

# Chap.1 – Thermodynamique de l'oxydoréduction

## 1. Cellules électrochimiques – Fonctionnement pile ou électrolyseur

- 1.1. Définitions
- 1.2. Fonctionnement en pile (pile Daniell)
- 1.3. Capacité d'une pile (pile Daniell)
- 1.4. Fonctionnement en électrolyseur (recharge pile Daniell)
- 1.5. Autre exemple d'électrolyse : électrolyse de l'eau
- 1.6. Comment repérer les électrolyses susceptibles de se produire ?

## 2. Thermodynamique de l'électrochimie

- 2.1. Relation entre l'enthalpie libre et le travail électrique
- 2.2. Relation entre  $\Delta rG$  et la f.é.m. de la pile

## 3. Exercices d'application

- 3.1. Etude d'une pile (Centrale MP 2004)
- 3.2. Aspects thermodynamiques de l'électrolyse du cobalt (E3A PSI 2008)

## 4. Compléments culturels hors-programme

- 4.1. (Culturel)  $\Delta rG^\circ$  d'une demi-équation électronique
- 4.2. (Culturel) Démonstration de la formule de Nernst
- 4.3. (Culturel) Démonstration de la relation entre  $\Delta rG$  et la f.é.m. de la pile

**Intro** : Ce chapitre et les suivants traitent principalement de *l'électrochimie*, i.e. de *réactions redox au contact d'électrodes*. Une partie du présent chapitre est néanmoins généralisable aux réactions redox sans électrodes. En électrochimie, le système étudié est l'association *{couple redox ; électrode}*. Dans ce chapitre de thermodynamique, le type d'électrode n'a pas d'influence ; il influe uniquement sur la cinétique (cf. chap. 2).

L'électrochimie est le domaine d'étude de la *conversion de puissance électrique-chimique* : une pile transforme de l'énergie chimique en travail électrique ; lors de l'opération inverse (électrolyse) de l'énergie électrique est convertie en énergie chimique (recharge d'un accumulateur par exemple).

## 1. Cellules électrochimiques – Fonctionnement pile ou électrolyseur

### 1.1. Définitions

Une **cellule électrochimique** est l'association de deux demi-piles reliées électriquement.

Le lien électrique doit permettre la migration des ions entre les deux demi-piles ; c'est une **paroi poreuse** ou un **pont salin**.

Une **demi-pile** est un système siège d'une **demi-réaction** électronique ; elle est constituée d'un conducteur métallique appelé **électrode plongeant dans une solution** aqueuse contenant des ions.

A chaque demi-pile est associé un **couple oxydant-réducteur** (l'électrode pouvant constituer le réducteur).

La **Cathode** est l'électrode où se produit une **Réduction** (consonne...)

L'**Anode** est l'électrode où se produit une **Oxydation** (voyelle...)

Attention à ne pas confondre :

- ce qu'on a appelé jusqu'à présent « réaction redox » : c'est une équation bilan, somme de deux demi-équations électroniques, impliquant deux couples redox. PAS D'ELECTRONS dans l'équation bilan
- ce qu'on va appeler par abus de langage « réaction à l'électrode », qui est en fait une demi-équation électronique : ce sont ces échanges d'électrons au niveau de l'électrode qui vont nous intéresser à présent. IL Y A DES ELECTRONS qui apparaissent dans ces « réactions »

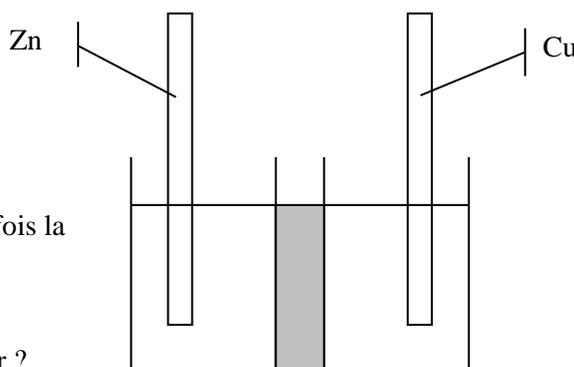
## 1.2. Fonctionnement en pile (pile Daniell)

### Cellule électrochimique en mode pile

Par définition, une **pile** convertit de l'énergie chimique en travail électrique.  
C'est un dipôle générateur : sa **borne +** est l'électrode d'où le courant sort de la cellule vers l'extérieur.  
La réaction chimique globale est spontanée : pas besoin d'intervention extérieure.

