

TRF 14: Thermodynamique de l'oxydoréduction.

Relation entre E° et $\Delta_r G^\circ$: Pour une 1/2 équation de la forme $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$: $\Delta_r G^\circ = n F E^\circ(\text{Ox/Red})$ (Faraday)
 $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$: $\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ(\text{Ox/Red})$

Pour calculer un potentiel standard à partir d'autres grandeurs thermodynamiques, il faut écrire les équilibres correspondant à ces données, et les combiner pour obtenir la 1/2 équation associée au couple étudié.

La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les données thermo associées aux 1/2-équations et celle de l'équilibre étudié. Les relations obtenues sont de la forme $\Delta_r G^\circ = n_{\text{ech}} F E^\circ$ ou encore $\log(K^\circ) = \frac{n_{\text{ech}}}{0.06} \Delta E^\circ$ où n_{ech} est le nombre d'électrons échangés et ΔE° la différence des potentiels standard.

Le potentiel d'une électrode plongeant dans la solution à l'équilibre suit la loi de Nernst des deux couples précédents.

Dans un système chimique où peut se dérouler un équilibre d'oxydoréduction entre Ox_1 et Red_2 : $\Delta_r G^\circ = -n_{\text{ech}} F (E_{\text{calc}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E_{\text{calc}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2))$

L'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction peut être utilisée pour produire un courant électrique. Pour cela, il faut utiliser deux électrodes distinctes : l'électrode où se produit l'oxydation est appelée anode, la réduction est appelée cathode. La tension à vide s'écrit alors : $\Delta_r G^\circ = -n_{\text{ech}} F E$

La mesure de la tension à vide standard à différentes températures permet de connaître les grandeurs thermo standard associées à la réaction de pile :

$$\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ; \quad \Delta_r S^\circ = n_{\text{ech}} F \frac{dE^\circ}{dT}; \quad \Delta_r H^\circ = n_{\text{ech}} F \left(T \frac{dE^\circ}{dT} - E^\circ \right)$$

↳ Coefficient de température de la pile ↵