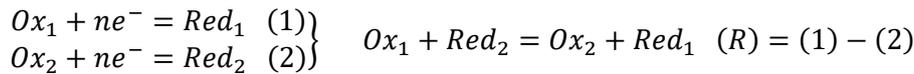


Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Enthalpie libre de réaction et potentiels

On s'intéresse à la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , tels que :



On peut relier l'enthalpie libre (standard) de la réaction d'oxydoréduction aux potentiels (standard) des couples par :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -nF(E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2}) \\ \Delta_r G^0(T) &= -nF(E_{Ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/Red_2}^0) \end{aligned}$$

Avec : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday, n le nombre d'électrons échangés

Approche thermodynamique d'une pile électrochimique

Travail électrique et enthalpie libre

Evolution infinitésimale, isotherme et isobare : l'avancement évolue de $d\xi$

W_{elec} : le travail électrique, reçu par la pile

Principes de la thermodynamique appliqués au système fermé {pile} :

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W_{elec} = \delta Q - PdV + \delta W_{elec} \\ dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{créé} \end{array} \right.$$

$$dG = dH - d(TS) = dU + d(PV) - TdS - S \underbrace{dT}_0 = \delta Q - PdV + \delta W_{elec} + PdV + V \underbrace{dP}_0 - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_{créé} \right)$$

$$dG = \delta W_{elec} - T\delta S_{créé} \leq \delta W_{elec}$$

$$dG \leq \delta W_{elec}$$

Travail électrique

Définition :

La capacité d'une pile correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique.

$$Q = I\Delta t = n\xi_f F$$

Avec : I le courant moyen et ξ_f l'avancement final de la réaction

Définition :

Le travail élémentaire électrique reçu par une pile s'exprime en fonction du potentiel, E^\oplus et E^\ominus , des électrodes et de la charge élémentaire, dq :

$$\delta W_{elec} = -dq(E^\oplus - E^\ominus)$$

Avec pour un avancement élémentaire : $dq = Idt = nFd\xi$

Tension à vide et enthalpie libre de réaction

Définition :

La **tension à vide** (ou force électromotrice), e_{vide} , est la différence de potentiel entre les deux électrodes lorsque le courant délivré par la pile est nulle (circuit ouvert) :

$$e_{vide} = E^\oplus - E^\ominus > 0$$

Où : E^\oplus est le potentiel de la cathode et E^\ominus le potentiel de l'anode

On peut relier la tension à vide, e_{vide} , d'une pile électrochimique à l'enthalpie libre de la réaction la modélisant par :

$$\Delta_r G = -nF(E^\oplus - E^\ominus) = -nFe_{vide}$$