

**Université Echahid Hamma Lakhdar**

**Faculté de technologie**

**Domaine** : Sciences et techniques

**Parcours** : 3<sup>ème</sup> Année licence génie des procédés

**Matière** : électrochimie

**Intitulé** : électrochimie

# **Chapitre 03:**

# Thermodynamique des réactions électrochimiques

Dr. LANEZ Elhafnaoui

## Table des matières

<b>Les Bases de l'oxydoréduction</b> .....	<b>1</b>
Etape 1 : Comprendre la notion d'oxydoréduction .....	1
Etape 2 : Savoir déterminer l'état d'oxydation d'une espèce.....	3
Etape 3: Désigner l'oxydant et réducteur d'un couple redox.....	7
Etape 4 comment équilibrer le bilan d'une réaction redox ?.....	8
<b>Potentiel d'équilibre d'un couple redox.</b> .....	<b>11</b>
Etape 1: Pourquoi classer les couples redox ?.....	11
Etape 2 : Comprendre la notion de potentiel relatif à un couple redox.....	12
Etape 3 : la relation de Nernst: potentiel d'équilibre.....	14
Etape 4 : Potentiel standard d'un couple redox.....	15
Etape 5 : Prévision du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction.....	15
Etape 6 : Constante d'équilibre et potentiels redox.....	17
Etape 7 : les familles d'électrodes.....	19
<b>Application aux générateurs électrochimiques.</b> .....	<b>24</b>
Etape 1 : Comprendre le concept de pile.....	24
Etape 2 : Potentiels redox et force électromotrice d'une pile.....	27
Etape 3 : Réactions aux électrodes.....	28

## Les Bases de l'oxydoréduction

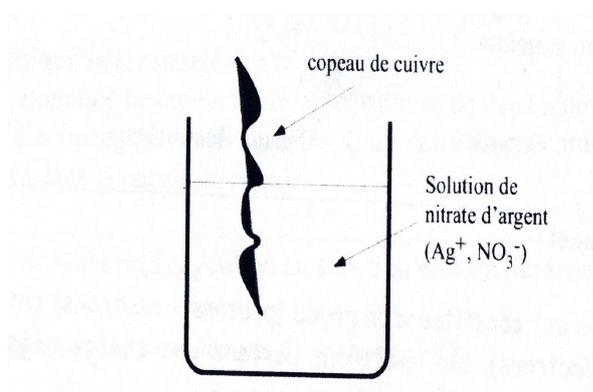
### Objectifs:

1. Comprendre la notion d'oxydoréduction.
2. Comprendre le rôle essentiel joué par l'électron dans une réaction de type redox.
3. Savoir déterminer le caractère « oxydant » ou « réducteur » d'une espèce chimique.
4. Etre capable d'équilibrer l'équation bilan d'une réaction redox.

### Etape 1 : Comprendre la notion d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction (ou « redox ») occupent une place importante aussi bien en chimie (corrosion, générateurs, électrochimiques ...) qu'en biologie (réaction enzymatiques, transformation de l'ATP ...) Il est donc essentiel pour tout étudiant de comprendre parfaitement le fonctionnement de telles réactions.

Pour ce faire, raisonnons sur l'expérience suivante. Plaçons un long copeau de cuivre dans une solution contenant des ions argent et observons.

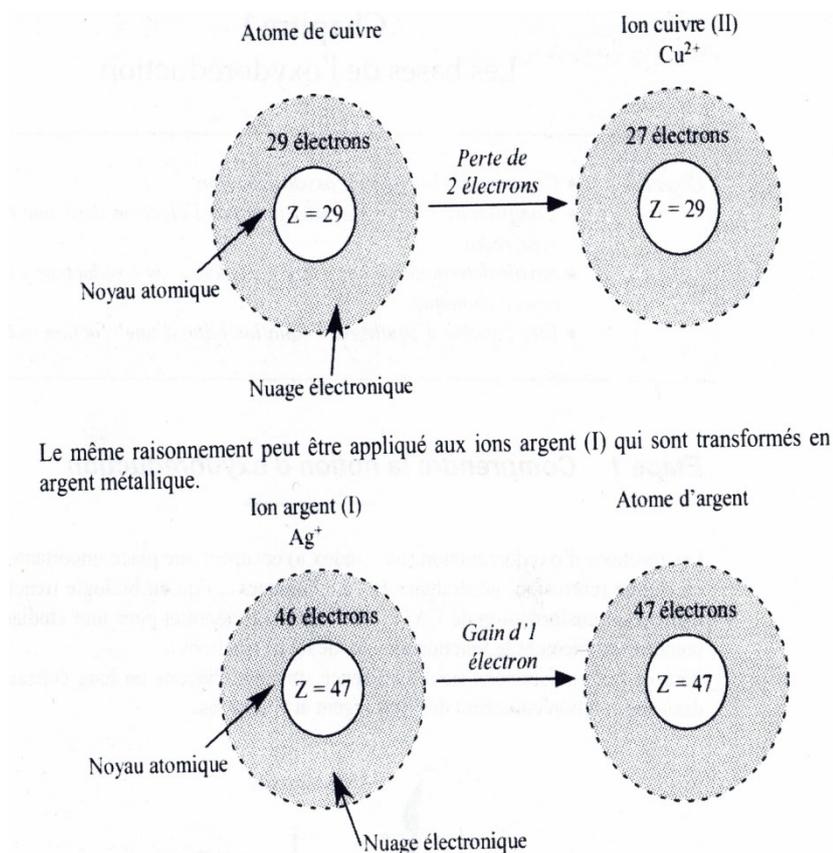


Très rapidement, la solution devient bleue (coloration due à la présence en solution d'ions cuivre (II) notés  $\text{Cu}^{2+}$ ) tandis que le cuivre se trouve recouvert d'une épaisse couche blanchâtre.

Cette expérience met en lumière deux transformations chimiques simultanées:

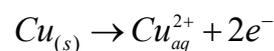
- Le passage en solution d'une partie du cuivre sous forme d'ions.
- La transformation des ions argent (I) en argent métallique déposé sur le morceau de cuivre.

Si nous référons à la structure électronique du cuivre (forme atomique et ionique), il apparaît que le passage de l'état « cuivre métallique » à l'état « ion cuivre (II) » se fait par perte de deux électrons.

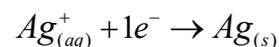


Ainsi, les transformations observées mettent en jeu un échange d'électrons et peuvent être décrites par les bilans suivants:

Passage du cuivre métallique en solution



Dépôt d'argent métallique sur le copeau de cuivre



La combinaison de ces deux réactions reflète la réaction chimique observée expérimentalement. Le cuivre métallique perd des électrons qui vont être captés par les ions  $\text{Ag}^{+}$ . La réaction chimique qui a lieu dans le bécher est nommée d'oxydoréduction.

**On définit une réaction d'oxydoréduction (ou réaction redox) comme étant une transformation chimique faisant intervenir un échange d'électron(s).**

Il est néanmoins nécessaire d'aller plus loin en explicitant le mot « oxydoréduction » qui est un condensé des termes « oxydation » et « réduction ».

### Etape 2 : Savoir déterminer l'état d'oxydation d'une espèce

L'exemple précédent nous montre que lors d'une réaction d'oxydoréduction. Certaines espèces perdent des électrons tandis que d'autres en gagnent. Un vocabulaire spécifique doit être alors employé pour différencier les espèces qui perdent ou qui gagnent des électrons.

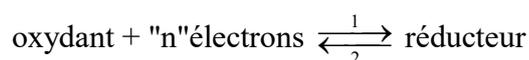
Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

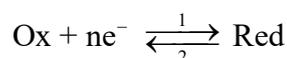
#### Point méthode

« Oxydation et réduction »

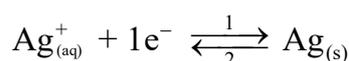
Comme nous l'avons vu, une réaction d'oxydoréduction se décompose en deux réactions (ou équilibres) dites électrochimiques dont la forme générale est :



Soit de façon condensée :



Dans le cas du bilan relatif au dépôt d'argent dont l'équation est rappelée ci-dessous, les ions argent (I) pouvant capter un électron jouent le rôle d'oxydant tandis que l'argent solide est le réducteur de la réaction :



Si l'équation évolue en sens direct (sens 1), les ions argent (I) subiront une réduction.

