Effet de température

relation ΔG_r° et E° : $\boxed{\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ}$

temp. dependence of ΔG_r° ? $\boxed{\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ}$

températures T_1, T_2 (faible intervalle $T_1 - T_2$, ΔH_r°, ΔS_r° const.)

$$\Delta G_r^\circ(T_2) - \Delta G_r^\circ(T_1) = \cancel{\Delta H_r^\circ} - T_2\Delta S_r^\circ - \cancel{\Delta H_r^\circ} + T_1\Delta S_r^\circ = \Delta S_r^\circ (T_1 - T_2)$$

$$\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ \rightarrow \Delta G_r^\circ(T_2) - \Delta G_r^\circ(T_1) = -nF[E^\circ(T_2) - E^\circ(T_1)]$$

$$\Rightarrow \Delta S_r^\circ (T_1 - T_2) = -nF[E^\circ(T_2) - E^\circ(T_1)]$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_r^\circ = nF \cdot \frac{E^\circ(T_2) - E^\circ(T_1)}{T_2 - T_1}}$$

=> déterminer entropie avec un voltmètre !

$$\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ + T\Delta S_r^\circ$$

Si on départ des cond. standard :

$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$
$\Delta G_r^\circ = -nF\Delta E^\circ$
$\Rightarrow -nF\Delta E^\circ = -RT\ln K$

pour une réaction :

$Ox_1 + Réd_2 \rightleftharpoons Réd_1 + Ox_2$

$\Delta E^\circ = E^\circ(cath) - E^\circ(an)$

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT}$$

$$\frac{RT}{F} = 2.57 \cdot 10^{-2}\ J/C \quad @25°C = 25.7\ mV$$

$$\ln K = \frac{n\Delta E^\circ}{25.7\ mV} \quad @\ 25°C$$

Equation de Nernst

Variation de f.é.m avec concentration/pression $\Rightarrow \Delta G_r$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \cdot \ln Q$$

quotient réactionnel

Chapitre 5 : $Q = \frac{\Pi_i a_i^{n_i}\ \text{Prod}_i}{\Pi_i a_i^{n_i}\ \text{réact}_i}$

avec :
$\Delta G_r^\circ = -nF\Delta E^\circ$

$\Rightarrow -nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT\ln Q$

non-standard | standard

Equation de Nernst
↪ image sur slide

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

pour demi-réaction : $Ox + n\cdot e^- \longrightarrow Réd$ $\quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a(Réd)}{a(Ox)}$

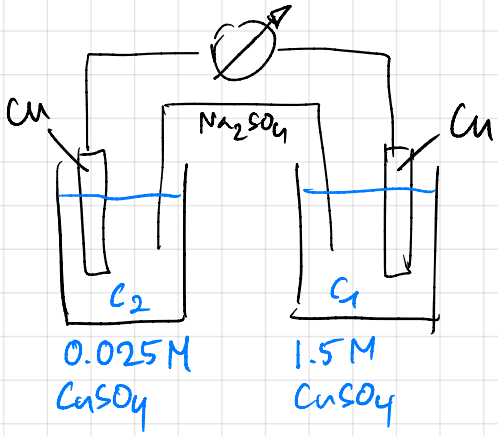
note : $a(e^-) = 1$

pendant la réaction, $Q : 0 \longrightarrow K$

start : $E = \infty$

fin, équilibre : $E = E^\circ - \underbrace{\frac{RT}{nF}\ln K}_{E_0} = 0$

Pile de concentration



même couple rédox M^{n+}/M

$c_1 \neq c_2$: pile de concentration

si $c_1 > c_2$: réaction globale spontanée

$$M^{n+}(c_1) + ne^- \longrightarrow M$$
$$- M^{n+}(c_2) + ne^- \longrightarrow M$$
$$M^{n+}(c_1, aq) \longrightarrow M^{n+}(c_2, aq) \qquad Q = \frac{a(M^{n+}, c_2)}{a(M^{n+}, c_1)}$$

seulement conc. change !

fém. $\Delta E^\circ = E^\circ(M^{n+}/M) - E^\circ(M^{n+}/M) = 0$!

