



CHAPITRE N° 16

APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTION D'OXYDO-RÉDUCTION

TABLE DES MATIÈRES

1	Rappels : pile électrochimique	1
2	Loi de NERNST	3
2.1	Enthalpie libre de réaction d'une réaction électrochimique	3
2.2	Lien avec les potentiels d'oxydo-réduction	4
2.3	Enthalpie libre de demi-réaction	6
3	Étude thermodynamique d'une réaction électrochimique	7
3.1	Constante d'équilibre d'une réaction électrochimique	7
3.2	Détermination de grandeurs thermodynamiques	9
4	Électrolyse	12
	À l'issue de ce cours	14

1. RAPPELS : PILE ÉLECTROCHIMIQUE

Une **pile électrochimique** est un dispositif électrochimique permettant de fournir de l'énergie électrique sous la forme d'une circulation d'électrons dans un circuit électrique extérieur. Une pile est constituée de deux **demi-piles** ; chaque demi-pile fait intervenir les deux membres d'un même **couple rédox**. Ces deux demi-piles sont reliées à l'intérieur de la pile par une **jonction électrolytique**, comme par exemple un **pont salin** (gel saturé par une solution ionique, comme du nitrate de potassium (K^+ , NO_3^-) ou du chlorure de potassium (K^+ , Cl^-)), permettant la circulation d'ions. Chaque demi-pile comporte une **électrode** : il s'agit d'un matériau conducteur électrique (le plus souvent métallique) permettant le contact électrique entre la demi-pile et le circuit électrique.

Chaque électrode est nommée en fonction de la nature de la réaction rédox ayant lieu à sa surface :

- ▶ l'électrode plongeant dans la demi-pile où a lieu la réduction est appelée **cathode**. Cette électrode est celle de **potentiel d'électrode** V_+ le plus élevé et est notée \oplus (pôle « + » de la pile) ;
- ▶ l'électrode plongeant dans la demi-pile où a lieu l'oxydation est appelée **anode**. Cette électrode est celle de potentiel d'électrode V_- le plus faible et est notée \ominus (pôle « - » de la pile).

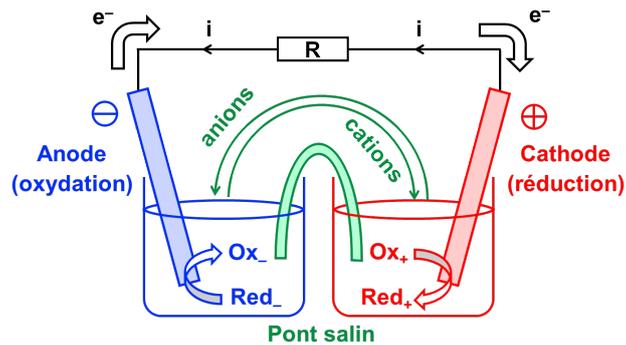
Lorsque le circuit électrique est fermé, les électrons parcourent le circuit (à l'extérieur de la pile) de l'anode (de potentiel d'électrode le plus faible, où ils sont arrachés à l'espèce oxydée) vers la cathode (de potentiel d'électrode le plus élevé, où ils sont captés par l'espèce réduite). À l'intérieur de la pile, la charge est compensée de deux manières :

- ▶ les anions (chargés négativement) vont de la cathode à l'anode pour compenser la perte de charges négatives à l'anode ;
- ▶ les cations (chargés positivement) vont de l'anode à la cathode pour compenser la perte de charges négatives à l'anode ;

Le courant électrique i (défini comme le déplacement de charges électriques comptées positivement – ce qui correspond donc au sens inverse de circulation des électrons, chargés négativement) débité par la pile électrochimique circule donc dans le sens « cathode $\oplus \rightarrow$ anode \ominus » (à l'extérieur de la pile).

Représentation(s) d'une pile électrochimique

Une pile électrochimique peut être représentée schématiquement de la manière suivante :



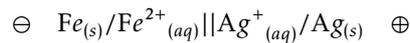
Une pile électrochimique peut être représentée symboliquement de la manière suivante :



où « / » représente une interface et où « || » représente la jonction électrolytique.

Nota : en représentation conventionnelle, la demi-pile de gauche est celle associée à l'anode.

Une pile constituée d'une anode de fer métallique $Fe_{(s)}$ trempant dans une solution aqueuse de chlorure de fer (II) $(Fe^{2+}, 2Cl^{-})_{(aq)}$ et d'une cathode d'argent métallique $Ag_{(s)}$ trempant dans une solution aqueuse de chlorure d'argent $(Ag^{+}, Cl^{-})_{(aq)}$ est notée :



Une pile constituée d'une anode de carbone graphite $C_{(gr)}$ plongeant dans une solution aqueuse contenant un mélange de chlorure de fer (II) $(Fe^{2+}, 2Cl^{-})$ et de chlorure de fer (III) $(Fe^{3+}, 3Cl^{-})$ et d'une cathode de platine métallique $Pt_{(s)}$ trempant dans une solution aqueuse contenant un mélange de thiosulfate de sodium $(2Na^{+}, S_2O_3^{2-})$ et de tétrathionate de sodium $(2Na^{+}, S_4O_6^{2-})$ est notée :



Par la suite, on admettra que :

- le potentiel électrique d'une phase homogène est unique ;
- les potentiels électriques d'une solution homogène et d'une électrode plongée dans cette solution sont identiques.

Ainsi, on pourra confondre le **potentiel d'oxydo-réduction** E d'une demi-pile au potentiel d'électrode V associée à cette demi-pile.