Si l'équation évolue en sens inverse (sens 2), l'argent métallique subira une oxydation.

L'oxydant et le réducteur intervenant dans une réaction d'oxydoréduction forment un « couple redox », chacun étant lié à l'autre par un échange d'électrons.

Par convention, un couple redox se note de la manière suivante :

*(forme oxydée / forme réduite)*

Le couple redox correspondant à la réaction  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$  est  $(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ ,

Le couple redox correspondant à la réaction  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$  est  $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ , et ceci.

Quel que soit le sens d'évolution de la réaction (oxydation ou réduction).

Dans le but de savoir si une espèce joue le rôle d'oxydant ou de réducteur vis-à-vis d'une autre espèce, il est essentiel de connaître son état d'oxydation. Pour ce faire, il nous faut déterminer son nombre d'oxydation. Reflet de son état d'oxydation.

Au sein d'un édifice atomique (HCL par exemple). Certains éléments vont avoir tendance à attirer à eux les électrons mis en commun pour former les liaisons covalentes (concept d'électronégativité). Ces éléments vont donc être entourés d'un excès d'électrons (défaut pour les autres) en comparaison de leur configuration électronique dans leur état isolé. Ces éléments vont alors acquérir une charge fictive correspondant à leur état d'oxydation.

**Le nombre d'oxydation d'un élément (n.o.), grandeur entière positive ou négative et notée en chiffres romains, correspond à la charge fictive portée par une espèce.**

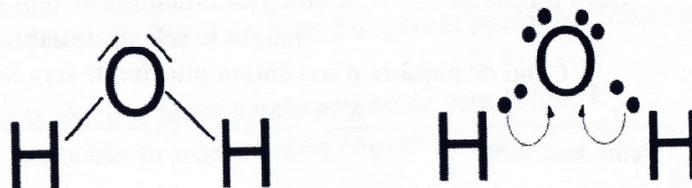
#### Point méthode

« Nombre d'oxydation d'un élément »

Déterminons le nombre d'oxydation des éléments constitutifs de la molécule d'eau.

(L'intérêt est double : la molécule d'eau est un édifice relativement simple et les éléments oxygène et hydrogène sont grandement rencontrés en oxydoréduction).

Rappelons la formule de Lewis de la molécule d'eau :



L'oxygène, plus électronégatif que l'hydrogène, va avoir tendance à attirer à lui les électrons mis en jeu dans chaque liaison. L'oxygène est alors entouré de 8 électrons tandis que l'hydrogène n'en possède plus (les électrons sont toujours mis en commun mais plus proches d'un des éléments).

Oxygène « isolé » : 6 électro	2 électrons en excès
Oxygène dans la molécule d'eau : 8 électrons	n.o.= -II
Hydrogène « isolé » : 1 électron	1 électron en défaut
Hydrogène dans la molécule d'eau : 0 électron	n.o.= +I

Dans un grand nombre de cas, le nombre d'oxydation de l'oxygène sera toujours considéré comme égal à (-II) et celui de l'hydrogène (+I). Les cas particuliers seront explicités dans le point remarque qui suit.

Voyons maintenant quels sont les états d'oxydation pris par des éléments dans différents types d'édifices atomiques.

### Eléments isolés (atome, ion)

Le nombre d'oxydation d'un élément isolé (forme atomique) est nul : n.o.= 0

En effet, n'étant lié à aucun autre atome, le nombre d'électron(s) qu'il possède reste le même.

Exemples :                      n.o. (Cu) = 0  
    n.o. (Ag) = 0

En ce qui concerne les ions monoatomiques, leur nombre d'oxydation est égal à la valeur de leur charge. En effet, un ion chargé +2 aura perdu deux électrons par rapport à sa forme neutre et sera dans un état d'oxydation +II.

Exemples :                      n.o. (Cu<sup>2+</sup>) = +II  
    n.o. (Ag<sup>+</sup>) = +I  
    n.o. (Cl<sup>-</sup>) = -I

### Molécule diatomique homonucléaire

Une molécule diatomique homonucléaire est constituée de deux atomes identiques. Il va de soit que deux atomes identiques, donc de même électronégativité, garderont le nombre d'électrons qu'ils possédaient dans leur état isolé. Leur nombre d'oxydation sera nul.

Exemples :                      molécule de dioxygène O<sub>2</sub>    n.o. (O) = 0  
    Mn olécule de dichlore Cl<sub>2</sub>    n.o. (Cl) = 0

### Molécule diatomique hétéronucléaire

Une molécule diatomique hétéronucléaire est constituée de deux atomes de nature différente et donc d'électronégativités différentes. L'un des éléments attirera ainsi à lui les électrons partagés dans la liaison covalente.

**Point méthode**    « Nombre d'oxydation au sein d'un édifice hétéroatomique »

Raisonnons sur la molécule de chlorure d'hydrogène HCL



Le chlore est un élément plus électronégatif que l'hydrogène (échelle de Pauling). Il va donc s'entourer de tous les électrons mis en commun dans la liaison. Ainsi,

Chlore « isolé » : 7 électrons	}	1 électron en excès
Chlore dans la molécule HCL : 8 électrons		n.o.= -I
Hydrogène « isolé » : 1 électron	}	1 électron en défaut
Hydrogène dans la molécule HCL : 0 électron		n.o.= +I

**Edifice polyatomique**

Pour connaître l'état d'oxydation des espèces qui composent un édifice polyatomique, nous considérerons comme fixes et connus les nombres d'oxydation des éléments oxygène et hydrogène (-II pour l'oxygène et +I pour l'hydrogène).

Il ne restera plus qu'à déterminer le nombre d'oxydation des autres constituants en résolvant une simple équation.

**Point méthode** « Nombre d'oxydation au sein d'un édifice polyatomique »

Déterminons l'état d'oxydation du chlore au sein d'un édifice polyatomique neutre :

L'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$ .

L'ensemble n'étant pas chargé, le nombre d'oxydation global de l'édifice est nul.

Ainsi, la somme des nombres d'oxydation de chaque espèce constitutive sera nulle, soit :

$$\text{n.o. (H)} + \text{n.o. (Cl)} + 4 \times \text{n.o. (O)} = 0$$

$$(+I) + \text{n.o. (Cl)} + 4 \times (-II) = 0$$

$$\text{n.o. (Cl)} = -(+I) - 4 \times (-II)$$

$$\Rightarrow \text{n.o. (Cl)} = +VII$$

Dans l'acide perchlorique, le chlore est à l'état d'oxydation +VII

Considérons maintenant un édifice polyatomique chargé :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (ion dichromate) dans lequel nous souhaitons déterminer l'état d'oxydation du chrome. Dans ce cas, la somme des nombres d'oxydation vaut -II Ainsi :

$$2 \times \text{n.o. (Cr)} + 7 \times \text{n.o. (O)} = -II$$

$$2 \times \text{n.o. (Cr)} + 7 \times (-II) = -II$$

$$2 \times \text{n.o. (Cr)} = -7 \times (-II) - II$$

$$\Rightarrow \text{n.o. (Cr)} = \frac{+XII}{2} = +VI$$

Au sein de l'ion dichromate, le chrome est à l'état d'oxydation +VI

Il faut souligner que toute règle possède son lot d'exceptions. Dans le cas de la détermination du nombre d'oxydation, il existe deux exceptions majeures.