Exemple : pile Daniell  $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$   
 $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$        $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$   
Concentrations initiales :  $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$

- ❖ Avec Nernst, donner le potentiel redox de chaque électrode
- ❖ En déduire la polarité de la pile, et donner le sens du courant une fois la pile branchée sur une résistance
- ❖ Donner les réactions aux électrodes
- ❖ Identifier l'anode et la cathode
- ❖ Branchée sur une résistance, quand la pile s'arrête-t-elle de débiter ?



### Schéma électrique équivalent de la pile

On modélise la cellule par une source de tension, de f.é.m. égale à  $(E_+ - E_-)$ .  
Le courant sort par la borne + de la pile.

## 1.3. Capacité d'une pile (pile Daniell)

La **capacité d'une pile s'exprime en A.h**, unité plus pratique que le Coulomb : elle représente la charge totale que peut débiter la pile au cours de son fonctionnement, de son état initial jusqu'à l'état final d'équilibre.

Pour la déterminer, il suffit de réaliser un tableau d'avancement, et de déterminer l'avancement à l'équilibre (loi d'action des masses, ou simplement égalité des potentiels aux électrodes). On en déduit alors le nombre de moles d'électrons échangées au cours de la réaction. En multipliant ce nombre par le **Faraday** ( $N_A \times e$  : charge d'une mole d'électrons), on en déduit la capacité de la pile.

- ⊗ Déterminer la capacité de la pile Daniell décrite précédemment

## 1.4. Fonctionnement en électrolyseur (recharge pile Daniell)

### Cellule électrochimique en mode électrolyseur

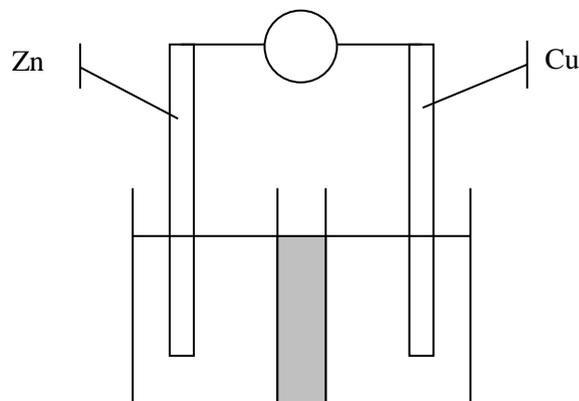
Par définition, un **électrolyseur** convertit du travail électrique en énergie chimique.  
La cellule électrochimique est **nécessairement branchée à un générateur**.  
Le sens du courant est imposé par ce générateur.

L'électrolyseur est un récepteur : sa **borne +** est l'électrode où le courant entre dans la cellule.  
La réaction chimique globale est forcée : elle ne peut se faire seule et nécessite une intervention extérieure.

C'est l'alimentation électrique qui joue ce rôle d'intervention extérieure : sans alimentation, pas de réaction.

Le sens du courant est imposé par un générateur monté en opposition avec la pile et générant une tension supérieure à la fém  $e$  de la cellule.

- ❖ Donner les réactions que l'on souhaite réaliser aux électrodes
- ❖ En déduire le sens de la fém du générateur sur le schéma.
- ❖ Identifier l'anode et la cathode
- ❖ Identifier la borne + de la cellule



Comparaison des deux modes de fonctionnement de la cellule :

- La polarité de la cellule reste la même
- Le sens du courant est inversé
- L'énergie électrique est fournie par la cellule en mode pile, reçue par la cellule en mode électrolyseur

### Schéma électrique équivalent

*On modélise la cellule par une source de tension, de f.é.m. égale à  $(E_+ - E_-)$ .*

*Le courant **entre par la borne +** de la cellule.*

*La f.é.m. de la cellule est en opposition avec la f.é.m. du générateur l'alimentant.*

- ❖ A l'aide de ce schéma équivalent, déterminer la tension seuil que l'alimentation doit dépasser pour faire débiter l'électrolyse.

### 1.5. Autre exemple d'électrolyse : électrolyse de l'eau

On place deux électrodes de platine dans une solution d'acide sulfurique de  $pH = 1$ , et l'on souhaite déterminer la tension seuil à dépasser pour débiter l'électrolyse.

- ❖ Donner les deux demi-équations électroniques impliquées dans l'électrolyse de l'eau, et son équation bilan
- ❖ D'après Nernst, que valent les potentiels redox des deux couples ?

