

# Oxydoréduction

## Chapitre 1 : Thermodynamique des réactions redox

### I ) Force électromotrice d'une pile

#### 1 ) Réalisation d'une pile

Pile : association de deux demi-piles.

Exemple : Pile (Cu<sup>2+</sup>/Cu) (Fe<sup>2+</sup>/Fe).

Avec  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44\text{V}$$

## 2 ) Description thermodynamique

Application des deux premiers principes de la thermodynamique.

Choix d'une transformation **réversible, isobare et isotherme**

$$\rightarrow \delta W_e = dG_{T,P}$$

Autre expression du travail électrique :

$$\delta W_e = - \Delta E dq < 0$$

# Réaction non réversible

### 3 ) Expression de la force électromotrice

Soit la réaction entre deux couples redox :



→ charge dq échangée ?

→ expression du travail électrique ?

Finalelement :  $\Delta_r G = -nF \Delta E$

# Cas particulier de l'équilibre

On exprime l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$$

A l'équilibre :  $\Delta_r G = 0$  et  $Q = K^\circ$

→ expression de  $K^\circ$  :

## 4 ) Grandeurs de réaction caractérisant la pile

On va exprimer les **enthalpies et entropie standard de réaction** en fonction de la force électromotrice.

Cf tableau

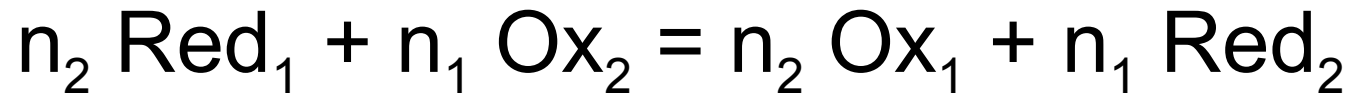
$$\Delta_r S^\circ = nF \frac{dE^\circ}{dT}$$

$$\Delta_r H^\circ = nF \left( T \frac{dE^\circ}{dT} - E^\circ \right)$$

## II ) Relation de Nernst

### 1 ) Potentiel d'électrode

Soit l'équation bilan :



On exprime  $dG$  en fonction des potentiels chimiques  $\rightarrow$  cf tableau

On en déduit l'expression de la fem en fonction des potentiels chimiques  $\rightarrow$  cf tableau

Finalement, chaque potentiel s'exprime :

$$E = \frac{1}{n F} [\mu(\text{Ox}) - \mu(\text{Red})] = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

## **2 ) Développement des potentiels chimiques**

Cf tableau



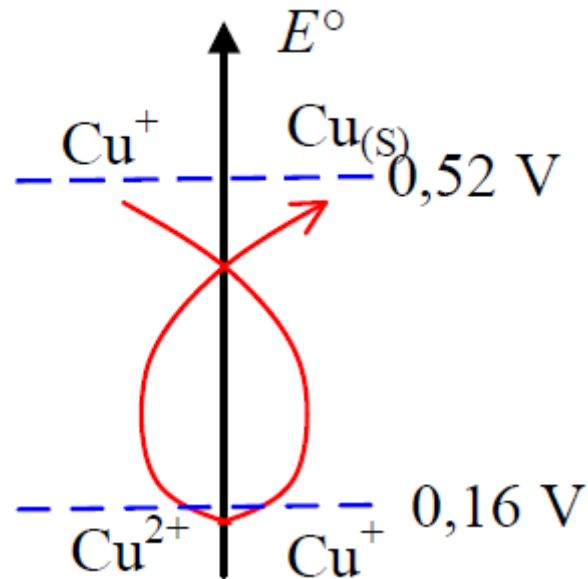
## III ) Applications

### 1 ) Détermination de $E^\circ$ à partir des potentiels chimiques standards

Déterminer  $E^\circ$  ( $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ ) à 298K

Donnée :  $\mu^\circ(H_2O_{(l)}) = -237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 298 K.

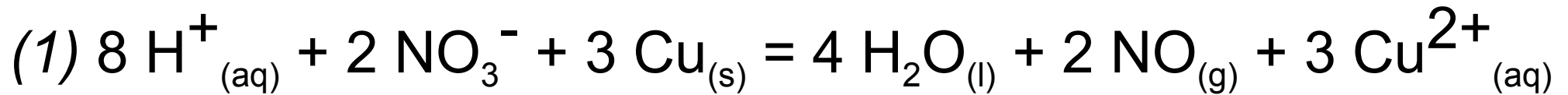
## 2 ) Relation entre les $E^\circ$ pour différents degrés d'oxydation



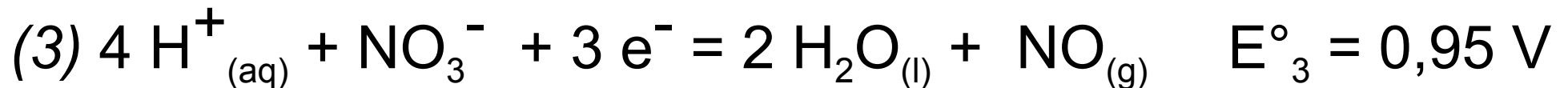
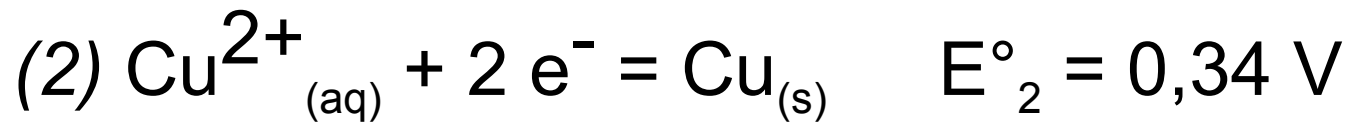
Déterminer le potentiel standard du couple  $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

### 3 ) Calcul d'une constante d'équilibre redox

Soit la réaction entre l'acide nitrique et le cuivre :



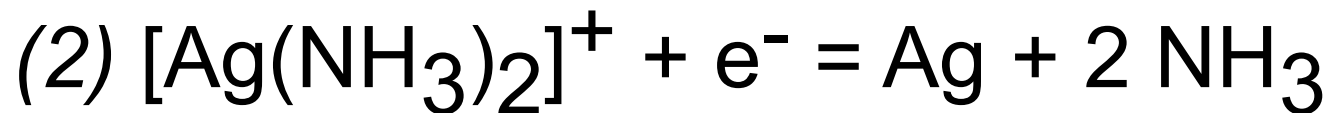
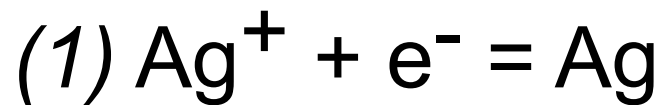
La réaction (1) est une combinaison linéaire des deux réactions suivantes :



→ déterminer  $K^\circ_1$ .

## 4 ) Influence de divers facteurs sur le potentiel redox

On veut déterminer la relation entre  $E^{\circ}_1(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  et  $E^{\circ}_2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$ . Les demi équations redox sont :



Données :  $\beta_2 = 10^{7,2}$  et  $E^{\circ}_1(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

## 5 ) Piles, électrolyses et accumulateurs

- Pile :  $O_2/H_2$
- Electrolyse :  $H_2O$
- Accumulateur au plomb :