- Dans un composé comprenant un pont peroxy (O-O), le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut -I ; En effet, les électrons du pont peroxy se partagent de façon égale entre les deux atomes d'oxygène. Ainsi, l'électron porté par chaque atome

d'hydrogène sera « attiré » par l'oxygène qui lui est adjacent (dans ce cas , l'oxygène ne s'entoure que d'un seul électron supplémentaire par rapport à sa forme isolée).

- Dans les composés appartenant à la famille des hydrures métalliques (LiH, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> ...), le nombre d'oxydation de l'hydrogène vaut -I ; En effet, dans le composé LiAlH<sub>4</sub> souvent utilisé en chimie organique, le lithium comme tout alcalins est dans un état d'oxydation +I, l'aluminium dans un état d'oxydation +III et donc l'hydrogène dans un état d'oxydation -I. Ceci est lié au fait que l'hydrogène est plus électronégatif que le lithium.

### Etape 3: Désigner l'oxydant et réducteur d'un couple redox

Comme nous l'avons déjà évoqué dans l'étape 2, l'état d'oxydation d'une espèce va nous permettre de savoir quel composé va jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur dans une réaction électrochimique. Il sera ainsi aisé de prévoir quelle espèce sera oxydée et quelle autre sera réduite.

Dans le cas des composés monoatomiques, nous avons vu que l'état d'oxydation d'un élément se déduit facilement de la formule même de l'espèce. Prenons l'exemple du fer pour illustrer notre propos. Sous forme monoatomique, ce composé existe sous une forme solide (Fe) et sous deux formes ioniques (Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>).

Le nombre d'oxydation du fer sous forme solide vaut zéro : n.o. (Fe) = 0

Le nombre d'oxydation du fer sous forme ionique Fe<sup>2+</sup> vaut +II : n.o. (Fe<sup>2+</sup>) = +II

Le nombre d'oxydation du fer sous forme ionique Fe<sup>3+</sup> vaut +III : n.o. (Fe<sup>3+</sup>) = +III

**Dans un couple redox, le composé chimique de plus grand nombre d'oxydation jouera le rôle d'oxydant.**

**Celui de nombre d'oxydation plus faible sera le réducteur du couple.**

D'après la règle précédant on déduire que dans le cas de fer nous pouvons donc définir deux couples (Ox/Red) :

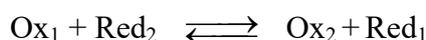
1<sup>er</sup> couple: (Fe<sup>2+</sup>/Fe) ; 2<sup>eme</sup> couple: (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)

### Etape 4 comment équilibrer le bilan d'une réaction redox ?

Comme nous l'avons vu dans l'étape 1, une réaction d'oxydoréduction peut se décomposer en deux demi-équations, chacune faisant intervenir la forme oxydée et réduite d'une couple redox.



Réaction globale :



D'où la définition suivante :

**Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique qui fait intervenir les formes oxydées (oxydant) et les formes réduites (réducteur) de deux espèces chimiques. Elle est la somme de deux demi-équations (une oxydation et une réduction). Dans cette réaction, l'échange d'électrons est implicite, c'est-à-dire que les électrons « e<sup>-</sup> » n'apparaissent pas dans le bilan.**

Par soucis de clarté, nous écrirons les demi-équations redox à l'aide de demi-flèches inversées tandis que dans le bilan global, un signe égal sera utilisé.

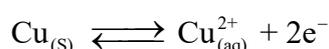
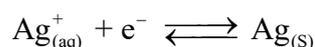
#### Point méthode

« Equilibrer l'équation-bilan d'une réaction d'oxydation »

Etudions le cas de la réaction redox simple présentée dans l'étape 1.

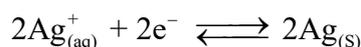
Les deux couples redox mis en jeu sont : (Ag<sup>+</sup>/Ag) et (Cu<sup>2+</sup>/Cu).

Les demi-équations redox correspondantes, équilibrées en éléments et en charges sont les suivantes:

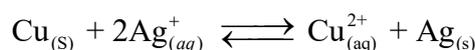
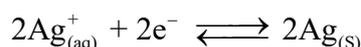
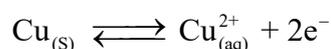


Les électrons libérés par le cuivre (réducteur) vont être captés par les ions argent (oxydant). Il est donc nécessaire que le même nombre d'électrons apparaisse dans l'équation correspondant à la réduction des ions argent (I). Pour cela, multiplions par un facteur 2.

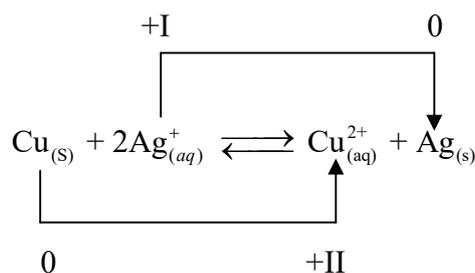
Tous les coefficients stoechiométriques de l'équation relative au couple ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ):



Les deux demi-équations faisant alors intervenir le même nombre d'électrons ; nous pouvons maintenant les sommer afin d'obtenir l'équation globale de la réaction redox.



Nous remarquons que l'échange d'électrons n'apparaît pas dans le bilan global. Si nous considérons le bilan en terme de nombre d'oxydation, nous observons que l'élément cuivre (oxydé) voit son nombre d'oxydation augmenter alors que l'élément argent (réduit) voit son nombre d'oxydation diminuer.



On constate alors que les ions argent ont oxydé le cuivre métallique (l'argent (I) a pris des électrons au cuivre (0) qui se transforme alors en cuivre (II)). Inversement, on peut dire que le cuivre métallique a réduit les ions argent (le cuivre (0) a cédé des électrons à l'argent (I) qui se transforme alors en argent (0)).

Pour équilibrer une réaction redox, nous avons donc appliqué la méthode suivante que nous avons choisi de décomposer en plusieurs points.

- Déterminer les espèces intervenant dans la réaction redox.
- Définir les deux couples redox mis en jeu.
- Ecrire les deux demi-équations redox qui ont lieu.
- Équilibrer chaque demi-équation en éléments chimiques (cela nous amènera parfois à faire intervenir des molécules d'eau dans la demi-équation).
- Équilibrer chaque demi-équation en charge (l'introduction de protons  $\text{H}^+$  sera parfois nécessaire).

- f) Multiplier chaque demi-équation par un facteur permettant de faire apparaître le même nombre d'électrons mis en jeu dans chaque demi-équation.
- g) Sommer les deux demi-équations redox.
- h) Le sens d'évaluation de la réaction ainsi obtenu sera connu soit par observation de l'expérience, soit par l'étude des critères d'évaluation d'une transformation chimique.

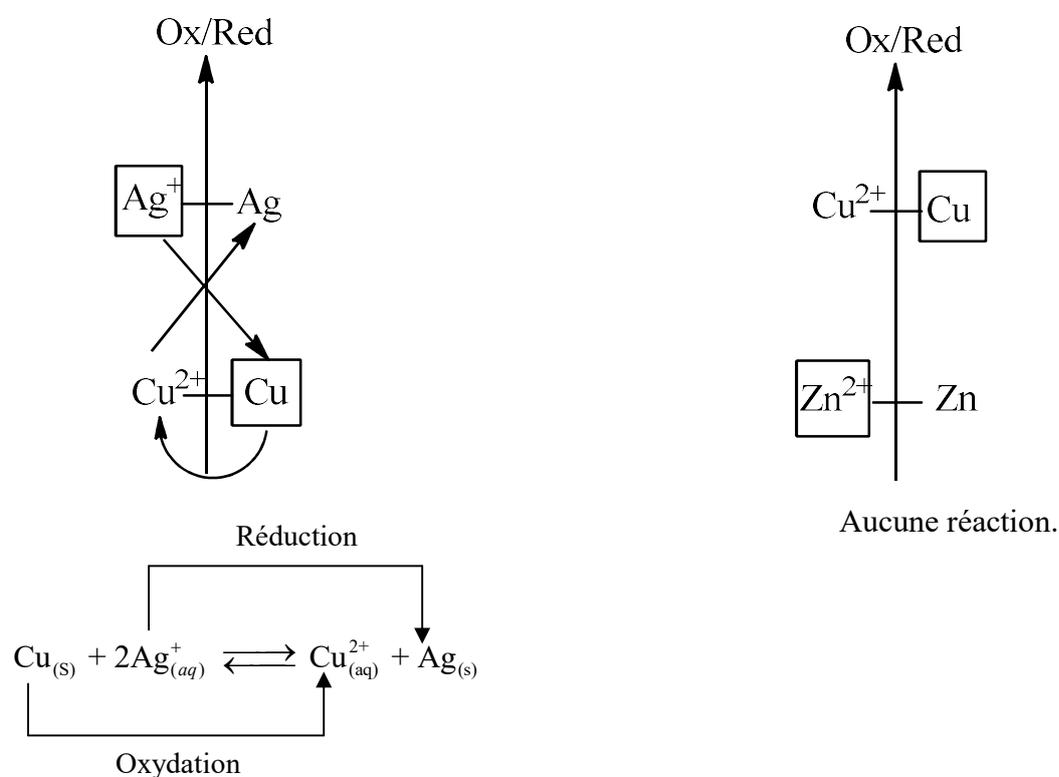
### Potentiel d'équilibre d'un couple redox.