En plaçant un voltmètre entre les deux bornes de la pile électrochimique, on mesure une tension U due à la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes. On constate expérimentalement que cette tension est une fonction affine de l'intensité i débitée par la pile électrochimique :

$$U = e - r \times i$$

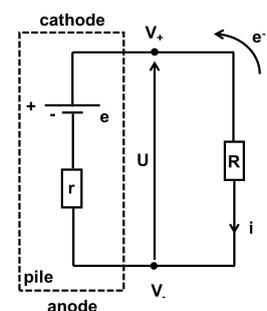
avec e la **force électromotrice** (ou fém) de la pile électrochimique et r la **résistance interne** de la pile électrochimique. Cette résistance interne r conduit donc à l'observation d'une **chute ohmique** lorsque la pile débite ($i \neq 0$) :

$$U \leq e$$

La force électromotrice de la pile électrochimique est définie comme étant égale à la différence de potentiel électrique (à vide) entre la cathode et l'anode de la pile électrochimique :

$$e = E_+ - E_-$$

afin de respecter les conventions utilisées en électricité (ci-contre).



2. LOI DE NERNST

2.1. Enthalpie libre de réaction d'une réaction électrochimique

En considérant un système constitué d'une pile électrochimique, on constate que celui-ci échange de l'énergie électrique avec son environnement lorsque la pile électrochimique débite. On peut donc écrire le premier principe de la thermodynamique sous la forme :

$$dU = \delta W + \delta W_{\text{élec}} + \delta Q$$

ce qui conduit à la relation suivante sur l'enthalpie libre G du système, dans le cas d'une transformation isobare et isotherme :

$$dG = -T \times \delta S_{\text{cr.}} + \delta W_{\text{élec}}$$

Démonstration

En partant de la définition de l'enthalpie libre :

$$\begin{aligned} dG &= d(U + P \times V - T \times S) \\ &= dU + P \times dV + V \times dP - T \times dS - S \times dT \\ &= \underbrace{-P_{\text{ext}} \times dV + T_{\text{ext}} \times \delta S_{\text{éch.}} + \delta W_{\text{élec}}}_{dU} + P \times dV + V \times dP - T \times dS - S \times dT \end{aligned}$$

Pour une transformation isotherme ($T = T_{\text{ext}}$) et isobare ($P = P_{\text{ext}}$) :

$$\begin{aligned} dG &= -P \times dV + T \times \delta S_{\text{éch.}} + \delta W_{\text{élec}} + P \times dV + V \times dP - T \times (\delta S_{\text{éch.}} + \delta S_{\text{cr.}}) - S \times dT \\ &= \delta W_{\text{élec}} - T \times \delta S_{\text{cr.}} \end{aligned}$$

Pour une transformation réversible ($\delta S_{\text{cr.}} = 0$), on obtient donc :

$$dG = \delta W_{\text{élec}}$$

Nota : cette situation correspond à un comportement idéal qui, en pratique, n'est jamais rencontré. En tenant compte du caractère irréversible de la transformation chimique ($\delta S_{\text{cr.}} > 0$), on obtient :

$$dG - \delta W_{\text{élec}} = -T \times \delta S_{\text{cr.}} < 0$$

soit :

$$dG < \delta W_{\text{élec}}$$

Sachant que la pile électrochimique fournit de l'énergie électrique à son environnement ($\delta W_{\text{élec}} < 0$) :

$$0 < \underbrace{-\delta W_{\text{élec}}}_{\text{énergie électrique fournie par la pile}} < -dG$$

Par définition de la puissance électrique reçue par l'environnement de la pile électrochimique pendant une durée dt (en négligeant tout phénomène de résistance interne) :

$$\begin{aligned} -\delta W_{\text{élec}} &= \mathcal{P}_{\text{élec}} \times dt \\ &= e \times i \times dt \end{aligned}$$

avec e la force électromotrice de la pile électrochimique et i l'intensité du courant débité par la pile électrochimique, soit :

$$dG = -e \times i \times dt$$

Le courant électrique i débité par la pile électrochimique est lié au nombre d'électrons échangés par unité de temps. On peut donc réécrire l'égalité précédente en faisant apparaître l'avancement ξ de la réaction d'oxydo-réduction :

$$dG = -e \times \underbrace{\frac{dq}{dt}}_{=dq} \times dt$$

où dq désigne la charge électrique échangée (comptée positivement) pendant la durée dt .

Afin d'illustrer cette échange de charges, on considère une pile électrochimique caractérisée par les deux demi-équations d'oxydo-réduction suivantes :



on obtient alors l'équation-bilan de fonctionnement suivante :



correspondant à un total de $n_+ \times n_- = n$ électrons échangés.

Nota : cette notation, bien que malheureuse, est celle traditionnellement utilisée en électrochimie : il ne s'agit pas de la quantité de matière en électrons échangés mais bien du nombre d'électrons tel qu'il apparaît(raît) dans l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction, c'est-à-dire d'un coefficient stœchiométrique.

On peut alors exprimer la charge dq échangée pendant une durée dt :

$$\begin{aligned} dq &= |q_e| \times dN_e && (\text{avec } dN_e \text{ le nombre d'électrons échangés pendant la durée } dt) \\ &= \underbrace{|q_e| \times \mathcal{N}_A}_{=\mathcal{F}} \times dn_e && (\text{avec } dn_e \text{ la quantité de matière en électrons échangés pendant la durée } dt) \\ &= \mathcal{F} \times n \times d\xi \end{aligned}$$

avec n le nombre d'électrons échangés (dans l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction). La constante \mathcal{F} est appelée « **constante de FARADAY** » et désigne la charge électrique d'une mole d'électrons, prise en valeur absolue (soit $\mathcal{F} \simeq 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En réinjectant l'expression de dq dans l'expression de dG établie précédemment :

$$dG = -n \times \mathcal{F} \times e \times d\xi$$

Or, à T et P fixés, $dG = \Delta_r G \times d\xi$, d'où le lien suivant entre l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ associée à la réaction de fonctionnement d'une pile électrochimique et la force électromotrice e de cette pile électrochimique :



Lien entre enthalpie libre de réaction et force électromotrice

Pour une réaction d'oxydo-réduction :

$$\Delta_r G = -n \times \mathcal{F} \times e$$

avec n le nombre d'électrons échangés (donné par l'équation-bilan de fonctionnement du dispositif électrochimique).