Loi de Nernst : $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = 0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(M^{n+}, c_2)}{a(M^{n+}, c_1)}$

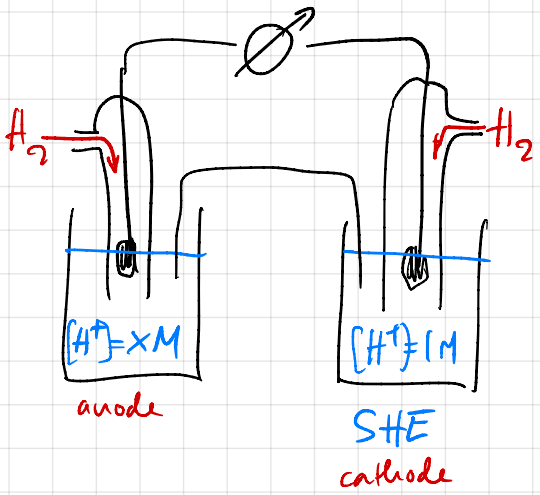
$c_2 = 0.025\ M \rightarrow a_2 = 0.025$ $\quad n = 2$

$c_1 = 1.5\ M \rightarrow a_1 \sim 0.08$

$$\Delta E = -\frac{25.7\ mV}{2} \ln \frac{0.025}{0.08} = 14.9\ mV$$

Applications pour petits potentiels : **mesure du pH**

Situation idéale : couple H^+/H_2 $\quad a(H^+) = x$



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = \underbrace{\Delta E^\circ}_{E^\circ(H^+/H_2) - E^\circ(H^+/H_2) = 0} - \frac{RT}{nF} \ln a_x$$

$\ln x = 2.303 \cdot \log x$

$$\Delta E = + \frac{2.303}{F} \underbrace{(-\log a_x)}_{pH}$$

$$\boxed{\Delta E = + 59.2\ mV \cdot pH}$$

si connecté à une autre électrode de référence (non SHE)

$$\Delta E = \Delta E^\circ_{ref} + 59.2\ mV \cdot pH$$

Variation du potentiel avec pH

Exemple I :

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^\circ = +1.51\ V/SHE$

potentiel dépend du pH :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{5F} \ln Q \qquad Q = \frac{1}{(aH^+)^8} \qquad E = E^\circ - \frac{8RT \ln 10}{5F} pH$$

$$E = E^\circ - \frac{8}{5} \cdot 59.2\ mV \cdot pH$$

à pH 7 : $E = +1.51\ V - 0.663\ V = +0.847\ V/SHE$

Exemple 2: réduction de l'eau en H_2

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $\quad E^0 = -0.83\ V/SHE$

$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln Q \qquad Q = (a\,OH)^2 \qquad E = E_0 + \frac{RT \ln 10}{F}\, pOH$

