

*PILE ET ENTHALPIE
LIBRE DE REACTION*

Extrait du programme officiel concernant cette partie.

Capacités exigibles :

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1. Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.

I. BILAN D'ENERGIE D'UNE PILE

- Exprimons le bilan énergétique et le bilan entropique d'une pile en fonctionnement monotherme et monobare :
 - $\Delta U = W_{\text{elec}} + Q + W_{\text{pression}} = W_{\text{elec}} + Q - P_{\text{ext}}\Delta V$, où W_{elec} est le travail électrique fourni par la pile au milieu extérieur ($W_{\text{elec}} < 0$ donc).

Ce terme de travail électrique est celui qui différencie le bilan fait ici et le bilan fait dans le cours sur l'enthalpie libre.

- $\Delta S = S_{\text{créée}} + S_{\text{échangée}} = S_{\text{créée}} + \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$. Ce bilan est inchangé.
- En combinant ces équations et en tenant compte de $S_{\text{créée}} > 0$:

$$\Delta U + P_{\text{ext}}\Delta V - T_{\text{ext}}\Delta S < W_{\text{elec}}, \text{ soit puisque } P_i = P_f = P_{\text{ext}} \text{ et } T_i = T_f = T_{\text{ext}}$$

$$\Delta(U + PV - TS) < W_{\text{elec}} \text{ soit :}$$

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

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 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_{pile} est la fem de la pile, quantités toutes deux positives.
- 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 :
 $\Delta_r G = -nF e_{\text{pile}}$. Comme la force électromotrice de la pile s'exprime par $e_{\text{pile}} = E_+ - E_-$,

$$\Delta_r G = -nF(E_+ - E_-)$$

On voit bien que le sens « spontané » de la réaction, qui correspond à $\Delta_r G < 0$, est celui pour lequel $E_+ - E_- > 0$, soit : « l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé réagit avec le réducteur du couple de potentiel le moins élevé ».

II. GRANDEURS STANDARD

- On peut écrire la relation ci-dessus pour $\Delta_r G^\circ$:
 $\Delta_r G^\circ = -nF e_{\text{pile}}^\circ = -nF(E_+^\circ - E_-^\circ)$, où $e_{\text{pile}}^\circ(T)$ est la fem standard de la pile, fonction de la température.
 Donc, connaissant les potentiels standard de couples intervenant dans une réaction rédox, on peut déterminer l'enthalpie libre standard de réaction (et inversement...).

III. FORMULE DE NERNST (complément à lire)

- En utilisant l'expression $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q(T, P, \xi))$, 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 : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}$,

$$e_{\text{pile}} = e_{\text{pile}}^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right), \text{ ou encore } e_{\text{pile}} = e_{\text{pile}}^\circ(298) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right), \text{ à } 298 \text{ K.}$$

- Si nous séparons dans les expressions ci-dessus les termes associés à chaque couple redox nous faisons apparaître les deux termes 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 :

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

$$e_{\text{pile}} = \{E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,06}{n} \log[\text{Cu}^{2+}]\} - \{E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{n} \log[\text{Zn}^{2+}]\}, \text{ à } 298 \text{ K.}$$

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 :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}}(T) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}}(298) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta}$$