Electrode standard à référence (SHE) H^+/H_2

$Ox + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow Red + H^+$ $\qquad \Delta G_r = -nF\Delta E$

$\Delta G_r^\circ < 0$ => spontané de gauche à droite

=> $E^\circ(Ox/Red) > 0$

$\Delta G_r^\circ > 0$ => spontané de droite à gauche

=> $E^\circ(Ox/Red) < 0$

=> Le couple dont le pot. E° est le plus élevé oxyde l'autre spontanément => anode

1. Exemple : $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = +1.36\,V/SHE$

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

$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2Cl^- + 2H^+$ $\qquad \Delta G_r^\circ = -E^\circ 2F = -1.36V \cdot 2F = -262\,kJ/mol$

$-\left| Fe^{2+} + H_2 \longrightarrow Fe + 2H^+ \right.$ $\qquad \Delta G_r^\circ = -E^\circ 2F = +0.44V\,2F = +85\,kJ/mol$

$Fe + Cl_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2Cl^-$ $\qquad \Delta G_r^\circ = -262\,kJ/mol - 85\,kJ/mol$

$= -347\,kJ/mol$

réaction spontanée

2. Exemple : $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76\,V/SHE$

$Zn^{2+} + H_2 \longrightarrow Zn + 2H^+$ $\qquad \Delta G_r = 0.76V \cdot 2F = +147\,kJ/mol$

$-\left| Fe^{2+} + H_2 \longrightarrow Fe + 2H \right.$ $\qquad \Delta G_r = +85\,kJ/mol$

$Fe + Zn^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Zn$ $\qquad \Delta G_r = 147\,kJ/mol - 85\,kJ/mol$

$= 62\,kJ/mol$

réact. non-spontanée

→ réaction inverse spontanée

Combinaison de 2 demi-piles

Réaction : $3\,Fe + 2\,Al^{3+} \longrightarrow 3\,Fe^{2+} + 2\,Al$ $\quad n = 6$

Pot. standard :

$E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1.66\ V\ /SHE$ réducteur / cathode

grandeur intensif $E^\circ(Al^{3+}/Al) = E^\circ(2Al^{3+}/2Al)$

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

$2\,Al^{3+} + 3\,H_2 \longrightarrow 2Al + 6H^+ \quad \Delta G_r^\circ = -E^\circ \cdot 6 \cdot F = +961\ kJ/mol$

$-3 \mid Fe^{2+} + H_2 \longrightarrow Fe + 2H^+ \quad \Delta G_r^\circ = -E^\circ \cdot 2\,F = +85\ kJ/mol$

$3\,Fe + 2\,Al^{3+} \longrightarrow 3\,Fe^{2+} + 2\,Al$

Enthalpie libre (réaction) : $\Delta G_r^\circ = 961\ kJ/mol - \underbrace{3 \cdot 85\ kJ/mol}_{\text{mult 3x pour balancer l'équation}} = 706\ kJ/mol$

Fém. (pile) : $\Delta E^\circ_{pile} = \dfrac{-\Delta G_r^\circ}{6\,F} = -1.22V = E^\circ(Al^{3+}/Al) - E^\circ(Fe^{2+}/Fe)$

$\Rightarrow$ E° pot standard, ΔE° (fém.) } par mole e^- échangé

Réactions générales : $y\,Ox_1 + z\,Red_2 \longrightarrow y\,Red_1 + z\,Ox_2$

avec n e^- échangés

$\Delta E^\circ_{pile} = E^\circ(Ox_1/Red_1) - E^\circ(Ox_2/Red_2)$

$\Delta E^\circ_{pile} = \underbrace{E^\circ_{cathod}}_{Al} - \underbrace{E^\circ_{anode}}_{Fe}$

Combinaison de potentiels de demi-réactions

Additivité de E^0 (grandeur intensive)

→ vrai pour les réactions globale (pile)

→ pas vrai pour combinaisons de demi-réactions

Exemple : énergie libre : $Fe^{3+} + Al \rightleftharpoons Fe + Al^{3+}$ (2)

connu : $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ $E^0(F^{2+}/Fe)$ $E^0(Al^{3+}/Al)$

inconnu : $E^0(Fe^{3+}/Fe)$?

$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$ $E^0 = 0.77V \rightarrow \Delta G_r^\circ = -74\ kJ/mol$

$+ Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$ $E^0 = -0.44V \rightarrow \Delta G_r^\circ = +85\ kJ/mol$

$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$ $E^0 = \cancel{+0.33V} \rightarrow \Delta G_r^\circ = -74+85 = +11\ kJ/mol$

$$E^0(Fe^{3+}/Fe) = -\frac{\Delta G_r^\circ}{3F} = -\frac{11.\ kJ/mol}{3F} = \boxed{-0.04V}$$

Fém. de cette pile

$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$ $E^0(Fe^{3+}/Fe) = -0.04V$

$-Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$ $E^0(Al^{3+}/Al) = -1.66V$

$$\Delta E^0 = E^0(Fe^{3+}/Fe) - E^0(Al^{3+}/Al) = +1.62\ V$$

$$\Delta G_r^\circ = -\{+1.62V\} \cdot 3F = -469\ kJ/mol$$

=> vidéo sur slide

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 !

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