



Étude
thermodyna-
mique de
l'oxydoréduc-
tion

Rappels

Cellules élec-
trochimiques

Enthalpie
libre d'une
cellule élec-
trochimique

Applications

Étude thermodynamique de l'oxydoréduction



Étude
thermodyna-
mique de
l'oxydoréduc-
tion

Rappels

Cellules élec-
trochimiques

Enthalpie
libre d'une
cellule élec-
trochimique

Applications

1

Rappels



Couple rédox

Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

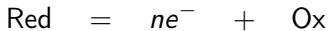
Rappels

Cellules électrochimiques

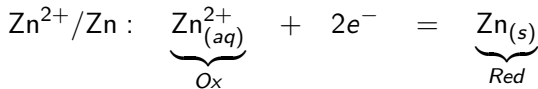
Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

- ▶ Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.
- ▶ Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.
- ▶ Un **couple rédox** Ox/Red est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique appelée **demi-équation rédox**

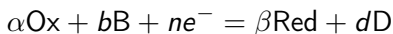


Ex :





Formule de Nernst



$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{B})^b}{a(\text{Red})^\beta a(\text{D})^d} \right)$$

- ▶ $E(\text{Ox}/\text{Red})$: potentiel du couple Ox/red (en V) ou potentiel d'électrode
- ▶ $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$: potentiel standard du couple à la température T (en V)
- ▶ R : constante d'état des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- ▶ T : température (en K)
- ▶ \mathcal{F} : constante de Faraday (charge électrique portée par une mole d'électrons) ($\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C/mol}$)
- ▶ n : nombre d'électrons échangés (voir demi-équation)
- ▶ $a(X)$: activité de l'espèce X



Remarques :

- ▶ À $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0.06 \text{ V}$. On écrit alors généralement la relation de Nernst sous la forme :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha a(\text{B})^b}{a(\text{Red})^\beta a(\text{D})^d} \right)$$

- ▶ Pour pouvoir écrire la relation de Nernst la demi-equation électronique doit être équilibrée avec des protons H^+ (milieu acide)
- ▶ Écrire la relation de Nernst associée au couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.



Réaction d'oxydoréduction

Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

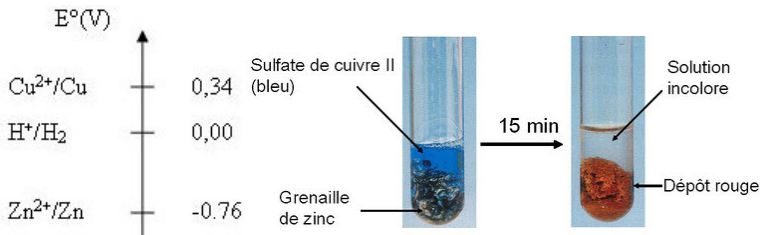
Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Au sein d'un système chimique, il peut y avoir un transfert direct d'électrons :

Exemple :



Justifier quantitativement les observations

.....

.....



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Étude
thermodyna-
mique de
l'oxydoréduc-
tion

Rappels

Cellules élec-
trochimiques

Enthalpie
libre d'une
cellule élec-
trochimique

Applications

2

Cellules électrochimiques



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Les réactions d'oxydoréduction peuvent aussi avoir lieu dans des cellules électrochimiques.

Ces cellules peuvent fonctionner

▶ en générateurs selon une réaction spontanée (piles)

ou

▶ en récepteurs selon une réaction forcée (électrolyseurs)



Fonctionnement d'une pile

Étude thermodynamique de l'oxydoréduction

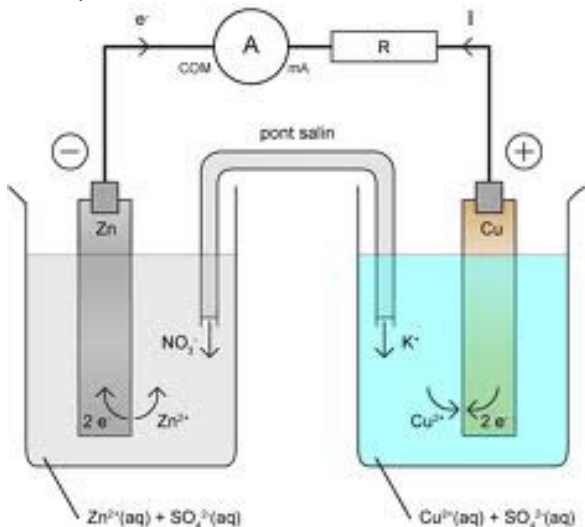
Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Exemple : La pile Daniell





Une pile est constituée de deux demi-piles

Une demi-pile est le siège d'une demi-réaction redox généralement constitué d'un électrolyte et d'une électrode métallique

L'électrode siège de la réduction est

L'électrode siège de l'oxydation est

Pour la pile Daniell :

.....
.....

La jonction entre les deux demi-piles est assurée par une paroi poreuse ou un pont salin.



On schématise la pile de la manière suivante :



La force électromotrice de la pile (tension à vide) vaut :

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

Calculer la f.e.m. de la pile pour des solutions de 1 mol/L :

.....

.....

.....

.....