En particulier, dans l'état standard :

$$\Delta_r G^\circ = -n \times \mathcal{F} \times e^\circ$$

2.2. Lien avec les potentiels d'oxydo-réduction

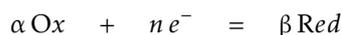
Sous les hypothèses de travail établies précédemment :

$$\Delta_r G = -n \times \mathcal{F} \times (E_+ - E_-)$$

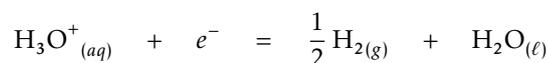
Nota : puisque $E_+ > E_-$ pour une pile électrochimique, on retrouve bien que $\Delta_r G < 0$ lors du fonctionnement (spontané) d'une pile électrochimique.

On peut considérer le cas particulier de la pile électrochimique (fictive) suivante :

► cathode \oplus constituée du couple rédox :



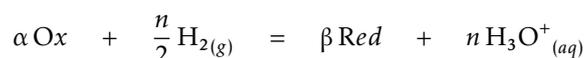
► anode \ominus constituée de l'**électrode standard à hydrogène** ESH :



pour laquelle les différentes espèces sont prises dans leur état standard (solution idéale : $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, $a(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{C(\text{H}_3\text{O}^+)}{C^\circ} = 1$; mélange idéal de gaz parfaits : $a(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ} = 1$). Par convention :

$$E_{\text{ESH}} = E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}} = 0 \text{ V}$$

L'équation-bilan de fonctionnement de cette pile électrochimique est donnée par :



Pour cette pile électrochimique (fictive) :

$$\Delta_r G = -n \times \mathcal{F} \times (E - E_{\text{ESH}}) = -n \times \mathcal{F} \times E$$

et, dans l'état standard :

$$\Delta_r G^\circ = -n \times \mathcal{F} \times (E^\circ - E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}}) = -n \times \mathcal{F} \times E^\circ$$

En réécrivant l'enthalpie libre de réaction :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + \mathcal{R} \times T \times \ln(Q) \\ &= \Delta_r G^\circ + \mathcal{R} \times T \times \ln\left(\frac{(a(\text{H}_3\text{O}^+))^n \times (a(\text{Red}))^\beta}{(a(\text{H}_2))^{\frac{n}{2}} \times (a(\text{Ox}))^\alpha}\right) \\ &= \Delta_r G^\circ + \mathcal{R} \times T \times \ln\left(\frac{(a(\text{Red}))^\beta}{(a(\text{Ox}))^\alpha}\right) \quad (\text{les espèces intervenant dans l'ESH sont prises dans leur état standard}) \end{aligned}$$

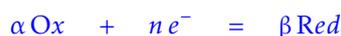
En réinjectant l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction du potentiel d'oxydo-réduction du couple considéré :

$$-n \times \mathcal{F} \times E = -n \times \mathcal{F} \times E^\circ + \mathcal{R} \times T \times \ln\left(\frac{(a(\text{Red}))^\beta}{(a(\text{Ox}))^\alpha}\right)$$

On obtient ainsi la **loi de NERNST** permettant d'exprimer le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple rédox :

Loi de NERNST

Pour un couple rédox Ox / Red défini par sa demi-équation d'oxydo-réduction :



l'expression du potentiel d'oxydo-réduction E est donnée par la relation :

$$E = E^\circ + \frac{\mathcal{R} \times T}{n \times \mathcal{F}} \times \ln\left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta}\right)$$

où E° est le potentiel standard d'oxydo-réduction associé au couple Ox / Red.

Nota : sachant qu'à température ambiante $T_{\text{amb}} = 298 \text{ K}$:

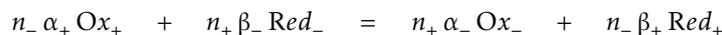
$$\frac{\mathcal{R} \times T_{\text{amb}}}{\mathcal{F}} \times \ln(10) \simeq \frac{8,314 \times 298}{96\,500} \times \ln(10) \text{ V} \simeq 0,0591... \text{ V} \simeq 0,06 \text{ V}$$

la loi de NERNST est souvent rencontrée sous la forme :

$$E \simeq E^\circ + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

(à condition de travailler à température ambiante)

Si l'on considère de nouveau la réaction rédox entre les couples $\text{Ox}_+ / \text{Red}_+$ (à la cathode) et $\text{Ox}_- / \text{Red}_-$ (à l'anode) :

