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

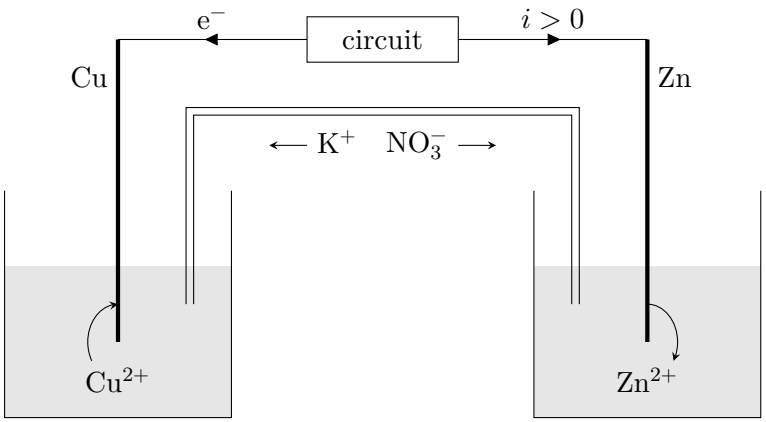
Dans ce chapitre, nous allons relier les grandeurs thermodynamiques de réaction aux potentiels des couples d'oxydo-réduction.

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 $F = N_\mathrm{A}\,e = 9{,}65.10^4\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$ 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 :

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 :

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_{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** :

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 : $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\,\text{V}$ et $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\,\text{V}$.

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 :

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 :

L'**enthalpie libre standard de réaction** peut s'exprimer en fonction des potentiels standards E°_1 et E°_2 des couples telle que :

Application :

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

$$k = \frac{\mathrm{d}E^\circ_{\text{vide}}}{\mathrm{d}T}$$

avec E°_{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 $\Delta_r S^\circ = -54\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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 :

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

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

$$K^\circ = \exp\left[\frac{n\,F\,(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT}\right].$$

On peut alors exprimer :

$$\log(K^\circ) = \frac{\ln(K^\circ)}{\ln(10)} = \frac{n\,F\,(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT\ln(10)} \approx \frac{n\,(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0{,}060}$$

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