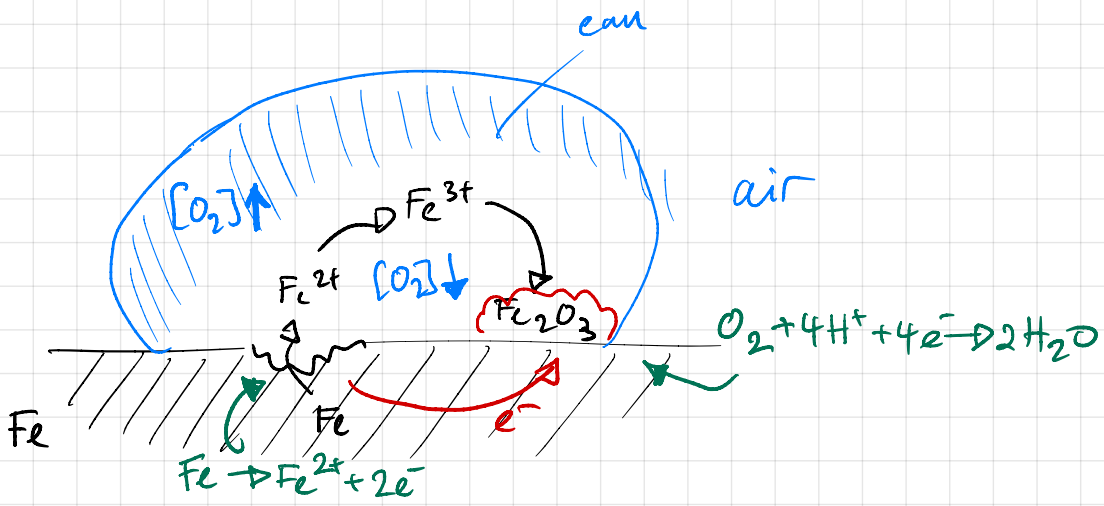
à $pH = 7 \rightarrow E = E^0 + 59.2\,mV \cdot (14 - pH)$

$= -0.83V + 0.059V \cdot 7 = -0.42\,V/SHE$

$pH = 0 \rightarrow E = -0.83V + 0.059V \cdot 14 = 0.0\,V/CHE$

↑ Standard electrode ! $E^0(H^+/H_2)$

Corrosion de fer



à pH 7 : eau $E = -0.42\,V/SHE$

$E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44\,V/SHE$ } no reaction

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = +1.23V/SHE$

à pH7 $\quad E = +0.81\,V/SHE$

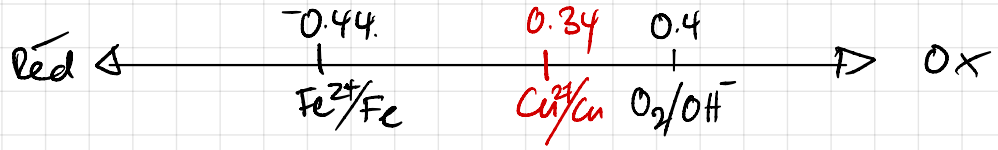
Pile de concentration

centre : $[O_2]$↓ Fe oxidation $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

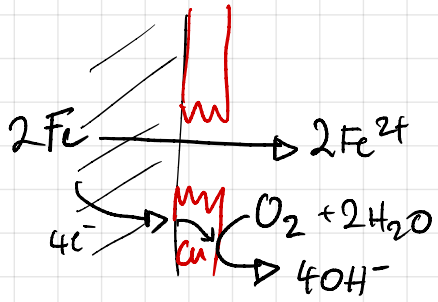
au bord : $[O_2]$↑ O_2 reduction $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Protection contre corrosion

$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44\ V$

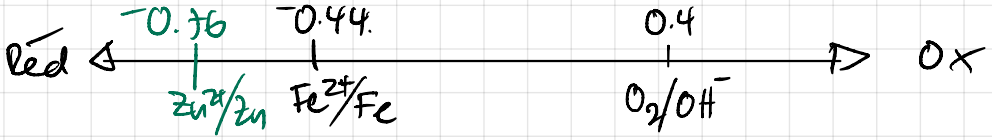


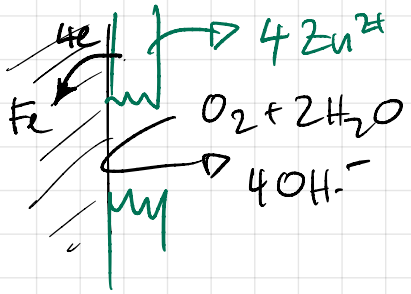
1) couche avec métal plus oxidant



accélération de la corrosion !

2) couche avec métal plus réducteur





Fe protégé

Zn oxidé