pile constitué de deux électrodes

$$e = V_{\oplus} - V_{\ominus} = E(\text{Ox}/\text{Red})_{\text{cathode}} - E(\text{Ox}/\text{Red})_{\text{anode}}$$

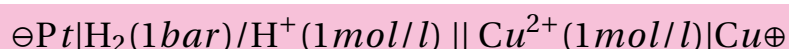
► **Convention de mesure**



$$e = E(\text{OX}/\text{Red}) - E_{\text{ESH}}^0 = E(\text{OX}/\text{Red})$$

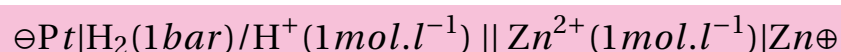
- **Cas particulier** : si les espèces des demi-pile d'étude sont dans leurs états standard, on mesure directement le potentiel standard du couple Ox/Red noté par $E^0(\text{OX}/\text{Red})$, ne dépend que de la température.

► **Exemple n°1**



$$e^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V à } T = 25^\circ \text{C}$$

► **Exemple n°2**



$$e^0 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V à } T = 25^\circ \text{C}; E_{\text{ESH}}^0 > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \text{ donc le sens conventionnel ne correspond pas au sens réel}$$

► **Exemple n°3**



$$e^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

- **Règle** : Le couple OX/Red qui a le potentiel d'oxydoréduction grand dans une pile représente la cathode du pile, et celui qui a le potentiel petit représente l'anode.

2 Relation entre la f.e.m et affinité chimique

2.1 Bilan d'énergie d'une pile électrochimique réversible

Considérons une pile en fonctionnement générateur

- pour une quantité d'électricité $dq > 0$ débitée du pôle \oplus vers le pôle \ominus , le générateur a donc fourni une énergie

$$\delta W_e = -dq \cdot e_{pile}$$

- la fonction enthalpie libre du système :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

- $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \delta Q + \delta W_e + \delta W_p + PdV + VdP - TdS - SdT$
- Dans le cas du proche de réversibilité (courant très faible)

$$\delta W_p = -PdV; \delta Q = TdS$$

$$dG = \delta W_e + VdP - SdT$$

- pour une transformation réversible isotherme et isobare

$$dG = \delta W_e = -dq \cdot e_{pile}$$

- pour la réaction chimique associée : $\sum_i \nu_i A_i = 0$

$$dn_i = \nu_i d\xi; dG = \Delta_r G d\xi = -\mathcal{A} d\xi$$

- $dG = -dq \cdot e_{pile} = \Delta_r G d\xi = -\mathcal{A} d\xi$

- $dq = n \mathcal{N}_A e d\xi = n \mathcal{F} d\xi$

$$\Delta_r G = -\mathcal{A} = -n \mathcal{F} e_{pile}$$

n : le nombre d'électrons

$\mathcal{F} = e \mathcal{N}_A = 96500 \text{ C}$: nombre de Faraday

2.2 Expression de la f.e.m

- $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q$
- $\Delta_r G^0(T) = -\mathcal{A}^0(T) = -n \mathcal{F} e^0(T)$
avec $e^0(T)$ la f.e.m standard de la pile
- $e = e^0(T) - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln Q = e^0(T) - \frac{2,3RT}{n \mathcal{F}} \log Q$
ce qui conduit en pratique

$$e = e^0(T) - \frac{0,06}{n} \log Q$$

► Pile Daniell



- l'équation bilan : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
- $e^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{n \mathcal{F}} = \frac{\mu_{\text{Zn}}^0 + \mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \mu_{\text{Cu}}^0 - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0}{2 \mathcal{F}}$
- $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$

$$e = e^0(T) - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

3 Formule de Nerst

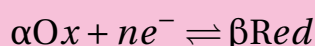
3.1 Potentiel d'électrode

- sur l'exemple de la pile Daniell

$$e(t) = \left(\frac{1}{2\mathcal{F}} (\mu_{Cu^{2+}}^0 - \mu_{Cu}^0) + \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}] \right) - \left(\frac{1}{2\mathcal{F}} (\mu_{Zn^{2+}}^0 - \mu_{Zn}^0) + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}] \right)$$

- $e(t) = E(Cu/Cu^{2+}) - E(Zn/Zn^{2+})$
- $E^0(Cu^{2+}/Cu) = \frac{\mu_{Cu^{2+}}^0 - \mu_{Cu}^0}{2\mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^0(Cu/Cu^{2+})}{2\mathcal{F}}$
- $E^0(Zn^{2+}/Zn) = \frac{\mu_{Zn^{2+}}^0 - \mu_{Zn}^0}{2\mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^0(Zn/Zn^{2+})}{2\mathcal{F}}$
- $E(Cu^{2+}/Cu) = E^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}]$
- $E(Zn^{2+}/Zn) = E^0(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}]$

- Généralisation** : Pour tout couple rédox de demi-réaction :



on l'associe un enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ telle que

$$\Delta_r G^0(Ox/Red) = -n\mathcal{F}E^0(Ox/Red)$$

- Formule de Nerst** : le potentiel d'électrode obéit à la loi

$$E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} = E^0(Ox/Red) + \frac{2,3RT}{n\mathcal{F}} \log \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta}$$

3.2 Calcul d'un nouvel E^0

- **Exemple n° 1** : $Fe^{3+}/Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77V$; $Fe^{2+}/Fe : E_2^0 = -0,44V$; $Fe^{3+}/Fe : E_3^0 = ?$

- (1) : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} : \Delta_r G_1^0 = -1.\mathcal{F}E_1^0$
- (2) : $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) : \Delta_r G_2^0 = -2.\mathcal{F}E_2^0$
- (3) : $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s) : \Delta_r G_3^0 = -3.\mathcal{F}E_3^0$
- (3) = (2) + (1) $\Rightarrow \Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 + \Delta_r G_1^0 \Rightarrow -3.\mathcal{F}E_3^0 = -2.\mathcal{F}E_2^0 - 1.\mathcal{F}E_1^0$

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + 2E_2^0}{3} = -0,04V$$

- **Exemple n° 2** : $MnO_4^-/Mn^{2+} : E_1^0 = 1,51V$; $MnO_4^-/MnO_4^{2-} : E_2^0 = 0,56V$; $MnO_4^{2-}/Mn^{2+} : E_3^0 = ?$

- (1) : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O : \Delta_r G_1^0 = -5.\mathcal{F}E_1^0$
- (2) : $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-} : \Delta_r G_2^0 = -1.\mathcal{F}E_2^0$
- (3) : $MnO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O : \Delta_r G_3^0 = -4.\mathcal{F}E_3^0$
- (3) = (1) - (2) $\Rightarrow \Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 \Rightarrow -4.\mathcal{F}E_3^0 = -5.\mathcal{F}E_1^0 + 1.\mathcal{F}E_2^0$

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - E_2^0}{4} = 1,75V$$