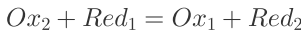


On se place hors situation d'équilibre et on calcule les potentiels correspondants.

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

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



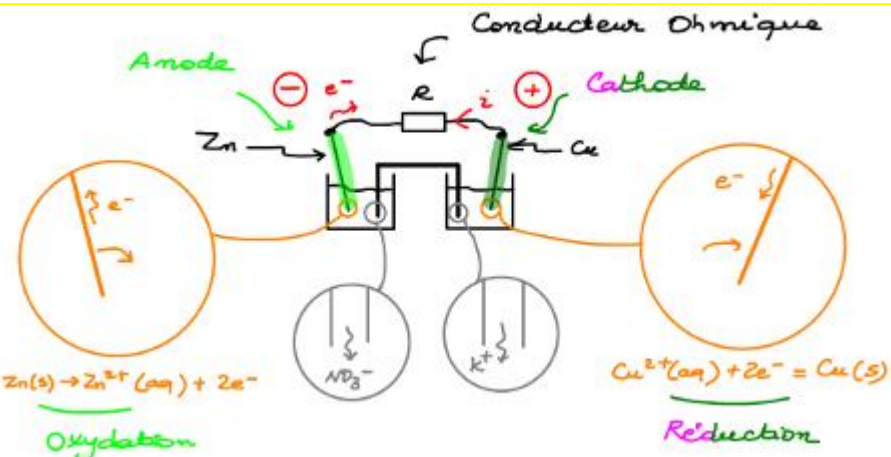
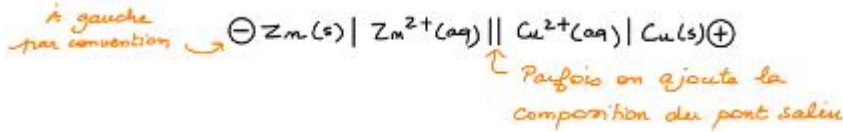
$$E_{\text{calc}}(Ox_2/Red_2) > E_{\text{calc}}(Ox_1/Red_1)$$

Évolution d'un système électrochimique



Exemple de la pile Daniell

Symbole



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 :

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

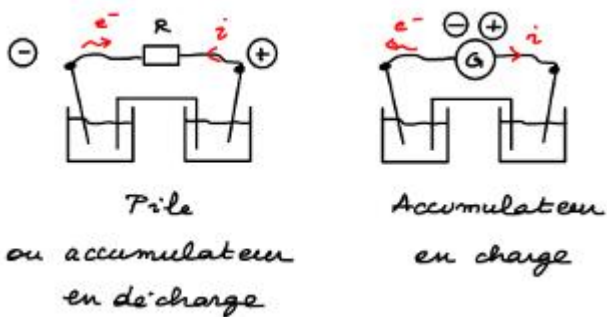
Unité

A.h ou souvent mA.h

Capacité d'une pile

$$\Delta q = I \cdot \Delta t$$
 avec I un courant fictif constant délivrable pendant Δt

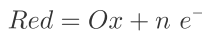
En fournissant de l'énergie électrique à un système siège d'une réaction d'oxydoréduction, il est possible de forcer la réaction dans le sens inverse de la réaction spontanée. On parle d'**électrolyse**.



Électrolyse

Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

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



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

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

Lien enthalpie libre standard - potentiel standard

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

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

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

L'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les enthalpies libres standard associées aux demi-équations correspondantes.

$$\Delta_r G^o = \sum_i \alpha_i \Delta_r G_i^o$$

Calcul de la constante d'équilibre (rappel)

Pour un équilibre

$$K^o = e^{-\frac{\Delta_r G^o}{RT}}$$