### F.é.m. de la cellule quand les potentiels ne sont pas calculables

*Lorsque  $E_+$  et/ou  $E_-$  ne sont pas calculables, on admet qu'on peut les remplacer par le  $E^0$  associé.*

- ❖ Avec ce nouveau point méthode, déterminer la tension seuil à dépasser pour débiter l'électrolyse

### 1.6. Comment repérer les électrolyses susceptibles de se produire ?

L'électrolyse n'étant pas une réaction spontanée, la règle du gamma ne s'applique évidemment pas. Pour repérer les électrolyses susceptibles de se produire quand on branche une alimentation sur une cellule électrochimique, il faut :

- repérer toutes les espèces (et les couples redox associés) en solution et constituant les électrodes
- les électrolyses qui peuvent se dérouler sont celles dont la f.é.m. calculée est inférieure à celle de l'alim

Ce sont là des considérations thermodynamiques. On verra au chapitre prochain que les aspects cinétiques peuvent empêcher certaines électrolyses de se produire.

### « Règle du gamma inversé »

*(nom inventé... ne pas l'utiliser !)*

*Repérer les couples dont le red et/ou l'ox est présent dans l'électrolyseur.*

*Placer les couples sur une échelle de potentiel  $E$  (ou de  $E^0$  à défaut).*

*Repérer toutes les électrolyses possibles.*

*Lorsqu'on augmente progressivement la tension délivrée par l'alimentation, l'électrolyse qui sera la première à s'enclencher est celle « dont le gamma inversé » est le plus petit.*

### Exemple :

On considère l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II) acidifiée par de l'acide chlorhydrique.

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

- ❖ Compte tenu des espèces en solution, quelles sont les 4 réactions redox possibles ?
- ❖ Quelles sont les tensions seuils que l'alimentation doit successivement dépasser pour que chacune de ces réactions débute ? Quelles sont les deux réactions qui débutent en premier ?

## 2. Thermodynamique de l'électrochimie

### 2.1. Relation entre l'enthalpie libre et le travail électrique

On a démontré au chapitre 2 que dans des conditions isotherme isobare :

$$dG = \delta W_{el} - T_{ext} \delta S_{créée}$$

puisque ici le seul travail autre que le travail des forces de pression est le travail électrique reçu par la cellule.

Entre l'état initial et l'état final, on peut donc écrire :  $W_{el} > \Delta G$ .

#### Interprétation :

- **fonctionnement pile** :  $\Delta G < 0$  car réaction spontanée et  $W_{el} < 0$  car le travail électrique est fourni par la pile. En considérant les valeurs absolues, on montre donc que le travail électrique fourni par la pile  $|W_{el}|$  est inférieur à la diminution  $|\Delta G|$  du stock d'énergie chimique, du fait de l'irréversibilité de la réaction
- **fonctionnement électrolyseur** : les termes sont tous deux positifs. On montre donc que le travail électrique fourni par l'alimentation n'est pas complètement stocké sous forme chimique, il y a des pertes associées à l'irréversibilité de la réaction

### 2.2. Relation entre $\Delta_r G$ et la f.é.m. de la pile

A partir de la relation précédente, et en supposant l'évolution réversible (pas de courant débité), on peut montrer que pour la réaction redox globale (démonstration hors programme) :

#### Relation entre enthalpie libre de réaction et f.é.m. de la pile à vide

$$\Delta_r G = -nF(E_+ - E_-)_{vide}$$

où  $F \stackrel{\text{def}}{=} N_A \times e$  est le Faraday, i.e. la charge d'une mole d'électrons

et  $(E_+ - E_-)_{vide}$  est la f.é.m. à vide de la pile

et  $n$  est le nombre d'électrons échangés qui apparaît implicitement dans la réaction globale

#### Règle du gamma

*On remarque que la relation ci-dessus justifie la règle du gamma grâce à la thermodynamique.*

*On notera que cette règle doit être appliquée sur une échelle en potentiel  $E$ .*

*On utilise une échelle en potentiel standard  $E^0$  qu'en cas de manque d'information sur les activités.*

*Cela est valide car les activités modifient peu le potentiel.*

Lorsque la pile débite la transformation est irréversible, et sa f.é.m. est inférieure à  $\frac{|\Delta_r G|}{nF}$

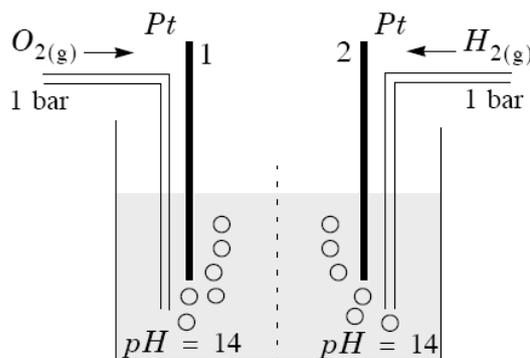
### 3. Exercices d'application

#### 3.1. Etude d'une pile (Centrale MP 2004)

**V.B.2)** On réalise une pile à dihydrogène et à dioxygène. La force électromotrice de cette pile est notée  $E^\circ$ .

a) Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à chaque électrode ? Quelle électrode représente l'anode, la cathode ? Écrire la réaction chimique qui modélise la transformation qui se déroule quand la pile fonctionne. La différence de potentiel  $E^\circ$  est positive, représenter cette différence de potentiel sur un schéma de la pile.

b) On admet que la relation qui lie l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  d'une réaction d'oxydoréduction à la force électromotrice d'une pile est  $\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ$  où  $n$  est la quantité en moles d'électrons échangés au cours de la réaction et  $F$  la constante de Faraday  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer  $E^\circ$  pour cette pile. Cette valeur correspond-elle au potentiel rédox normal d'un couple usuel ? Quel est ce couple ? Justifier le résultat.



#### 3.2. Aspects thermodynamiques de l'électrolyse du cobalt (E3A PSI 2008)

La solution à électrolyser renferme de l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort), du sulfate de cobalt et du sulfate de cuivre (qui seront supposés entièrement dissociés).

Avant de réaliser l'électrolyse proprement dite, le cuivre est éliminé par **cémentation** du cuivre par le fer (opération durant laquelle la solution est chauffée au contact de la poudre de fer sous agitation et contrôle du pH).

**L'électrolyse** est réalisée dans une cuve en ciment revêtue de PVC, en maintenant une température constante entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Le pH de l'électrolyte est stabilisé à une valeur de 3. Une circulation de l'électrolyte est assurée dans la cuve.

La solution initiale à électrolyser ne renferme plus d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et contient  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à la concentration massique de  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Pour simplifier, les calculs de potentiels seront réalisés dans les conditions standard à  $25^\circ\text{C}$ , excepté pour les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Co}^{2+}$  qui seront celles de l'électrolyse ( $\text{pH} \approx 3$ ).

**B1.** Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'**anode**, puis à la **cathode**, sachant que l'intervention de l'ion sulfate n'est pas prise en compte ?

Préciser pour chacune d'elles, la valeur théorique des potentiels d'électrodes.

**B2.** Quelles sont les réactions les plus favorisées thermodynamiquement à l'anode et à la cathode ? Quelle tension minimum faut-il appliquer pour obtenir une électrolyse ?

Pour récupérer du cobalt métal, il convient de considérer les aspects cinétiques (sera fait au prochain chapitre).

**B4.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'électrolyse permettant de récupérer du cobalt.

L'électrolyse est réalisée sous une tension de  $3,5 \text{ V}$  avec une intensité de  $10 \text{ kA}$ , et une densité de courant  $j$  de  $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ .

**B6.** Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse ?

#### **Données électrochimiques :**

Potentiels standard d'oxydoréduction à  $298 \text{ K}$  classés par ordre croissant :

| Couple              | $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$ | $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ |
|---------------------|----------------------------|---|---|
| $E^\circ(\text{V})$ | - 0,29                     | 0,00  | 1,23                                      |

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,060 \text{ V (à } 298 \text{ K)}$$

$$\text{Constante de Faraday : } F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 4. Compléments culturels hors-programme

### 4.1. (Culturel) $\Delta_r G^\circ$ d'une demi-équation électronique

Pour la demi-équation  $\text{Ox}_1 + n_1 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$ , on peut définir une enthalpie libre standard :  $\Delta_r G_1^\circ = -n_1 F E_1^\circ$ .

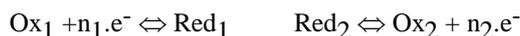
Cela peut être utile pour déterminer le  $E^\circ$  d'un couple à partir des  $E^\circ$  de deux autres couples (ou éventuellement d'autres constantes de réaction, produit de solubilité  $K_s$  par exemple) en utilisant la loi de Hess.

Mais c'est désormais hors programme, on continuera d'utiliser la méthode vue en 1ère année : écriture de Nernst pour les demi-équations électronique, et loi d'action des masses pour les autres réactions éventuelles.

- ✪ En utilisant la loi de Hess, déterminer  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$  à partir de  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})$  et  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)})$   
Pour vérifier :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16\text{V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34\text{V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52\text{V}$
- ✪ En utilisant la loi de Hess, déterminer  $E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Mn}^{2+})$  en fonction de  $E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})$ , du produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$  et du produit ionique de l'eau  $K_e$

### 4.2. (Culturel) Démonstration de la formule de Nernst

On considère les demi-réactions associées à deux demi-piles, numérotées 1 et 2 :



Donnant le bilan :



Le nombre d'électrons échangé est  $n = n_1 n_2$ . On note  $e$  la fém à vide de la pile. Lorsque le courant débité tend vers zéro (donc la fém de la pile tend vers sa fém à vide), la réaction tend vers la réversibilité.

