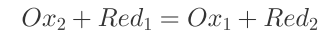


On se place hors situation d'équilibre et on calcule les potentiels correspondants.

$$\ln \frac{Q_r}{K^o} = -\frac{n_{\text{écl}} \mathcal{F}}{RT} (E_{\text{calc},2} - E_{\text{calc},1})$$

Une réaction d'oxydoréduction évoluera spontanément dans le **sens direct** (et inversement) si :

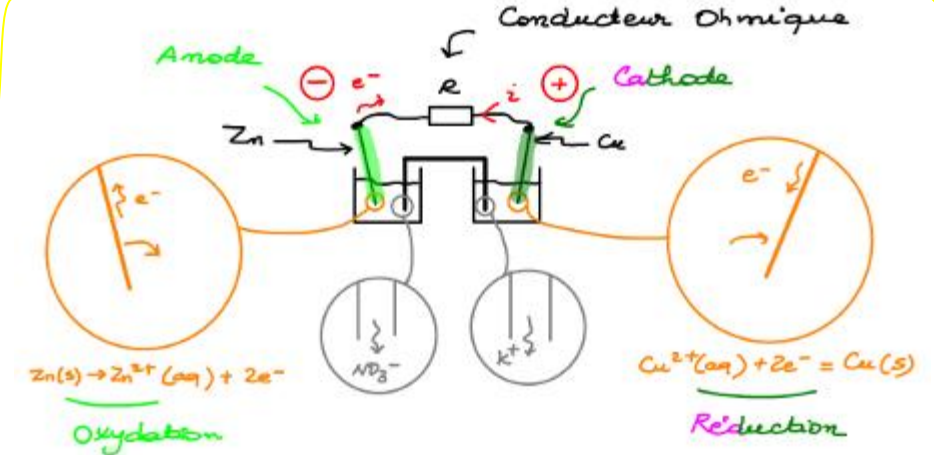


$$E_{\text{calc}}(Ox_2/Red_2) > E_{\text{calc}}(Ox_1/Red_1)$$



Évolution d'un système électrochimique

Exemple de la pile Daniell



Piles électrochimique

Le travail électrique délivré au maximum par une pile correspond à la diminution de son enthalpie libre.

$$W' \leq \Delta G$$

L'enthalpie libre de réaction est lié à la f.e.m de la pile :

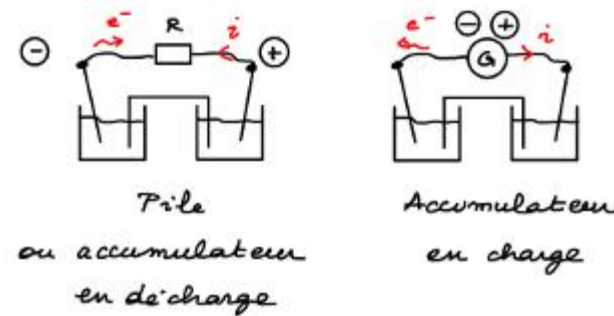
$$\Delta_r G = -n_{\text{écl}} \cdot \mathcal{F} \cdot e \quad \text{avec } e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

Unité **Capacité d'une pile**

A.h ou souvent mA.h

$$\Delta q = I \cdot \Delta t \quad \text{avec } I \text{ un courant fictif constant délivrable pendant } \Delta t$$

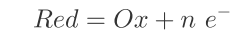
En fournissant de l'énergie électrique à un système siège d'une réaction d'oxydoréduction, il est possible de forcer la réaction dans le sens inverse de la réaction spontanée. On parle d'**électrolyse**.



Électrolyse

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Loi de Nernst : Pour une électrode associée à un couple oxydant/réducteur et lorsque la composition macroscopique n'évolue pas, on lui associe un potentiel électrique :



$$E = E^o + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\prod_i a_i^{v_i} \right)$$

avec $\mathcal{F} = N_A e \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday

Lien enthalpie libre standard - potentiel standard

Pour une demi-équation $Red = Ox + n e^-$

$$\Delta_r G^o = n \mathcal{F} E^o(Ox/Red)$$

Lien enthalpie libre standard - constante d'équilibre (rappel)

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K^o$$

Pour calculer un potentiel standard à partir d'autres données thermodynamiques, il faut écrire les équilibres correspondants et les combiner pour obtenir la demi-équation associée au couple étudié.

Couple $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag$

$$E^o([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) = E^o(Ag^+/Ag) - \frac{RT}{1 \cdot \mathcal{F}} \ln \beta_2$$

Constante d'équilibre

Sur le même principe, la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les données thermodynamiques associées aux demi-équations et celles de l'équilibre étudié.

$$K^o = e^{-\frac{n_{\text{écl}} \mathcal{F}}{RT} (E_1^o - E_2^o)}$$

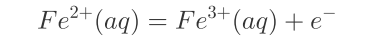
L'électrode standard à hydrogène (ESH) est l'électrode de référence.

Couple H^+/H_2

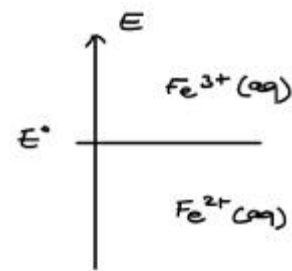
$$E = 0 \quad \text{à toute température}$$

On peut alors tracer des **diagrammes de prédominance**.

Couple Fe^{3+}/Fe^{2+}



$$E = E^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)]} \right)$$



Autre expression de la loi de Nernst

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V à } 25^\circ \text{ C}$$

$$E = E^o + \frac{0,06}{n} \log \left(\prod_i a_i^{v_i} \right) \quad \text{à } 25^\circ \text{ C}$$

La relation est opposée si la demi-équation est inversée.

Lien enthalpie libre - potentiels

Pour une équation $Ox_2 + Red_1 = Ox_1 + Red_2$

$$\Delta_r G = n \mathcal{F} (E(Ox_1/Red_1) - E(Ox_2/Red_2))$$