#### Objectifs:

- Comprendre la nécessité de classer les couples redox.
- Prévoir la réaction spontanée entre deux couples redox.
- Déterminer le potentiel d'équilibre d'un couple redox.
- Savoir appliquer la loi de Nernst

#### Etape 1: Pourquoi classer les couples redox ?

La réaction étudiée dans le premier chapitre nous montre que le cuivre métallique est capable de réduire les ions argent (I) en argent métallique. Si nous réalisons la même expérience, mais cette fois en remplaçant la solution contenant des ions argent (I) par une solution contenant des ions zinc (II), il ne se passe rien: le cuivre n'est pas capable de réduire les ions  $Zn^{2+}$  en zinc métallique.



Comment peut-on expliquer la différence du comportement du cuivre vis-à-vis des ions argent (I) et des ions zinc (II) ? Plus généralement, comment prévoir si une réaction entre deux espèces redox est thermodynamiquement possible ?

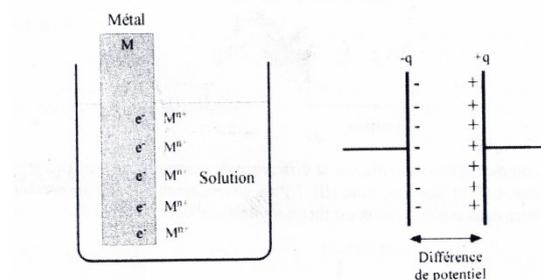
Il serait pratique d'associer à chaque couple redox une grandeur thermodynamique qui nous permettrait de classer les espèces redox en fonction de leur « pouvoir oxydant » ou de leur « pouvoir réducteur » et ainsi pouvoir prévoir si une réaction entre deux couples redox est thermodynamiquement possible.

### Point remarque

En chimie, les termes « thermodynamique » et « cinétique » seront souvent employés. La thermodynamique fait référence à la notion d'énergie tandis que la cinétique correspond à la notion de vitesse. Par exemple, le fait qu'une réaction chimique soit énergétiquement possible n'est pas suffisant pour que celle-ci soit effective. La réaction pourra être cinétiquement empêchée. Si sa vitesse est trop lente (une réaction peut donc être thermodynamiquement possible mais cinétiquement bloquée).

### Etape 2 : Comprendre la notion de potentiel relatif à un couple redox.

Que se passe-t-il lorsque l'on place un métal au sein d'une solution ? Ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (ce qui signifie qu'une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions). Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution :



Dès lors que l'équilibre d'ionisation est établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à un condensateur plan, caractérisé par une différence de potentiel  $E_{eq}$  entre le métal et la solution.

La configuration ci-dessus en scène un métal qui s'ionise lors de sa mise en contact avec une solution « pure » (ne contenant pas au préalable d'ions). Cette expérience nous permet de comprendre l'apparition d'une différence de potentiel à l'interface « métal/solution ».

Le raisonnement demeure valable si le métal est plongé dans une solution contenant déjà les espèces ionique relative à ce métal (par exemple, une lame de cuivre immergée dans une solution contenant des ions cuivre (II)).

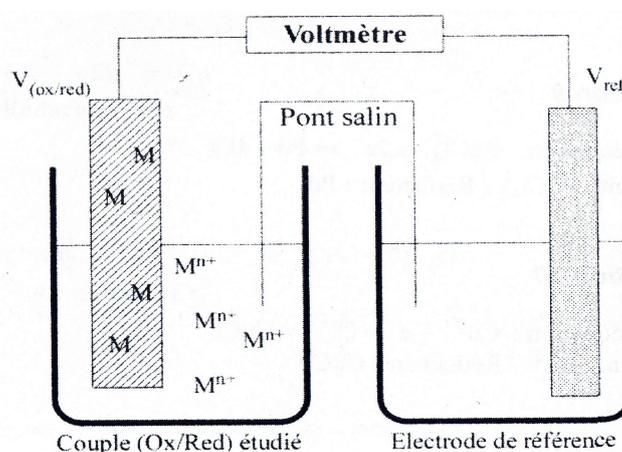
**Point définition**

L'association entre un conducteur électrique (le métal) et un conducteur ionique (la solution) réalise **une électrode**.

Chaque électrode met en jeu un couple redox dont nous pourrions déterminer le potentiel d'équilibre.

La différence de potentiel qui se crée à l'interface métal/solution est donc intimement liée à la quantité du métal qui passe en solution sous forme ionique, c'est-à-dire à la proportion entre la forme oxydée et la forme réduite du couple redox considéré. Nous voyons dès à présent se profiler une grandeur (ou plutôt un rapport) permettant de caractériser un couple redox.

Cependant, il est impossible de mesurer cette différence de potentiel directement avec un voltmètre comme nous le ferions en branchant aux deux bornes d'une pile. Pour ce faire, l'électrode formée va devoir être associée à une autre électrode dite de « référence » par rapport à laquelle seront classés tous les couples redox. Par définition, le potentiel de cette électrode est connu et constante.

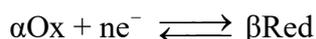


Ce montage va donc être une manière de déterminer le potentiel d'un couple redox de façon expérimentale. Le potentiel mesuré, relatif à l'électrode formée, traduit le déplacement de l'équilibre redox du couple mis en jeu.

### Etape 3 : la relation de Nernst: potentiel d'équilibre

Sachant qu'il est impossible de réaliser un montage permettant de déterminer le potentiel redox d'un couple. Par ailleurs, il existe une relation, dite relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel d'équilibre associé à un couple redox en faisant intervenir l'activité de la forme oxydée et de la forme réduite.

La forme générale de la relation de Nernst est la suivante, pour l'équilibre électrochimique:



$$E_{\text{eq}}(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{\prod_i a_i(\text{Ox})^\alpha}{\prod_j a_j(\text{Red})^\beta}$$

n: nombre d'électron mis en jeu dans la demi-équation redox.

$a_i$ : correspondent à l'activité de l'espèce considérée.

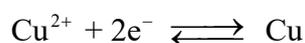
$\prod$  : est l'opérateur « produit ».

$E^\circ$ : potentiel standard du couple.