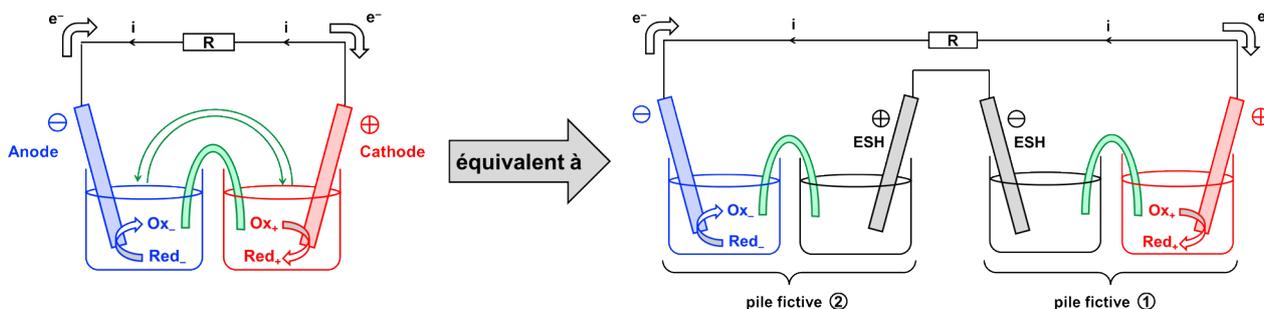


on constate que l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ associée à cette réaction rédox peut être réécrite comme :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -n \times \mathcal{F} \times (E^+ - E^-) \\ &= -n \times \mathcal{F} \times ((E^+ - E_{\text{ESH}}) + (E_{\text{ESH}} - E^-)) \\ &= \underbrace{-n \times \mathcal{F} \times (E^+ - E_{\text{ESH}})}_{\textcircled{1}} + \underbrace{-n \times \mathcal{F} \times (E_{\text{ESH}} - E^-)}_{\textcircled{2}} \end{aligned}$$

où :

- ▶ le terme $\textcircled{1}$ correspond à une pile fictive utilisant le couple $\text{Ox}_+ / \text{Red}_+$ comme cathode et l'ESH comme anode ;
 - ▶ le terme $\textcircled{2}$ correspond à une pile fictive utilisant l'ESH comme cathode et le couple $\text{Ox}_- / \text{Red}_-$ comme anode.
- ce qui revient à découper la pile $\oplus \text{Ox}_+ / \text{Red}_+ \parallel \text{Ox}_- / \text{Red}_- \ominus$ en deux piles fictives placées en série :



On peut alors traiter toute pile électrochimique en imaginant un ensemble de deux piles fictives dont l'ESH joue le rôle d'anode (pour la première pile) et de cathode (pour la seconde pile).

Nota : on retrouve la logique consistant à passer par un point fictif intermédiaire (ici, l'utilisation de l'ESH) déjà développée dans le cours de thermodynamique. De plus, on remarque que le choix de ce point fictif intermédiaire (ici, l'utilisation de l'ESH) est complètement arbitraire et pourrait être remplacé par n'importe quelle autre électrode de potentiel fixé (électrode au calomel saturé (ECS), électrode au chlorure d'argent, toute électrode fictive de potentiel fixé, etc.).

2.3. Enthalpie libre de demi-réaction

Afin de s'affranchir du passage (laborieux) par l'ESH, il est possible de réinterpréter la relation liant l'enthalpie libre de réaction à la force électromotrice comme une somme d'enthalpies libres molaires :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -n \times \mathcal{F} \times (E_+ - E_-) \\ &= \underbrace{(-n \times \mathcal{F} \times E_+)}_{=\Delta_{1/2} G_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}} - \underbrace{(-n \times \mathcal{F} \times E_-)}_{=\Delta_{1/2} G_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}} \end{aligned}$$

On peut alors définir l'**enthalpie libre de demi-réaction** associée à un couple rédox :

Enthalpie libre de demi-réaction

On définit l'enthalpie libre de demi-réaction associée au couple rédox Ox / Red :



comme :

$$\Delta_{1/2} G_{\text{Ox}/\text{Red}} = -n \times \mathcal{F} \times E$$

⚠ ATTENTION ⚠

L'enthalpie libre de demi-réaction est définie dans le sens de la réduction.

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ peut donc être interprétée comme étant la somme d'une demi-équation réalisée dans le sens direct (réduction) et d'une demi-équation réalisée dans le sens indirect (oxydation). En particulier, dans l'état standard :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_{1/2} G_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ - \Delta_{1/2} G_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ = -n \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ - E_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ)$$

3. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UNE RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE

3.1. Constante d'équilibre d'une réaction électrochimique

En s'appuyant sur la loi de NERNST, il est possible de revenir (une fois de plus) sur la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels d'oxydo-réduction des deux demi-piles :

$$\Delta_r G = -n \times \mathcal{F} \times (E_+ - E_-)$$

et de réécrire cette relation comme :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -n \times \mathcal{F} \times \left(\underbrace{\left(E_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ + \frac{\mathcal{R} \times T}{n_+ \times \mathcal{F}} \times \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}_+))^{\alpha_+}}{(a(\text{Red}_+))^{\beta_+}} \right)} \right)}_{=E_+} - \underbrace{\left(E_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ + \frac{\mathcal{R} \times T}{n_- \times \mathcal{F}} \times \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}_-))^{\alpha_-}}{(a(\text{Red}_-))^{\beta_-}} \right)} \right)}_{=E_-} \right) \\ &= \underbrace{-n \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ - E_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ)}_{=\Delta_r G^\circ} + \mathcal{R} \times T \times \ln \left(\underbrace{\frac{(a(\text{Ox}_-))^{n_+ \alpha_-} \times (a(\text{Red}_+))^{n_- \beta_+}}{(a(\text{Ox}_+))^{n_- \alpha_+} \times (a(\text{Red}_-))^{n_+ \beta_-}}}_{=Q_r} \right) \end{aligned}$$

soit :

$$\Delta_r G = -n \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ - E_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ) + \mathcal{R} \times T \times \ln(Q_r)$$

Par identification, on retrouve bien :

$$\Delta_r G^\circ = -n \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ - E_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ)$$

soit, par définition de la constante d'équilibre K° :

$$-\mathcal{R} \times T \times \ln(K^\circ) = -n \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ - E_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ)$$

d'où la relation entre la constante d'équilibre K° d'une réaction d'oxydo-réduction et la force électromotrice standard e° de la pile électrochimique associée :



