

TRF 14: Thermodynamique de l'oxydoréduction.

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

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 $\frac{1}{2}$ équation associée au couple étudié

La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les données thermo associées aux $\frac{1}{2}$ -équations et celle de l'équilibre étudié. Les relations obtenues sont de la forme $\Delta_f G^\circ = n_{\text{éch}} FE^\circ$ ou encore $\log(K^\circ) = \frac{n_{\text{éch}}}{0,05} \Delta E^\circ$ où $n_{\text{éch}}$ 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_1 : $\Delta_f G_1 = -n_{\text{éch}} F(E_{\text{calc}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E_{\text{calc}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2))$

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 tension à vide s'écrit alors: $\Delta_f G^\circ = -n_{\text{éch}} Fe$ la réduction cathode

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

$$\Delta_f G^\circ = -nFE^\circ; \quad \Delta_f S^\circ = n_{\text{éch}} F \frac{de^\circ}{dt}; \quad \Delta_f H^\circ = n_{\text{éch}} F \left(\frac{de^\circ}{dt} - e^\circ \right)$$

↳ Coefficient de température de la pile