#### Point méthode

« Application de la relation de Nernst »

Considérons le couple ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) dont l'équilibre redox est le suivant :



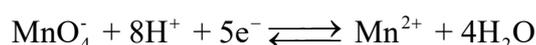
À l'interface métal/solution d'une électrode formée par la mise en contact d'un morceau de cuivre et d'une solution de cuivre (II), il apparaît un potentiel d'équilibre dont l'expression nous est donnée par la relation de Nernst :

$$E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left( \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right)$$

Deux électrons sont mis en jeu dans cet équilibre. Les ions cuivre (II) jouent le rôle d'espèce oxydante. Le cuivre métallique, réducteur du couple ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) est un solide seul dans sa phase. Son activité est donc égale à 1. Si on assimile activité et concentration pour le cuivre (II), on obtient :

$$E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.059}{2} \text{Log} [\text{Cu}^{2+}]$$

Remarquons que la relation de Nernst se complique peu lorsque la demi-équation redox fait intervenir des protons  $\text{H}^+$ . Prenons par exemple le couple ( $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ) dont l'équilibre redox est le suivant :



L'équilibre redox faisant intervenir 5 électrons ainsi que 8 protons, on écrira la relation de Nernst de la façon suivant :

$$E_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.059}{5} \text{Log} \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

On travaille en général en milieu aqueux. L'eau étant le solvant, son activité est voisine de 1 et on aura :

$$E_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.059}{5} \text{Log} \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

#### Etape 4 : Potentiel standard d'un couple redox

Nous remarquons tout de suite que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

- De l'activité (ou concentrations, pressions ... associées) des espèces oxydantes et réductrices.
- Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H).
- De la température du milieu d'étude.

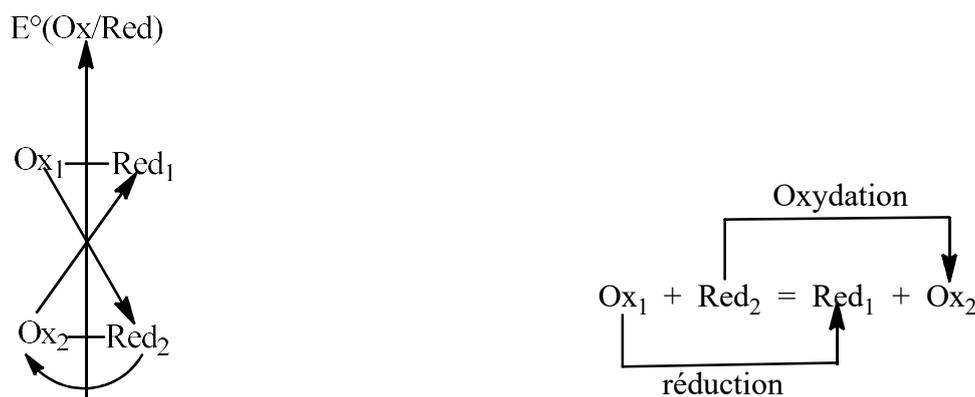
Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n'étaient pas fixées. C'est pour cette raison que des conditions dites « standard » ont été définies. Les conditions standard sont les suivantes :

- La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.
- Le pH est égal à 0.

Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note  $E^\circ(\text{Ox/Red})$ . Cette grandeur thermodynamique va nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

#### Etape 5 : Prévion du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction

La connaissance de la valeur du potentiel standard de chaque couple redox va nous permettre de les classer sur un axe gradué en terme de potentiels.



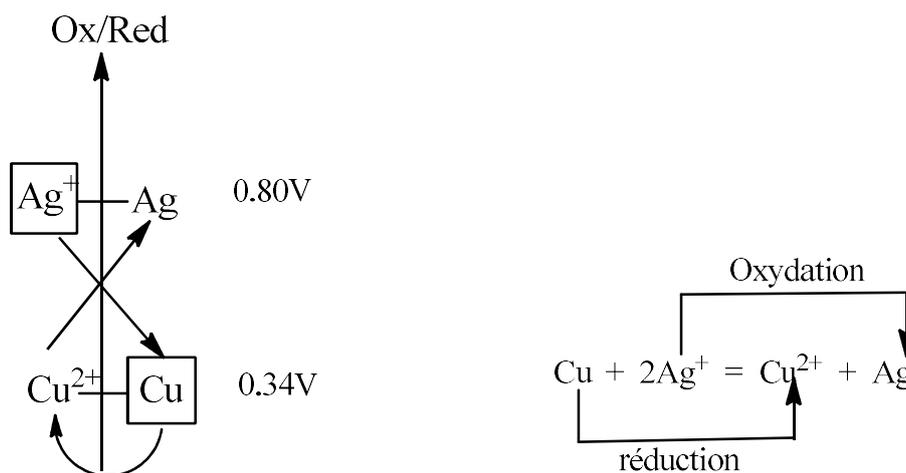
Le pouvoir oxydant des espèces augmente de façon ascendante sur la partie gauche de l'axe tandis que le pouvoir réducteur des espèces augmente de façon descendante sur la partie droite de l'axe. Dans cette configuration, la réaction qui a lieu voit régir l'oxydant le plus fort (ici Ox<sub>1</sub>) avec le réducteur le plus fort (ici Red<sub>2</sub>)

Le réactif Ox<sub>1</sub> subira donc une réduction pour se transformer en Red<sub>1</sub>

Le réactif Red<sub>2</sub> subira donc une oxydation pour se transformer en Ox<sub>2</sub>

### Point remarque

Reprenons la réaction exposée en début de chapitre, entre les ions argent (I) et le cuivre métallique. Le potentiel standard du couple (Cu<sup>2+</sup>/Cu) vaut 0.34V et celui du couple (Ag<sup>+</sup>/Ag) vaut 0.80V. En plaçant ces valeurs sur un axe des potentiels, nous pouvons prévoir que la réaction est bien celle observée expérimentalement :



Cette méthode permet donc de donner une idée du sens de l'évolution de la réaction.

Toutefois, cette prévision n'est valable qu'en première approximation ! En effet, elle s'effectue en comparant des grandeurs qui correspondent aux conditions standard (qui diffèrent des conditions de l'étude).

En pratique, la prévision du sens de réaction par comparaison des potentiels standard fonctionne bien lorsque ces derniers ne sont pas trop proches. Pour être certain que la réaction considérée évoluera bien dans le sens prévu, il sera essentiel (quand cela sera possible) de confirmer notre prévision en appliquant la même règle aux potentiels des couples calculés par la relation de Nernst.

Par exemple, considérons une solution d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  ( $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans laquelle trempe une barre de Zn. Les potentiels standard ( $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74 \text{ V}$ ) nous indiquent que les ions chrome (III) vont réagir avec le zinc pour conduire à la formation de chrome métallique et d'ions zinc (II). Cependant, si on calcule les potentiels d'équilibre par le biais de la relation de Nernst, il advient (si on travaillé à  $25^\circ\text{C}$ )

$$E_{\text{eq}}(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) + \frac{0.059}{3} \text{Log}[\text{Cr}^{3+}] = -0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.059}{2} \text{Log}[\text{Zn}^{2+}] = -0.78 \text{ V}$$

On en déduit que dans les conditions de l'expérience, ce sont les ions  $\text{Zn}^{2+}$  qui vont réagir avec le chrome métallique. Il est à noter que ce calcul est possible parce que les deux potentiels d'équilibre sont définis (on peut les calculer car il y a initialement en solution des ions zinc (II) et chrome (III)).

### Etape 6 : Constante d'équilibre et potentiels redox

La constante d'équilibre (K) d'une transformation chimique est une grandeur capable de nous fournir une information précise quant au sens d'évolution de cette transformation.

Considérons la réaction entre deux couples redox ( $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ ) et ( $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ ) qui échangent un seul électron ( $n=1$ )



Le bilan global de ma réaction est le suivant :  $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \xrightleftharpoons{K} \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

La constante d'équilibre associée s'écrit :  $K = \frac{(a_{\text{Red}_1}) \cdot (a_{\text{Ox}_2})}{(a_{\text{Ox}_1}) \cdot (a_{\text{Red}_2})}$

L'objectif est donc d'établir une relation entre la constante d'équilibre du système et le potentiel redox associé à chaque couple.