Relation entre constante d'équilibre et force électromotrice standard

Pour une réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu l'échange de n électrons entre deux couples rédox $\text{Ox}_+ / \text{Red}_+$ et $\text{Ox}_- / \text{Red}_-$:

$$K^\circ = \exp \left(\frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times T} \times (E_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}^\circ - E_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}^\circ) \right) = \exp \left(\frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times T} \times e^\circ \right)$$

Nota : à température ambiante, cette relation devient :

$$K^\circ \simeq 10^{\frac{n}{0,06} \times e^\circ}$$

Nota : on retrouve bien la relation établie en classe de PCSI en utilisant l'unicité du potentiel électrique du système à l'équilibre :

$$\Delta_r G_{eq} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad E_{+,eq} = E_{-,eq}$$

soit, d'après la loi de NERNST :

$$E_{Ox_+/Red_+}^\circ + \frac{\mathcal{R} \times T}{n_+ \times \mathcal{F}} \times \ln \left(\frac{(a_{eq}(Ox_+))^{\alpha_+}}{(a_{eq}(Red_+))^{\beta_+}} \right) = E_{Ox_-/Red_-}^\circ + \frac{\mathcal{R} \times T}{n_- \times \mathcal{F}} \times \ln \left(\frac{(a_{eq}(Ox_-))^{\alpha_-}}{(a_{eq}(Red_-))^{\beta_-}} \right)$$

d'où :

$$\ln \left(\frac{(a_{eq}(Ox_-))^{n_+ \alpha_-} \times (a_{eq}(Red_+))^{n_- \beta_+}}{(a_{eq}(Ox_+))^{n_- \alpha_+} \times (a_{eq}(Red_-))^{n_+ \beta_-}} \right) = \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times T} \times (E_{Ox_+/Red_+}^\circ - E_{Ox_-/Red_-}^\circ)$$

$= Q_{r,eq}$

Puisqu'on se place à l'équilibre thermodynamique, d'après la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_{r,eq} = \exp \left(\frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times T} \times (E_{Ox_+/Red_+}^\circ - E_{Ox_-/Red_-}^\circ) \right)$$

Nota : on remarque que, pour une pile électrochimique ($e^\circ > 0$), on retrouve bien que la réaction est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ > 1$).

Application

La pile DANIELL est constituée de deux demi-piles :

- ▶ une demi-pile au cuivre, constituée d'une électrode de cuivre métallique $Cu_{(s)}$ plongeant dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de cuivre (II) $(Cu^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)}$;
- ▶ une demi-pile au zinc, constituée d'une électrode de zinc métallique $Zn_{(s)}$ plongeant dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de zinc (II) $(Zn^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)}$.

On fournit les potentiels standard d'oxydo-réduction des couples rédox mis en jeu dans cette pile électrochimique :

- ▶ couple rédox $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$: $E_{Cu^{2+}/Cu_{(s)}}^\circ = +0,34 \text{ V}$ (par rapport à l'ESH)
- ▶ couple rédox $Zn^{2+} / Zn_{(s)}$: $E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}}^\circ = -0,76 \text{ V}$ (par rapport à l'ESH)

On rappelle également la valeur numérique de quelques constantes thermodynamiques :

- ▶ constante universelle des gaz parfaits : $\mathcal{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- ▶ constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Identifier quelles sont les espèces jouant respectivement les rôles d'oxydant et de réducteur dans la pile DANIELL.

On constate que $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\circ} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\circ}$: les cations cuivre (II) Cu^{2+} jouent donc le rôle d'oxydant tandis que le zinc métallique Zn(s) joue le rôle de réducteur.

- Écrire la réaction d'oxydo-réduction se déroulant au sein de la pile DANIELL.



- En utilisant les enthalpies libres standard de demi-réaction, exprimer l'enthalpie libre standard de réaction associée à la réaction de fonctionnement de la pile DANIELL en fonction des potentiels standard d'oxydo-réduction fournis et de la constante de FARADAY.

La réaction mise en jeu est la combinaison linéaire des deux demi-équations suivantes :



soit, par combinaison linéaire (l'enthalpie libre G étant une fonction d'état) :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^{\circ} &= \Delta_{1/2} G_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\circ} - \Delta_{1/2} G_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\circ} \\ &= -2 \times \mathcal{F} \times E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\circ} - (-2 \times \mathcal{F} \times E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\circ}) \\ &= \boxed{2 \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\circ})} \end{aligned}$$

- En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction mise en jeu lors du fonctionnement de la pile DANIELL à $T_{amb} = 298 \text{ K}$. Commenter la valeur obtenue.

Par définition de la constante d'équilibre K° :

$$\begin{aligned} K^{\circ}(T_{amb}) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{\mathcal{R} \times T_{amb}}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{2 \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\circ})}{\mathcal{R} \times T_{amb}}\right) \\ &= \exp\left(\frac{2 \times \mathcal{F} \times (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\circ})}{\mathcal{R} \times T_{amb}}\right) \\ &\stackrel{\text{A.N.}}{=} \exp\left(\frac{2 \times 96\,500 \times (0,35 - (-0,76))}{8,314 \times 298}\right) \\ &= \boxed{10^{37}} \gg 1 \end{aligned}$$

On constate que la constante d'équilibre obtenue est très grande : la réaction est thermodynamiquement favorisée.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 16.01

3.2. Détermination de grandeurs thermodynamiques

L'utilisation des enthalpies libres standard de demi-réaction permet d'accéder rapidement à différentes grandeurs thermodynamiques par combinaison linéaire, en particulier aux potentiels standard d'oxydo-réduction de différents couples rédox.