Donc à vide, on a  $-\Delta_r G = n \cdot F \cdot e$  d'où :

$$e = -\Delta_r G / nF = -[n_1 \cdot \mu(\text{Ox}_2) + n_2 \cdot \mu(\text{Red}_1) - n_2 \cdot \mu(\text{Ox}_1) - n_1 \cdot \mu(\text{Red}_2)] / nF \\ = [\mu(\text{Ox}_1) - \mu(\text{Red}_1)] / n_1 F - [\mu(\text{Ox}_2) - \mu(\text{Red}_2)] / n_2 F.$$

On remarque qu'on peut écrire la fém comme la différence de deux termes analogues :  $e = E_1 - E_2$ , l'un relatif au couple redox 1 et l'autre relatif au couple redox 2. On choisit donc de définir le potentiel d'électrode de chaque demi-pile par :

$$E_1 = [\mu(\text{Ox}_1) - \mu(\text{Red}_1)] / n_1 F = [\mu^\circ(\text{Ox}_1) - \mu^\circ(\text{Red}_1)] / n_1 F + \frac{RT}{n_1 F} \cdot \text{Ln}(10) \log_{10} \left( \frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right)$$

$$\text{soit : } E_1 = E_1^\circ(T) + \frac{RT}{n_1 F} \cdot \text{Ln}(10) \log_{10} \left( \frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) = E_1^\circ(T) + \frac{0,06}{n_1} \cdot \log_{10} \left( \frac{a(\text{Ox}_1)}{a(\text{Red}_1)} \right) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

avec  $E_1^\circ(T) = [\mu^\circ(\text{Ox}_1) - \mu^\circ(\text{Red}_1)] / n_1 F$  : potentiel standard d'électrode.

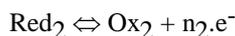
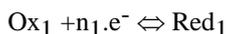
$$\text{et d'autre part : } E_2 = [\mu(\text{Ox}_2) - \mu(\text{Red}_2)] / n_2 F = [\mu^\circ(\text{Ox}_2) - \mu^\circ(\text{Red}_2)] / n_2 F + \frac{RT}{n_2 F} \cdot \text{Ln}(10) \log_{10} \left( \frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right).$$

$$= E_2^\circ(T) + \frac{0,06}{n_2} \cdot \log_{10} \left( \frac{a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Red}_2)} \right) \text{ On retrouve la formule de Nernst.}$$

On voit donc que le  $E^\circ$  d'un couple est relié aux  $\mu^\circ$  des espèces du couple. La différence entre  $E$  et  $E^\circ$  fait apparaître les activités des espèces. La notion de potentiel redox et la relation de Nernst ne sont que des façons dégoussées d'utiliser les potentiels chimiques.

### 4.3. (Culturel) Démonstration de la relation entre $\Delta_r G$ et la f.é.m. de la pile

On considère une pile formée de deux demi-piles 1 et 2 fonctionnant à P et T constants :



$$\text{Bilan ( si } n_1 \neq n_2 \text{ ) : } n_2 \cdot \text{Ox}_1 + n_1 \cdot \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \cdot \text{Red}_1 + n_1 \cdot \text{Ox}_2 \quad (1)$$

Le nombre d'électrons échangés dans le bilan est  $n = n_1 n_2$

La charge échangée  $dq$  entre les deux demi-piles, et associée à l'avancement  $d\xi$  s'écrit :  $dq = nd\xi$

On rappelle que :

- dans le circuit électrique relié à la pile, le courant sort du + de la pile et rentre par le - de la pile

- la pile est orientée en convention générateur (f.é.m. et courant dans le « même sens »).

Soit  $e_f$  la f.é.m. de la pile, le travail - électrique - reçu par la pile à P et T constants est donc :

$$\delta W = -e_f \cdot i \cdot dt = -e_f \cdot dq = -e_f \cdot n \cdot F \cdot d\xi \text{ avec } e_f = E_+ - E_- > 0.$$

Si la transformation est réversible (cas limite, car réversible = à courant nul) :  $\delta W = dG = \Delta_r G \cdot d\xi$

On a donc :  $\Delta_r G = -n F e_f$

Si la transformation n'est pas réversible (notamment lorsque la pile débite), on a :  $\delta W \geq dG$ , soit :  $\Delta_r G \leq -n \cdot F \cdot e_f$