### Point démonstration

Ecrivons la relation de Nernst associée à chaque demi-équation redox à l'équilibre (on assimilera activité et concentration) :

$$E_{\text{eq}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) = E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) = E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

Pour faire apparaître l'expression de la constante d'équilibre K, soustrayons les deux expressions précédentes :

$$\begin{aligned} & E_{\text{eq}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E_{\text{eq}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) \\ &= E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} - E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \\ &= E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{a_{\text{Ox}_2} \cdot a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Red}_2} \cdot a_{\text{Ox}_1}} \\ &= E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) + \frac{0.059}{1} \text{Log} K \end{aligned}$$

Or à l'équilibre, on a  $E_{\text{eq}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) - E_{\text{eq}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) = 0$

Ainsi, nous pouvons en extraire l'expression de K :

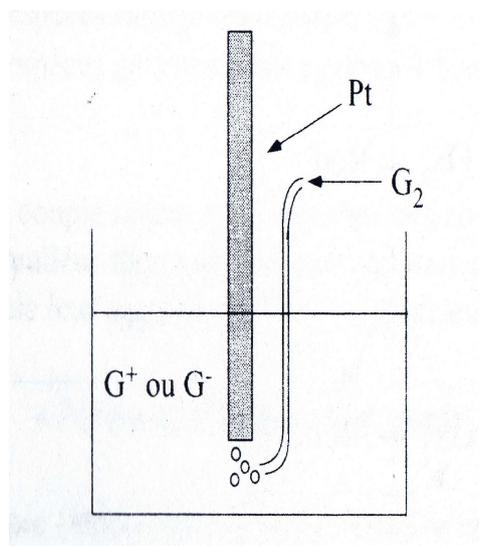
$$K = 10^{\left( \frac{-E^\circ(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) + E^\circ(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}{0.059} \right)}$$

### Etape 7 : les familles d'électrodes

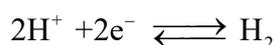
En électrochimie, il est courant de classer les électrodes en fonction de leur constitution. Nous pouvons ainsi définir plusieurs familles d'électrodes.

#### Les électrodes à gaz :

Une électrode à gaz est constituée d'un métal inerte (en général, le platine) qui ne jouera aucun rôle dans la réaction électrochimique, hormis celui de véhiculer les électrons. On fait buller un gaz ( $G_2$ ) sur le métal qui est plongé dans une solution d'ions du même élément formant ce gaz ( $G^+$  ou  $G^-$ ).



L'électrode à hydrogène ( $H^+/H_2/Pt$ ) est l'exemple le plus connu d'électrode à gaz et implique le couple redox ( $H^+/H_2$ ).



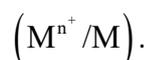
Par convention, le potentiel standard de ce couple est fixé à 0V.

$$E^\circ (H^+/H_2) = 0V$$

Dans les conditions standard ( $pH = 0$  et  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ ), une électrode à hydrogène est appelée une électrode standard à hydrogène (ESH). Le potentiel de cette électrode est donc nul et **l'ESH constitue la référence absolue des potentiels.**

#### Les électrodes de première espèce :

Ce sont les électrodes les plus simples. Elles sont réalisées en plongeant un métal dans une solution contenant une forme ionique de ce métal. Le couple redox mis en jeu est le suivant :



Le potentiel d'une électrode de première espèce est donné de façon simple par la relation de Nernst (si on assimile activités et concentrations pour les espèces dissoutes) :

$$M_{(aq)}^{n+} + ne^{-} \rightleftharpoons M_s$$

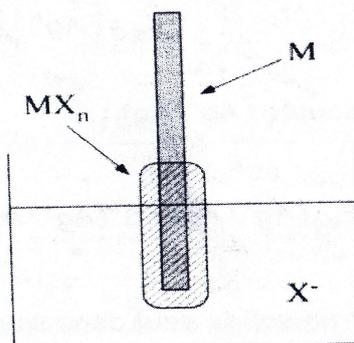
$$E(M^{n+}/M) = E^{\circ}(M^{n+}/M) + \frac{0.059}{n} \log[M^{n+}]$$

Prenant l'exemple d'une électrode formée par l'association d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, réalise une électrode de première espèce.

### Les électrodes de deuxième espèce :

Ces électrodes jouent un rôle majeur en électrochimie car elles vont servir de référence pour les mesures. Pour ce faire, leur potentiel doit être constant et connu (ce qui veut dire qu'il ne doit pas dépendre de la concentration de certaines espèces présentes en solution).

Ces électrodes sont composées d'un métal, entouré d'un de ses sels peu ou pas soluble, le tout plongeant dans une solution contenant l'halogénure de ce sel.



Certaines électrodes de seconde espèce sont, en pratique, souvent utilisées en tant qu'électrodes de référence :

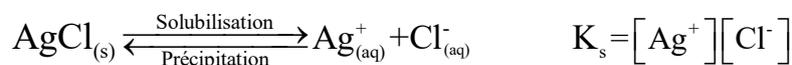
- L'électrode au calomel saturée :  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{(Saturé)}$

Le calomel est un autre nom donné au chlorure mercurieux  $Hg_2Cl_2$  à  $25^{\circ}C$ . Le potentiel de cette électrode par rapport à l'ESH est de 0.245V.

- L'électrode d'argent :  $Ag/AgCl/KCl_{(Saturé)}$

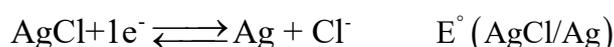
**Point méthode** « potentiel de la référence Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> »

On se propose de calculer le potentiel associé à l'électrode d'argent. Au contact d'ions chlorure, une lame d'argent se recouvre d'un précipité de chlorure d'argent. On associe à cette réaction un équilibre de précipitation :



Le couple redox à considérer est le couple (AgCl/Ag) dans lequel l'argent est à un état d'oxydation +I ou 0.

Ce couple est en fait une forme plus complexe du couple (Ag<sup>+</sup>/Ag).



D'un point de vue électrochimique, ces deux équilibres redox sont équivalents car ils mettent tous deux en jeu l'espèce « argent » à l'état d'oxydation +I ou 0. Ainsi, nous pouvons égaliser les potentiels associés à chaque couple, soit :

$$E_{\text{eq}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E_{\text{eq}}(\text{AgCl}/\text{Ag})$$

Trois relations vont donc intervenir dans notre problème :

1. La constante de l'équilibre de solubilité nommée « produit de solubilité » :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

2. Le potentiel du couple (Ag<sup>+</sup>/Ag) :

$$E_{\text{eq}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.059 \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

L'argent métallique est un solide seul dans sa phase. Son activité est égale à 1. Si on assimile activité et concentration pour les ions argent (I), on déduit la relation :

$$E_{\text{eq}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.059 \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

3. Le potentiel du couple (AgCl/Ag) :

$$E_{\text{eq}}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0.059 \cdot \log\left(\frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}\right)$$

Ag et AgCl sont deux solides seuls dans leur phase (AgCl est un précipité). Leurs activités sont donc égales à 1. En assimilant activité et concentration pour les ions chlorure, il advient :

$$E_{\text{eq}}(\text{AgCl/Ag}) = E^\circ(\text{AgCl/Ag}) + 0.059 \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

L'égalisation des potentiels nous permet de déterminer la valeur de  $E^\circ(\text{AgCl/Ag})$  :

$$E_{\text{eq}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E_{\text{eq}}(\text{AgCl/Ag})$$

$$E^\circ(\text{AgCl/Ag}) + 0.059 \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

$$E^\circ(\text{AgCl/Ag}) + 0.059 \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \cdot \log\left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

$$E^\circ(\text{AgCl/Ag}) + 0.059 \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) + 0.059 \cdot \log K_s$$

$$E^\circ(\text{AgCl/Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \cdot \log K_s$$

Nous déduisons alors que :

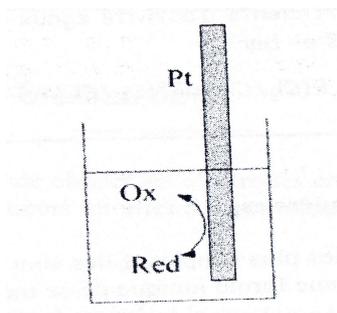
$$E_{\text{eq}}(\text{AgCl/Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \cdot \log K_s + 0.059 \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

Nous remarquons que le potentiel de cette électrode de référence ne dépend que de la concentration en ion chlorure. La solution de chlorure de potassium étant saturée. Le potentiel de cette électrode est constant.