À titre d'exemple, on considère les couples rédox du fer suivants :



On peut trouver le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple rédox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{(s)}$:



en remarquant que [3] = [1] + [2], soit :

$$\Delta_{1/2} G^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}} = \Delta_{1/2} G^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}} + \Delta_{1/2} G^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}$$

soit :

$$(-3 \times \mathcal{F} \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}}) = (-1 \times \mathcal{F} \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}) + (-2 \times \mathcal{F} \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}})$$

d'où :

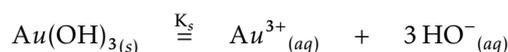
$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}} &= \frac{1}{3} \times (1 \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 2 \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}) \\ &\stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{1}{3} \times (1 \times 0,77 - 2 \times 0,44) \text{ V par rapport à l'ESH} \\ &= -0,04 \text{ V par rapport à l'ESH} \end{aligned}$$

Ce résultat est en accord avec la littérature scientifique pour le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{(s)}$.

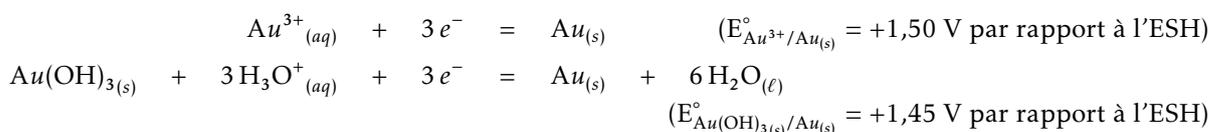
⇒ Pour s'entraîner : exercice 16.02

En utilisant le fait que l'enthalpie libre G est une fonction d'état, on peut imaginer différents cycles thermodynamiques permettant d'avoir accès à d'autres grandeurs en utilisant les enthalpies libres standard de demi-réaction : produits de solubilité, constantes globales de formation de complexes, constantes d'acidité, etc.

À titre d'exemple, on considère la réaction de dissolution de l'hydroxyde d'or (III) $\text{Au}(\text{OH})_{3(s)}$ sous la forme de cations or (III) Au^{3+} et d'anions hydroxyde HO^- :



Les mesures expérimentales conduisent aux résultats suivants :



On peut ainsi imaginer le cycle thermodynamique fictif suivant :



soit (avec n_0 une quantité de matière quelconque) :

$$\begin{aligned} n_0 \times \Delta_{1/2} G^{\circ}_{\text{Au}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Au}_{(s)}} &= \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} + \Delta G_3^{\circ} \\ \Leftrightarrow n_0 \times \Delta_{1/2} G^{\circ}_{\text{Au}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Au}_{(s)}} &= \underbrace{n_0 \times \Delta_r G^{\circ}_{\text{dissolution}}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{3 n_0 \times \Delta_r G^{\circ}_{\text{inverse autoprotolyse}}}_{\textcircled{2}} + \underbrace{n_0 \times \Delta_{1/2} G^{\circ}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(s)}}}_{\textcircled{3}} \end{aligned}$$

soit :

$$\left(-3 \times \mathcal{F} \times E_{\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Au}(\text{s})}^{\circ}\right) = \underbrace{\left(-\mathcal{R} \times T \times \ln(K_s)\right)}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\left(3 \times \left(-\mathcal{R} \times T \times \ln\left(\frac{1}{K_e}\right)\right)\right)}_{\textcircled{2}} + \underbrace{\left(-3 \times \mathcal{F} \times E_{\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})}^{\circ}\right)}_{\textcircled{3}}$$

En isolant le produit de solubilité K_s , on peut déterminer la valeur de celui-ci à température ambiante $T_{amb} = 298 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} K_s &= (K_e)^3 \times \exp\left(\frac{3 \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times T_{amb}} \times \left(E_{\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Au}(\text{s})}^{\circ} - E_{\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})}^{\circ}\right)\right) \\ &\stackrel{\text{A.N.}}{=} (10^{-14})^3 \times \exp\left(\frac{3 \times 96\,500}{8,314 \times 298} \times (1,45 - 1,50)\right) \\ &= 10^{-45} \ll 1 \end{aligned}$$

ce qui correspondrait à un pH de précipitation dans l'eau négatif pour l'hydroxyde d'or (III) $\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s})$ (pour une concentration molaire de tracé égale à $C^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Ce résultat est cohérent avec les observations expérimentales indiquant que « l'hydroxyde d'or (III) est insoluble dans l'eau ».

Application

Les cations zinc (II) Zn^{2+} peuvent former un complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en milieu aqueux en présence d'ammoniac NH_3 . On fournit les potentiels standard d'oxydo-réduction suivants :

- ▶ couple rédox $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{s})$: $E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{s})}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ (par rapport à l'ESH)
- ▶ couple rédox $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn}(\text{s})$: $E_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn}(\text{s})}^{\circ} = -1,04 \text{ V}$ (par rapport à l'ESH)

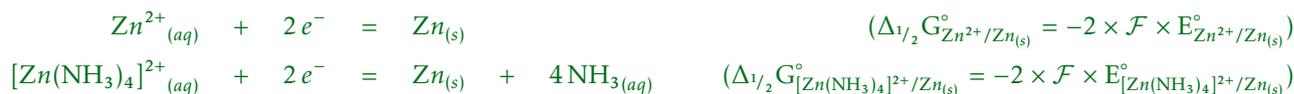
On rappelle également la valeur numérique de quelques constantes thermodynamiques :

- ▶ constante universelle des gaz parfaits : $\mathcal{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- ▶ constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ▶ Nommer le complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en nomenclature systématique.

Il s'agit du cation tétraamminezinc (II).

