

---

## ESSENTIEL EL 02

---

On peut associer à une demi-équation d'oxydoréduction une enthalpie libre standard et ainsi utiliser les outils de thermodynamique chimique comme les combinaisons linéaires. Pour une demi-équation écrite dans le sens  $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$  :

$$\Delta_r G^\circ = n F E^\circ$$

Il est alors possible de déterminer le potentiel standard d'un couple à partir d'autres données thermodynamiques, ou encore de déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples impliqués.

Lorsque les deux couples sont physiquement répartis dans deux compartiments distincts on obtient une pile. La tension à vide  $e$  de cette pile, c'est-à-dire la différence de potentiel à ses bornes lorsqu'elle ne débite pas, est reliée à l'enthalpie libre de réaction par la relation :

$$e = -\frac{\Delta_r G}{n_{\text{éch.}} F}$$

*Remarque :  $e > 0$  par définition et  $\Delta_r G < 0$  pour une évolution spontanée dans le sens direct ; cohérent.*

Cette relation se généralise à toute réaction d'oxydoréduction sous la forme :

$$\mathcal{A} = n_{\text{éch.}} F \Delta E_{\text{Nernst}}$$

avec  $\Delta E_{\text{Nernst}}$  la différence des potentiels de Nernst des couples mis en jeu.

Pour une pile, l'évolution spontanée du système tend à diminuer la tension à vide (jusqu'à atteindre l'état dit de pile usée). Le travail électrique maximum récupérable au cours de cette décharge est égal en valeur absolue à la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  du système. Certaines piles peuvent être rechargées en imposant un travail électrique à l'aide d'un générateur externe.

La relation précédente est en particulier vérifiée dans les conditions standard, ce qui permet d'obtenir par des mesures de tension à vide standard  $e^\circ$  des grandeurs standard de réactions d'oxydoréduction :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -n_{\text{éch.}} F e^\circ \\ \Delta_r S^\circ &= -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = n_{\text{éch.}} F \frac{de^\circ}{dT} \\ \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = n_{\text{éch.}} F \left( T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right)\end{aligned}$$

Le coefficient  $\frac{de^\circ}{dT}$  est appelé coefficient de température de la pile.