Fonctionnement d'un électrolyseur

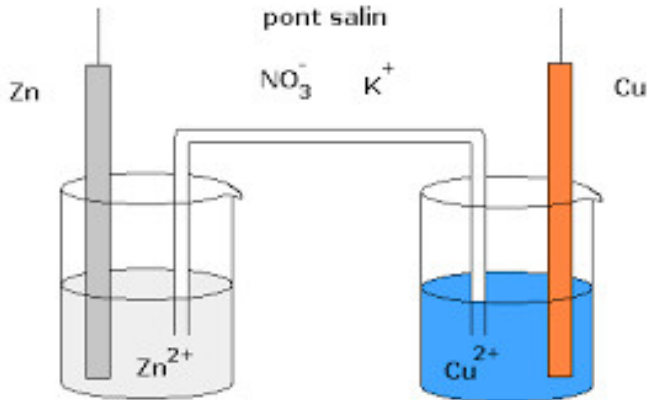
Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une
cellule électrochimique

Applications





Étude
thermodyna-
mique de
l'oxydoréduc-
tion

Rappels

Cellules élec-
trochimiques

Enthalpie
libre d'une
cellule élec-
trochimique

Applications

3

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique



Variation d'enthalpie libre

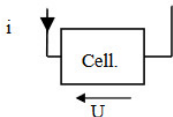
Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

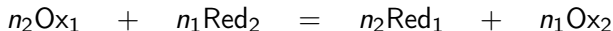
Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications



On considère comme système une cellule électrolytique en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur : T et P sont maintenus constants, égaux respectivement à la température extérieure T_e et à la pression extérieure P_e .

La réaction qui s'y produit est :



On considère une transformation infinitésimale de durée dt , au cours de laquelle une charge électrique $\delta q = i \cdot dt$ circule.



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Exprimer la variation d'enthalpie libre de la cellule et faire le lien avec le travail électrique récupérable dans le cas d'une pile

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Enthalpie libre standard de réaction

Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Si $i \rightarrow 0$ alors l'effet Joule $\rightarrow 0$ donc la transformation tend à être réversible.

On considère la transformation réversible fictive :

$$\Rightarrow \delta S_c = 0 \text{ et } U = e$$

Exprimer la variation d'enthalpie libre de la cellule en fonction de n_1 , n_2 , \mathcal{F} et de l'avancement $d\xi$.

.....

.....

.....

.....



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Enthalpie libre associée à une demi-équation rédox / Potentiel d'électrode

Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

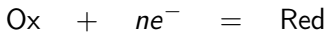
Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Définition :

Pour tout couple rédox, on associe à la demi-équation électronique correspondante **écrite dans le sens de la réduction** une enthalpie libre de demi-réaction et une enthalpie libre standard de demi-réaction telle que :



$$\Delta_{1/2}G = -nFE \text{ et } \Delta_{1/2}G^\circ = -nFE^\circ$$

Par convention on fixe $\Delta_{1/2}G^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$



Exemples :

Étude
thermodyna-
mique de
l'oxydoréduc-
tion

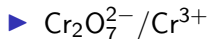
Rappels

Cellules élec-
trochimiques

Enthalpie
libre d'une
cellule élec-
trochimique

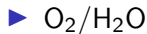
Applications

Écrire l'enthalpie libre de demi-réaction pour les couples suivants :



.....

.....



.....

.....



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une
cellule électrochimique

Applications

4

Applications



On peut donc retrouver les principaux résultats vus en sup en utilisant la notion d'enthalpie libre de réaction.

- ▶ Retrouver la relation de Nernst.

.....

.....

.....

.....



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

► Exprimer la constante d'équilibre associée à une réaction redox.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application 1 :

Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

On considère une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dans laquelle trempe une lame d'étain. Calculer la constante d'équilibre de la réaction qui se produit à 25 °C.

$$E_1^\circ(\text{Sn}_{(aq)}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}) = -0.14 \text{ V} \text{ et } E_2^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0.00 \text{ V}$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une
cellule électrochimique

Applications

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application 2 : Déterminer un potentiel standard inconnu à partir d'autres potentiels standard de couples du même élément

Étude thermodynamique de l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

On considère un système chimique contenant les espèces $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$. Les tables donnent :

$$E_1^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0.44 \text{ V} \text{ et } E_2^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

On cherche $E_3^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(s)})$.

Écrire les demi-équations électroniques ainsi que les $\Delta_{1/2}G^\circ$ associées.

.....

.....

.....



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Utiliser la loi de Hess pour relier les différents $\Delta_{1/2}G^\circ$ et en déduire $E_3^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(s)})$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application 3 : Déterminer un potentiel standard inconnu à partir d'un potentiel standard et d'une constante d'équilibre

Étude thermodynamique de l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

On souhaite calculer le potentiel standard E_2° du couple $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ à partir du potentiel standard du couple $\text{Ag}_{(aq)}^+/\text{Ag}_{(s)}$ ($E_1^\circ = 0.80\text{ V}$) et du produit de solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ ($\text{p}K_s = 9,7$).

Écrire les demi-équations électroniques et les $\Delta_{1/2}G^\circ$ associées ainsi que la réaction de dissolution.

.....

.....

.....



Étude
thermodynamique de
l'oxydoréduction

Rappels

Cellules électrochimiques

Enthalpie libre d'une cellule électrochimique

Applications

Utiliser la loi de Hess pour relier les différents $\Delta_{1/2}G^\circ$ et en déduire E_2° .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....