- ▶ Déterminer la constante globale de formation β du complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ à température ambiante $T_{amb} = 298 \text{ K}$.

Les demi-équations mises en jeu sont les suivantes :



On peut donc considérer le cycle thermodynamique suivant :



soit :

$$-\mathcal{R} \times T_{amb} \times \ln(\beta) = \left(-2 \times \mathcal{F} \times E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{s})}^{\circ}\right) - \left(-2 \times \mathcal{F} \times E_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn}(\text{s})}^{\circ}\right)$$

soit :

$$\begin{aligned} \beta &= \exp\left(\frac{2 \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times T_{amb}} \times \left(E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{s})}^{\circ} - E_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn}(\text{s})}^{\circ}\right)\right) \\ &\stackrel{\text{A.N.}}{=} \exp\left(\frac{2 \times 96\,500}{8,314 \times 298} \times (-0,76 - (-1,04))\right) \\ &= \boxed{10^{9,5}} \end{aligned}$$

⇒ Pour s'entraîner : exercice 16.03

4. ÉLECTROLYSE

L'évolution d'un système électrochimique est conditionnée par la relation établie précédemment entre la variation d'enthalpie libre et le travail électrique échangé :

$$dG \leq \delta W_{\text{élec}}$$

Dans le cas d'une pile électrochimique, le système cède un travail électrique à l'environnement ($\delta W_{\text{élec}} < 0$) dans le cadre d'une évolution spontanée ($dG < 0$), d'où l'inégalité :

$$dG \leq \delta W_{\text{élec}} < 0 \quad (\text{cas d'une pile électrochimique})$$

En partant de cette même condition, il est cependant possible d'envisager le cas inverse, c'est-à-dire le cas d'un système recevant un travail électrique de la part de l'environnement ($\delta W_{\text{élec}} > 0$), ce qui conduit à la relation :

$$0 < dG \leq \delta W_{\text{élec}} \quad (\text{cas d'un électrolyseur})$$

Puisque $dG > 0$, cette réaction ne se produit pas de manière spontanée (à température et pression fixées) : il s'agit d'une **réaction forcée** nécessitant un apport d'énergie de la part de l'environnement du système. On parle alors d'**électrolyse** pour désigner ce type de réaction :

Électrolyse

Une électrolyse est une réaction électrochimique se déroulant de manière forcée (dans le sens inverse du sens d'évolution spontanée) en fournissant un travail électrique au système.

Lors d'une électrolyse, le travail électrique fourni au système provient de l'utilisation d'un générateur extérieur permettant d'imposer une différence de potentiel électrique aux bornes (électrodes) de l'**électrolyseur**. Ainsi, le travail électrique reçu par le système dépend de la tension U imposée aux bornes de l'électrolyseur :

$$\delta W_{\text{élec}} = U \times i \times dt$$

En utilisant le même raisonnement que dans le cas de la pile électrochimique, on parvient ainsi à la relation :

$$0 < dG \leq U \times n \times \mathcal{F} \times d\xi$$

soit :

$$0 < \Delta_r G \leq n \times \mathcal{F} \times U$$

avec n le nombre d'électrons échangés et \mathcal{F} la constante de FARADAY. La tension U imposée au système doit donc être égale (dans le cas réversible) ou supérieure (dans le cas irréversible) au rapport $\Delta_r G / n \times \mathcal{F}$ afin de forcer la réaction électrochimique.

Nota : à noter qu'ici aussi la présence d'une résistance interne conduit à l'observation d'une chute ohmique au sein de l'électrolyseur lorsque le courant i est non-nul :

$$\Delta_r G \leq n \times \mathcal{F} \times U_{i=0} < n \times \mathcal{F} \times U_{i \neq 0}$$

Les dispositifs expérimentaux correspondant aux piles électrochimiques et aux électrolyseurs ne diffèrent que par la présence d'un générateur extérieur permettant d'imposer une différence de potentiel aux bornes du système :

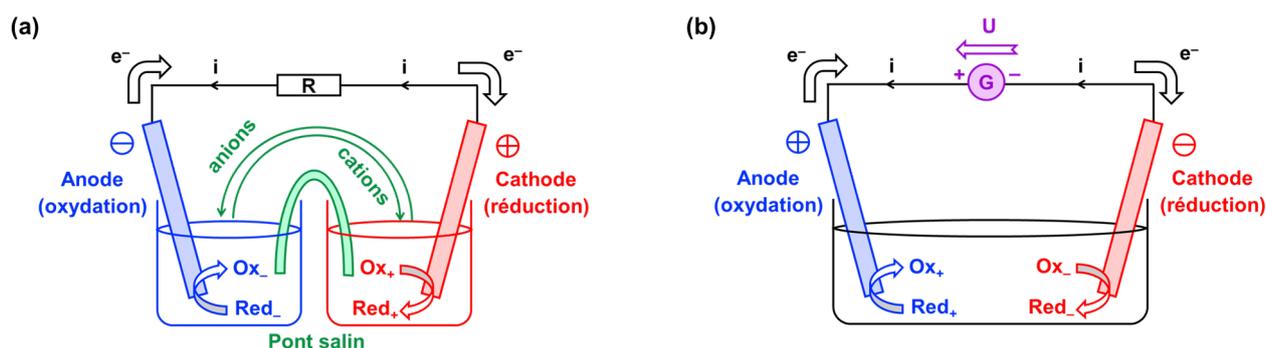


Fig. 1 – comparaison des montages expérimentaux correspondant à différents dispositifs électrochimiques : (a) pile électrochimique (transformation électrochimique spontanée); (b) électrolyseur (transformation électrochimique forcée)

On note toutefois une inversion des polarités de l'anode et de la cathode : les potentiels des deux électrodes sont, cette fois, imposés par le générateur extérieur. Ainsi, dans un électrolyseur :

- ▶ le pôle \oplus (de plus haut potentiel électrique) est l'anode, siège de l'oxydation;
- ▶ le pôle \ominus (de plus faible potentiel électrique) est la cathode, siège de la réduction.

