Thermodynamique chimique – Chapitre 3

# Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction


I. Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile . . . 1
I.1. Rappels sur les piles . . . 1
I.2. Travail électrique fourni . . . 2
I.3. Enthalpie libre de réaction . . . 2
II. Généralisation aux réactions d'oxydo-réduction . . . 3
II.1. Enthalpie libre de réaction . . . 3
II.2. Enthalpie libre standard de réaction . . . 3
II.3. Constante d'équilibre thermodynamique . . . 4

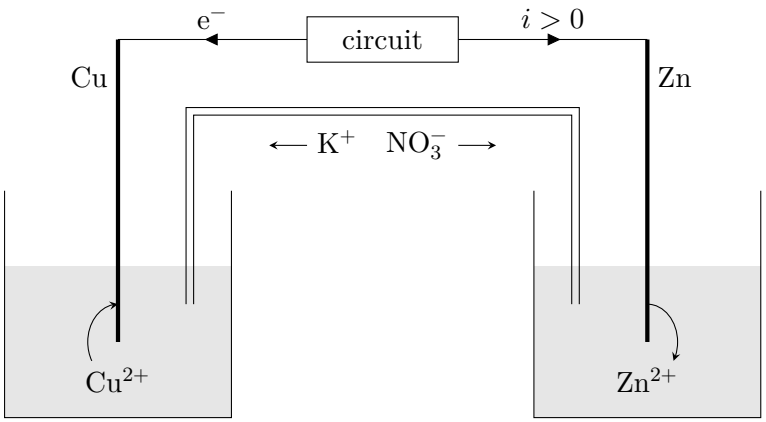

Dans ce chapitre, nous allons relier les grandeurs thermodynamiques de réaction aux potentiels des couples d'oxydo-réduction.

## I. Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile

### I.1. Rappels sur les piles

On redonne ci-dessous l'exemple de la pile Daniell dont l'équation de fonctionnement est :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}.$$




cathode : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$ anode : $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

On rappelle que pour une pile électrochimique :

- l'électrode où a lieu l'oxydation est l'anode, c'est le pôle $\ominus$, et on note $E_-$ son potentiel ;
- l'électrode où a lieu la réduction est la cathode, c'est le pôle $\oplus$, et on note $E_+$ son potentiel ;
- la tension à ses bornes est la différence de potentiel entre ses deux électrodes :

$$U = E_+ - E_-$$

- la charge infinitésimale qui circule pendant un instant $\mathrm{d}t$ et qui correspond à un avancement $\mathrm{d}\xi$ de la réaction d'oxydo-réduction peut s'exprimer :

$$\mathrm{d}q = i\,\mathrm{d}t = n\,F\,\mathrm{d}\xi$$

avec $n$ le nombre d'électrons échangés dans l'équation de fonctionnement (par exemple $n = 2$ pour la pile Daniell) et $F = N_A\,e = 9{,}65.10^4\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$ la constante de Faraday.

De plus, lorsque la pile ne délivre aucun courant dans le circuit ($i = 0$) :

- les potentiels $E_-(i=0)$ et $E_+(i=0)$ des électrodes peuvent s'exprimer à l'aide de la formule de Nernst ;
- la tension aux bornes de la pile est appelée tension à vide (ou force électromotrice) :

$$E_{\text{vide}} = E_+(i=0) - E_-(i=0).$$

## I.2. Travail électrique fourni

Le **travail électrique fourni** par une pile à un circuit peut s'exprimer en fonction de l'avancement de la réaction d'oxydo-réduction tel que :

$$\delta W_{\text{élec}} = U\, i\, \mathrm{d}t = U\, n\, F\, \mathrm{d}\xi.$$

Il est possible de relier ce travail électrique à la variation d'enthalpie libre de la pile. En effet, si on suppose une transformation isobare et isotherme, la variation infinitésimale d'enthalpie libre s'exprime :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}\left(H - T\,S\right) = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T$$

avec :

- $\mathrm{d}H = \delta Q + \delta W_{\text{autres}}$ d'après le premier principe de la thermodynamique pour une transformation isobare, où $\delta W_{\text{autres}} = -\delta W_{\text{élec}}$ puisque le travail reçu par le système est l'opposé du travail électrique fourni ;
- $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$ d'après le second principe de la thermodynamique pour une transformation isotherme ;
- $\mathrm{d}T = 0$ pour une transformation isotherme.

On obtient alors :

$$\mathrm{d}G = \delta Q - \delta W_{\text{élec}} - T\left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}\right) = -\delta W_{\text{élec}} - T\,\delta S_{\text{créée}}$$

et comme $\delta S_{\text{créée}} \geqslant 0$, on en déduit que :

$$\delta W_{\text{élec}} \leqslant -\mathrm{d}G.$$

En intégrant, on montre que le travail électrique fourni est majoré par la variation d'enthalpie libre de la pile :

$$\boxed{W_{\text{élec}} \leqslant -\Delta G}.$$

Le **travail électrique maximal récupérable** de la pile correspond donc au travail électrique fourni dans le cas d'une transformation réversible, et il s'exprime :

$$W_{\text{élec,max}} = -\Delta G.$$

## I.3. Enthalpie libre de réaction

Une pile fonctionne de façon réversible si l'intensité qui traverse le circuit est très faible, soit $i \approx 0$, la pile ne débite alors que très lentement, et la tension à ses bornes reste constante et égale à $E_{\text{vide}}$.

