

# PILE ET ENTHALPIE LIBRE DE REACTION

## I. BILAN D'ENERGIE D'UNE PILE

- Exprimons le bilan énergétique et le bilan entropique d'une pile en fonctionnement monotherme et monobare :
  - $\Delta U = W_{\text{elec}} + W_{\text{pression}} + Q = W_{\text{elec}} + Q - P_{\text{ext}}\Delta V$ , où  $W_{\text{elec}}$  est le travail électrique fourni par la pile au milieu extérieur ( $W_{\text{elec}} < 0$  donc).
  - $\Delta S = S_{\text{créée}} + S_{\text{échangée}} = S_{\text{créée}} + \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$ .
  - En combinant ces équations et en tenant compte de  $S_{\text{créée}} > 0$  :  
 $\Delta U + P_{\text{ext}}\Delta V - T_{\text{ext}}\Delta S < W_{\text{elec}}$ , soit puisque  $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$  et  $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$   
 $\Delta(U + PV - TS) < W_{\text{elec}}$  (se reporter aussi à l'introduction de  $G$ , même démonstration,  $W_{\text{elec}}$  en moins) ; soit :

$$\Delta G < W_{\text{elec}}$$

**La valeur absolue du travail fourni par la pile au milieu extérieur ne peut excéder la diminution d'enthalpie libre du système :**

$$|W_{\text{elec}}| < -\Delta G$$

- Pendant un intervalle de temps  $dt$  de son fonctionnement, une pile fournit au milieu extérieur un travail utile  $\delta W_{\text{elec}} = -dq \cdot e_{\text{pile}}$  où  $dq$  est la quantité d'électricité circulant du pôle + au pôle - dans le circuit extérieur et  $e_{\text{pile}}$  est la fem de la pile (voir cours d'électrostatique).
- D'autre part pour la réaction chimique associée au fonctionnement de la pile,  $dG = \Delta_r G \, d\xi$ .
- Pour une pile en circuit ouvert, il n'y a pas d'entropie créée (puisque la pile ne débite pas) et l'inégalité précédente devient une égalité.  
En l'écrivant de manière infinitésimale :  $dG = \delta W_{\text{elec}}$  et en identifiant les deux expressions :  
 $\Delta_r G \, d\xi = \delta W_{\text{elec}} = -dq \cdot e_{\text{pile}} = -nF e_{\text{pile}} \, d\xi$ , où  $n$  est le nombre d'électrons échangés ; soit :

$$\Delta_r G = -nF e_{\text{pile}}$$

## II. EXPRESSION DE LA FEM (complément à lire)

- On peut écrire la relation ci-dessus pour  $\Delta_r G^\circ$  :  
 $\Delta_r G^\circ = -nF e_{\text{pile}}^\circ$ , où  $e_{\text{pile}}^\circ(T)$  est la fem standard de la pile.
- En utilisant l'expression de  $\Delta_r G$  :  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q(T, P, \xi))$ , on obtient :  
 $e_{\text{pile}} = e_{\text{pile}}^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln Q(T, P, \xi)$ .
- Prenons l'exemple de la pile Daniell, dont le pôle + est le cuivre et le pôle - le zinc et dont la réaction lorsque la pile débite est :  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}$ ,  
 $e_{\text{pile}} = e_{\text{pile}}^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}\right)$ , ou encore  $e_{\text{pile}} = e_{\text{pile}}^\circ(T) + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}\right)$ , à 298 K.

### III. FORMULE DE NERNST (complément à lire)

Si nous séparons dans les expressions ci-dessus les termes associés à chaque couple redox nous faisons apparaître deux termes que nous pouvons noter  $E_+$  et  $E_-$  qui s'identifient chacun à l'écriture de la formule de Nernst pour le couple correspondant.

Par exemple pour la pile Daniell :

$$e_{\text{pile}} = \{E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Cu}^{2+}]\} - \{E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Zn}^{2+}]\} \text{ ou}$$

$$e_{\text{pile}} = \{E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.06}{n} \log[\text{Cu}^{2+}]\} - \{E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.06}{n} \log[\text{Zn}^{2+}]\}, \text{ à } 298 \text{ K.}$$

La généralisation à tout couple redox correspond à l'écriture de la relation de Nernst.

Le choix de l'ESH comme référence permet d'exprimer le potentiel d'un couple redox seul :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

**Extrait du programme officiel concernant cette partie.**

**Capacités exigibles :**

Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.

Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.