⚠ ATTENTION ⚠

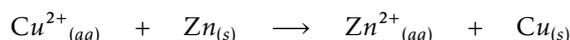
Dans un électrolyseur, seules les polarités des électrodes sont modifiées par rapport au cas de la pile électrochimique (mais pas leurs rôles) : les définitions de l'anode (siège de l'oxydation) et de la cathode (siège de la réduction) restent valables pour un électrolyseur.

📄 Application

On considère le système électrochimique formé :

- ▶ d'une demi-pile au cuivre, constituée d'une électrode de cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ plongeant dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de cuivre (II) (Cu^{2+} , SO_4^{2-})_(aq) à la concentration molaire initiale $C_{\text{cuivre}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▶ d'une demi-pile au zinc, constituée d'une électrode de zinc métallique $\text{Zn}_{(s)}$ plongeant dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de zinc (II) (Zn^{2+} , SO_4^{2-})_(aq) à la concentration molaire initiale $C_{\text{zinc}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

En fermant le circuit à l'aide d'une résistance ohmique, on observe spontanément la réaction électrochimique suivante :



La force électromotrice standard e° de la pile obtenue est de 1,10 V (mesurée à la température $T_{\text{amb}} = 298 \text{ K}$).

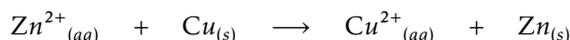
On rappelle la valeur numérique de quelques constantes thermodynamiques :

- ▶ constante universelle des gaz parfaits : $\mathcal{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- ▶ constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ▶ Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_{\text{direct}}$ associée à cette réaction électrochimique (réalisée dans le sens direct) à la température $T_{\text{amb}} = 298 \text{ K}$.

En utilisant la relation entre l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ et la force électromotrice standard e° :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{\text{direct}} &= -n \times \mathcal{F} \times e^\circ \\ &\stackrel{\text{A.N.}}{=} -2 \times 96\,500 \times 1,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \boxed{-212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

- ▶ En déduire la tension minimale U_{min} à appliquer aux bornes du système électrochimique pour observer un fonctionnement en tant qu'électrolyseur, c'est-à-dire pour observer la réaction :



à la température $T_{\text{amb}} = 298 \text{ K}$.

En supposant une transformation réversible, la condition de conservation impose :

$$\Delta_r G_{\text{indirect}} = \Delta_r G^\circ_{\text{indirect}} + \mathcal{R} \times T_{\text{amb}} \times \ln(Q_r) = n \times \mathcal{F} \times U_{\text{min}}$$

soit, en considérant des solutions idéales et sachant que deux électrons sont échangés entre le zinc et le cuivre au cours de la réaction :

$$-\Delta_r G^\circ_{\text{direct}} + \mathcal{R} \times T_{\text{amb}} \times \ln\left(\frac{C_{\text{cuivre}}}{C_{\text{zinc}}}\right) = 2 \times \mathcal{F} \times U_{\text{min}}$$

on obtient :

$$U_{min} = \frac{-\Delta_r G_{direct}^\circ + \mathcal{R} \times T_{amb} \times \ln\left(\frac{C_{cuivre}}{C_{zinc}}\right)}{2 \times \mathcal{F}}$$

$$\text{A.N.} \quad \frac{-(-212 \cdot 10^3) + 8,314 \times 298 \times \ln\left(\frac{10^{-2}}{10^{-3}}\right)}{2 \times 96\,500} \quad \text{V}$$

$$= \boxed{1,13 \text{ V}}$$

► Comment évolue la tension U_{min} au cours du temps au fur et à mesure du fonctionnement de l'électrolyseur ?

Au fur et à mesure de l'électrolyse, la concentration molaire en cations cuivre (II) Cu^{2+} augmente tandis que la concentration molaire en cations zinc (II) Zn^{2+} diminue. Le terme $\ln\left(\frac{C_{cuivre}}{C_{zinc}}\right)$ croît donc au cours du temps : la différence de potentiel U_{min} à imposer pour maintenir l'électrolyse est donc croissante.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 16.04

À L'ISSUE DE CE COURS

À l'issue de ce cours, je suis capable :

- de décrire la structure et le fonctionnement d'une pile électrochimique, et d'en proposer une représentation simplifiée (schématique ou symbolique) ;
- de définir le potentiel d'oxydo-réduction d'une demi-pile, de définir la force électromotrice d'une pile électrochimique ;
- d'exprimer l'enthalpie libre (standard) de réaction associée à une pile électrochimique en fonction de la force électromotrice (standard) de cette pile électrochimique ;
- d'énoncer et de présenter la loi de NERNST ;
- de définir l'enthalpie libre (standard) de demi-réaction associée à une couple rédox, d'exprimer l'enthalpie libre (standard) de réaction d'une réaction d'oxydo-réduction comme une combinaison d'enthalpies libres (standard) de demi-réaction ;
- de relier la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction à la force électromotrice standard de la pile électrochimique associée, ainsi qu'aux potentiels standard d'oxydo-réduction des couples rédox mis en jeu dans cette réaction électrochimique ;
- d'imaginer un cycle thermodynamique faisant intervenir des demi-réactions d'oxydo-réduction afin de déterminer différentes grandeurs thermodynamiques ;
- de présenter le fonctionnement d'un électrolyseur ;
- de déterminer la tension minimale à imposer à un système électrochimique afin de démarrer une électrolyse.

Version corrigée de ce document :