En considérant une transformation isobare et isotherme, le travail électrique maximal récupérable peut s'exprimer de façon infinitésimale :

$$\delta W_{\text{élec,max}} = E_{\text{vide}}\, n\, F\, \mathrm{d}\xi = -\mathrm{d}G$$

avec $\mathrm{d}G = \Delta_{\text{r}}G\,\mathrm{d}\xi$ pour une réaction chimique, d'où on en déduit l'expression de l'**enthalpie libre de réaction** :

$$\boxed{\Delta_{\text{r}}G = -n\,F\,E_{\text{vide}}}.$$

Comme $E_{\text{vide}} > 0$ pour une pile, on retrouve bien que $\Delta_{\text{r}}G < 0$, la réaction chimique a lieu spontanément dans le sens direct.

**Application :**

Calculons l'enthalpie libre de réaction associée à une pile Daniell dont les deux électrodes sont immergées dans des solutions de même concentration $C_0$ à 25°C.
On donne les potentiels standards à 25°C : $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\,V$ et $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\,V$.
On obtient : $\Delta_r G = -2\,F\,E_{vide} = -2\,F\,[E_+(i=0) - E_-(i=0)]$, où on exprime les potentiels aux électrodes à l'aide de la formule de Nernst :

- $E_+(i=0) = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left(\dfrac{[Cu^{2+}]}{1}\right) = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + 0{,}030\log C_0$
- $E_-(i=0) = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \dfrac{0{,}060}{2}\log\left(\dfrac{[Zn^{2+}]}{1}\right) = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + 0{,}030\log C_0$

d'où : $\Delta_r G = -2\,F\left(E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}\right) = -212\,kJ\cdot mol^{-1}$.

# II. Généralisation aux réactions d'oxydo-réduction

On peut généraliser les résultats obtenus précédemment dans le cas des piles électrochimiques à toutes les réactions d'oxydo-réduction.

## II.1. Enthalpie libre de réaction

On considère une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples redox $Ox_1/Red_1$ et $Ox_2/Red_2$, associée à une équation-bilan de la forme :

$$Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1.$$

L'**enthalpie libre de réaction** peut s'exprimer en fonction des potentiels $E_1$ et $E_2$ des couples donnés par la formule de Nernst telle que :

$$\boxed{\Delta_r G = -n\,F\,(E_1 - E_2)}$$

avec $n$ le nombre d'électrons échangés dans l'équation-bilan et $F$ la constante de Faraday.

## II.2. Enthalpie libre standard de réaction

Dans l'état standard, l'activité de chaque constituant est $a_i = 1$ quel que soit son état physique, la formule de Nernst donne alors :

$$E_1 = E_1^\circ \qquad \text{et} \qquad E_2 = E_2^\circ.$$

L'**enthalpie libre standard de réaction** peut s'exprimer en fonction des potentiels standards $E_1^\circ$ et $E_2^\circ$ des couples telle que :

$$\boxed{\Delta_r G^\circ = -n\,F\,(E_1^\circ - E_2^\circ)}.$$

**Application :**

Le coefficient de température d'une pile est défini tel que :

$$k = \frac{dE^\circ_{vide}}{dT}$$

avec $E^\circ_{vide}$ la tension à vide de la pile dans son état standard et $T$ la température.
Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminons le coefficient de température d'une pile Daniell sachant que l'entropie standard de réaction vaut $\Delta_r S^\circ = -54\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$.
Dans son état standard, la tension à vide de la pile Daniell s'exprime :

$E^\circ_{\text{vide}} = -\dfrac{\Delta_r G^\circ}{2\,F}$, avec $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ$ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, d'où : $k = \dfrac{\mathrm{d}E^\circ_{\text{vide}}}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_r S^\circ}{2\,F} = -2{,}8.10^{-4}\,\mathrm{V\cdot K^{-1}}$.

### II.3. Constante d'équilibre thermodynamique

Nous avons montré au chapitre précédent que la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction est définie telle que :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R\,T}\right)$$

d'où pour une réaction d'oxydo-réduction :

$$K^\circ = \exp\left[\frac{n\,F\,(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{R\,T}\right].$$

On peut alors exprimer :

$$\log(K^\circ) = \frac{\ln(K^\circ)}{\ln(10)} = \frac{n\,F\,(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{R\,T\ln(10)} \approx \frac{n\,(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0{,}060}$$

en utilisant l'approximation $\dfrac{R\,T}{F}\ln(10) \approx 0{,}060\,\mathrm{V}$ pour $T = 298\,\mathrm{K}$, on retrouve l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction :

$$\boxed{K^\circ = 10^{\frac{n}{0{,}060}(E^\circ_1 - E^\circ_2)}}.$$