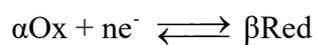
$$\text{A } 25^\circ\text{C}, E(\text{AgCl/Ag}) = 0.195\text{V}$$

### Les électrodes de troisième espèce :

Ces électrodes sont constituées d'un métal inattaquable (en général un fil de platine), plongeant dans une solution contenant à la fois la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox. Par exemple, la solution peut être un mélange d'ions fer (III) et fer (II) : ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) ou encore un mélange d'ions cérium (IV) et cérium (III) : ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ )



Le potentiel de cette électrode nous est donné par la relation de Nernst :



$$E_{\text{eq}}(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

Ce type d'électrode est couramment employé pour la réalisation de dosages redox.

## Application aux générateurs électrochimiques

### Objectifs :

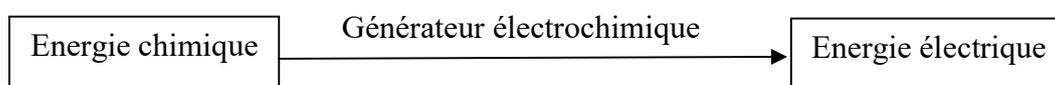
- Etre capable d'analyser le fonctionnement d'une pile (espèces mises en jeu, transformation chimique...).
- Savoir réaliser un générateur électrochimique.
- Savoir déterminer les grandeurs thermodynamiques relatives à une pile (potentiel d'électrode, force électromotrice...).

### Etape 1 : Comprendre le concept de pile

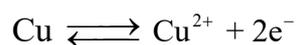
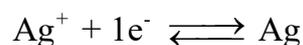
Dans les années 1780, un jeune professeur d'anatomie à l'institut des sciences de Bologne étudie les phénomènes électriques au sein des organismes vivants. Luigi Galvani remarque que lorsque le nerf et le muscle d'une patte de grenouille sont reliés par le biais de deux métaux différents, celle-ci s'anime d'un mouvement saccadé. Galvani prétend alors avoir découvert ce qu'il nomme « l'électricité animale ». Dans le même temps, à l'université de Pavie, Alessandro Volta suit de très près les découvertes de Galvani et s'intéresse plus particulièrement au fait qu'il faille deux métaux de nature différente pour provoquer une contraction. Ses expériences l'amèneront à penser que la grenouille ne fait que subir une décharge électrique générée par l'association de deux métaux. Ce dernier propose alors la notion « d'énergie métallique ». Par la suite, Volta mettra au point la première pile en réalisant un empilement (d'où le nom de pile) de rondelles de zinc et d'argent séparées par du buvard imbibé de saumure.

A la suite de Volta (1800), d'autres scientifiques feront évoluer le concept de pile comme Bunsen en 1830, Daniell en 1836, Leclanché en 1866, Puis viendront les accumulateurs dont celui au plomb inventé par planté, les accumulateurs alcalins, fer/nickel, cadmium/nickel, nickel/métal, hydrure et plus récemment les piles à combustible.

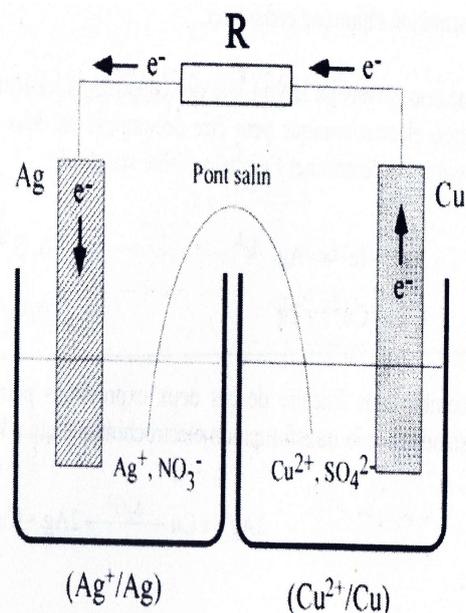
En réalité, le concept de pile repose sur la transformation d'une énergie chimique (issue d'une réaction électrochimique) en énergie électrique. En chimie, le terme de « générateur électrochimique » sera préféré à celui de « pile »



Afin de comprendre le concept de générateur électrochimique, étudions une transformation chimique simple qui consiste à placer un long copeau de cuivre décapé dans une solution de nitrate d'argent. Après quelques instants, le cuivre métallique se trouve recouvert d'une épaisse couche blanchâtre (dépôt d'argent métallique) tandis que la solution devient progressivement bleue.



Les sens d'évolution de la transformation chimique nous est donné en observant le résultat de l'expérience. Par la suite, nous appliquerons le critère d'évolution étudié lors des chapitres précédents. Au cours de cette réaction, les électrons sont directement échangés à l'interface métal/solution. Si nous parvenons à récupérer les électrons échangés et à les faire circuler dans un circuit externe, nous aurons réalisé un système capable de générer un courant électrique dans un circuit. Pour ce faire, il suffit de séparer en deux compartiments les couples redox mis en jeu dans la réaction électrochimique.



Dans cette configuration, le cuivre subissant une oxydation va engendrer la libération d'électrons dans le circuit externe, ces électrons vont alors circuler en direction de l'autre compartiment et serviront à la réduction des ions argent en argent métallique.

Nous remarquons que la lame de cuivre est consommée (oxydation du cuivre métallique), tandis que la lame d'argent voit sa masse augmenter (réduction des ions argent (I) en argent métallique).

Ce montage permet donc de récupérer les électrons mis en jeu dans une transformation électrochimique et de les faire circuler à travers un circuit externe. Il s'ensuit l'apparition d'un courant électrique qui permet d'alimenter un appareil électrique symbolisé dans le circuit par la résistance R.

Nous avons donc réalisé un générateur électrochimique !

**Point définition**

- Une pile est composée de deux compartiments, chacun nommé « demi-pile ».
- Chaque demi-pile est formée par une électrode de première, de seconde ou de troisième espèce.
- Les deux compartiments sont reliés entre eux par un pont salin (gel conducteur) dont le rôle est de permettre aux contre-ions spectateurs de se déplacer d'un compartiment à l'autre : l'électroneutralité du système est ainsi respectée en tout temps et en tout point.

D'un point de vue thermodynamique, Il est logique de considérer la pile comme un système hors équilibre. En effet, nous pouvons assimiler les compartiments de la pile à des réservoirs d'électrons remplis inégalement. Tout système chimique étant en quête d'un état d'équilibre, le sens d'évolution de la transformation électrochimique (et donc le sens du transfert électronique) tendra à rétablir l'équilibre au sein du système. Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint, la pile ne débitera plus et la variation d'enthalpie libre de la transformation chimique est nulle.

$$\Delta G_R = 0$$

## Etape 2 : Potentiels redox et force électromotrice d'une pile

Continuons à raisonner sur la pile cuivre/argent dont chaque demi-pile est constituée par une électrode de première espèce. La polarité de la pile va être intimement liée au potentiel redox associé à chaque demi-pile.

Dans notre cas, supposons les solutions en ions argent (I) et en ions cuivre (II) de concentrations égales à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le potentiel de chaque demi-pile nous est donné par la relation de Nernst (en assimilant activités et concentrations pour les espèces en solution).

$$E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0.34 + 0.03 \cdot \log(10^{-1}) = 0.31 \text{ V}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \log[\text{Ag}^{+}] = 0.79 + 0.059 \cdot \log(10^{-1}) = 0.73 \text{ V}$$

Connaissant le potentiel de chaque demi-pile, nous pouvons attribuer à chaque électrode (ou compartiment) une polarité en suivant la convention suivante : rôle

**Le compartiment de plus haut potentiel noté E(+) sera le pôle positif de la pile.**

**Le compartiment de plus faible potentiel noté E(-) sera le pôle négatif de la pile.**

La force électromotrice (f.e.m.) de la pile sera alors définie comme étant la différence entre le potentiel de l'électrode positive et celui de l'électrode négative.

$$\Delta E = E(+)-E(-)$$

Par conséquent, la force électromotrice d'une pile est une grandeur toujours positive.

### Point méthode

« Force électromotrice (f.e.m) d'une pile »

Dans le cas de la pile cuivre/argent, le pôle positif de la pile correspond au compartiment constitué par le couple (Ag<sup>+</sup>/Ag) tandis que le pôle négatif correspond au compartiment constitué par le couple (Cu<sup>2+</sup>/Cu).

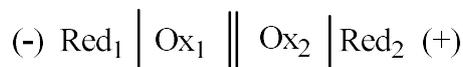
$$E_{\text{eq}}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0.73 \text{ V} \equiv E(+)$$

$$E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.31 \text{ V} \equiv E(-)$$

La valeur de la f.e.m. vaut donc :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(+)-E(-) \\ &= E_{\text{eq}}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) - E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \\ &= 0.73 - 0.31 \\ &= 0.42 \text{ V} \end{aligned}$$

Connaissant les polarités de la pile, il est impossible de décrire de façon concise un tel système en utilisant son symbole normalisé. Cette représentation permet de faire apparaître les espèces qui interviennent dans les équilibres redox, ainsi que les jonctions qui séparent ces différentes espèces.



Une simple barre indique l'existence d'une jonction solide/liquide et une double barre représente la séparation entre les deux compartiments (dans notre cas le pont salin). Par convention, le pôle négatif de la pile est toujours situé à gauche de l'écriture.

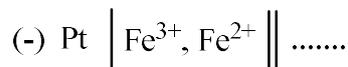
**Point méthode**

« Symbole normalisé d'une pile »

Le schéma normalisé de la pile cuivre/argent est le suivant :



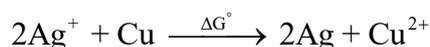
Dans le cas d'une demi-pile formée par une électrode de troisième espèce, le schéma normalisé se complique quelque peu. Par exemple, une demi-pile constituée d'une lame de platine plongeant dans un mélange d'ions fer(II) et d'ions fer (III).

**Etape 3 : Réactions aux électrodes**

Intéressons nous à présent aux réactions électrochimiques qui ont lieu à chaque électrode. C'est-à-dire au sein de chaque compartiment. Pour cela, déterminons le sens d'évolution du système en étudiant le signe de l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  de la transformation chimique considérée. Comme nous avons pu le voir lors des chapitres précédents, le bilan global d'une transformation électrochimique peut être décomposé en deux demi-équations redox dont il est possible de déterminer l'enthalpie libre standard.



Une combinaison linéaire de ces deux expressions permet de déterminer l'enthalpie libre standard de la transformation électrochimique qui a lieu au sein de la pile.



Ainsi,

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= 2\Delta G_{r1}^\circ + 1\Delta G_{r2}^\circ \\ \Delta G_r^\circ &= -2F.E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 2F.E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \\ \Delta G_r^\circ &= 2F.(E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}))\end{aligned}$$

De plus, à l'équilibre, nous avons montré qu'il est possible de relier l'enthalpie libre standard de réaction à la constante d'équilibre de la réaction.

$$\Delta G_r^\circ = -RT.\ln K \quad \Leftrightarrow \quad K = e^{\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}$$

Dans le cas de la pile cuivre/argent, la valeur de  $\Delta G^\circ$  (ou de la constante K) permet de prévoir que la transformation va évoluer en sens direct, c'est-à-dire dans le sens d'une oxydation du cuivre et d'une réduction des ions argent(I).

$$\begin{aligned}K &= e^{\left(\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{-2F.(E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}))}{RT}\right)} \\ &\Rightarrow K \approx 10^{15}\end{aligned}$$

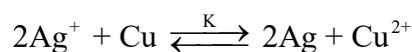
#### Point méthode

« Equilibre au sein d'une pile »

Une autre façon de déterminer la constante d'équilibre de la transformation chimique qui a lieu au sein de la pile est de considérer qu'à l'équilibre (lorsque la pile ne débite plus), les potentiels d'équilibre de chaque demi-pile sont égaux.

$$\Delta E = 0 \quad \Leftrightarrow \quad E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

Connaissant l'expression de chaque potentiel, il est possible de faire apparaître la constante d'équilibre K de la réaction dans l'égalité précédent.



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_{\text{eq}}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$\Leftrightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.06}{2}\log[\text{Cu}^{2+}] = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.06}{1}\log[\text{Ag}^+]$$

$$\Leftrightarrow 2E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0.06\log[\text{Cu}^{2+}] = 2E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 2 \times 0.06\log[\text{Ag}^+]$$

$$\Leftrightarrow 2E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0.06\log[\text{Cu}^{2+}] = 2E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06\log[\text{Ag}^+]^2$$

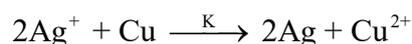
$$\Leftrightarrow \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 2E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}{0.06}$$

$$\Leftrightarrow \log K = \frac{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}{0.03}$$

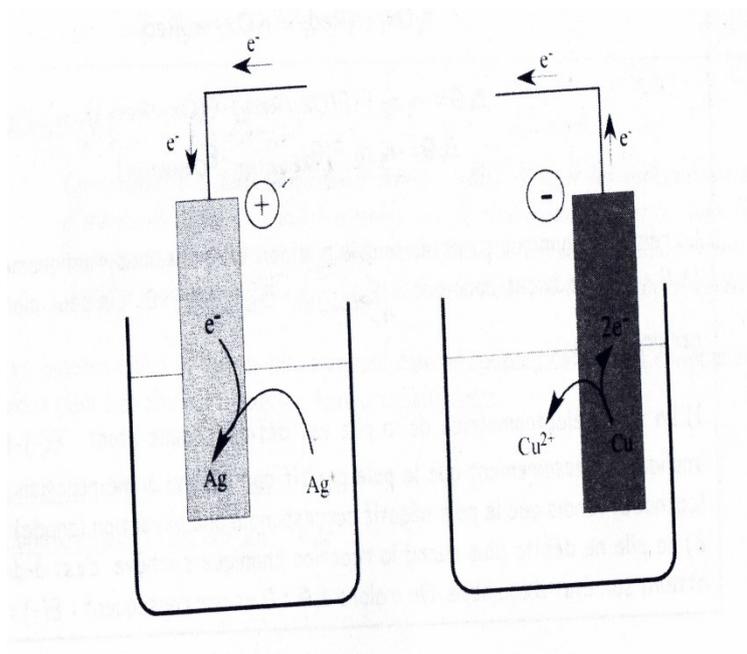
$$\Leftrightarrow K = 10^{\left( \frac{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}{0.03} \right)}$$

L'application numérique mène à  $K=10^{15}$

Maintenant que nous connaissons le sens d'évolution de la réaction qui a lieu au sein de la pile, il est possible d'associer à chaque compartiment la réaction redox (oxydation ou réduction) qui a lieu.



Nous constatons que le compartiment positif de la pile est le siège d'une réduction, tandis que le compartiment négatif est le siège d'une oxydation.



**Point définition**

En électrochimie, il est courant d'employer un vocabulaire précis permettant d'indiquer quelle est la réaction redox qui a lieu à la surface d'une électrode. Il nous faut donc introduire les termes « cathode » et « anode ».

L'électrode qui est le siège d'une oxydation est nommée : l'anode

L'électrode qui est le siège d'une réduction est nommée : la cathode

O	R
X	E
Y	D
D	U
ANODE	CATHODE
T	T
I	I
O	O
N	N

Ainsi, dans un générateur électrochimique, le pôle positif sera la cathode tandis que le pôle négatif sera l'anode