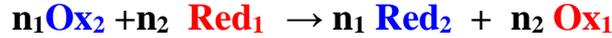


## Application de la relation $\Delta_r G^\circ = -n F e^\circ$ au calcul de constante de réaction.

• Pour une pile, ou savon établie la relation  $\Delta_r G = -n F e$  où  $\Delta_r G$  est l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement,  $n$  le nombre total d'électrons échangés et  $e$  la force électromotrice. Lorsque toutes les espèces sont dans leur état standard, cette relation peut se réécrire  $\Delta_r G^\circ = -n F e^\circ$

• Par ailleurs  $e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$

Et si la réaction de fonctionnement s'écrit



$$e = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1)$$

$$e^\circ = E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1)$$

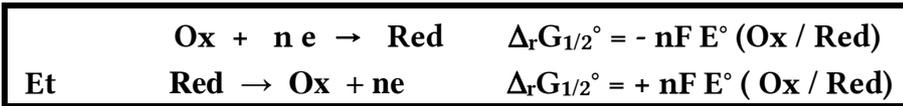
$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ = -n_1 n_2 F (E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2) - E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1))$$

$$\text{Ce qui peut se réécrire : } \Delta_r G^\circ = -n_1 [n_2 F (E^\circ(\text{Ox}_2 / \text{Red}_2))] + n_2 [n_1 F E^\circ(\text{Ox}_1 / \text{Red}_1)]$$

Ce qui revient formellement à décomposer  $\Delta_r G^\circ$  selon

$$\Delta_r G^\circ = n_1 \Delta_r G_{(1/2)2}^\circ - n_2 \Delta_r G_{(1/2)1}^\circ$$

Où  $\Delta_r G_{1/2}^\circ$  est une grandeur thermodynamique caractéristique d'une 1/2 pile ou compartiment, c'est-à-dire caractéristique d'un couple redox. Cette grandeur peut être décrite comme l'enthalpie libre de réaction d'une demi réaction électronique; elle s'exprime selon  $\Delta_r G_{1/2}^\circ = -n F E^\circ$  si la demi réaction est écrite dans le sens de la réduction :



**Attention au signe selon le sens d'écriture**

Ensuite les  $\Delta_r G_{1/2}^\circ$  sont traitées et utilisées comme les enthalpies libres standard de réaction et en particulier elles suivent la règle de Hess.

### Exemples d'application

#### 1) Expression de la constante d'équilibre d'une réaction redox

On utilise sa décomposition à partir des 2 demi réactions électroniques :



$$(3) = n_2 (1) + n_1 (2) \quad \text{d'où} \quad \Delta_r G^\circ(3) = n_2 \Delta_r G^\circ(1) + n_1 \Delta_r G^\circ(2)$$

$$\text{Soit } -RT \ln K^\circ = +n_2 n_1 F E_1^\circ - n_1 n_2 F E_2^\circ \quad \dots \text{ on retrouve } RT \ln K^\circ = n_1 n_2 F (E_2^\circ - E_1^\circ)$$

#### 2) Expression du potentiel redox du couple AgCl/ Ag en fonction du $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$

Il suffit de décomposer la demi réaction de AgCl / Ag en utilisant celle de Ag<sup>+</sup> / Ag



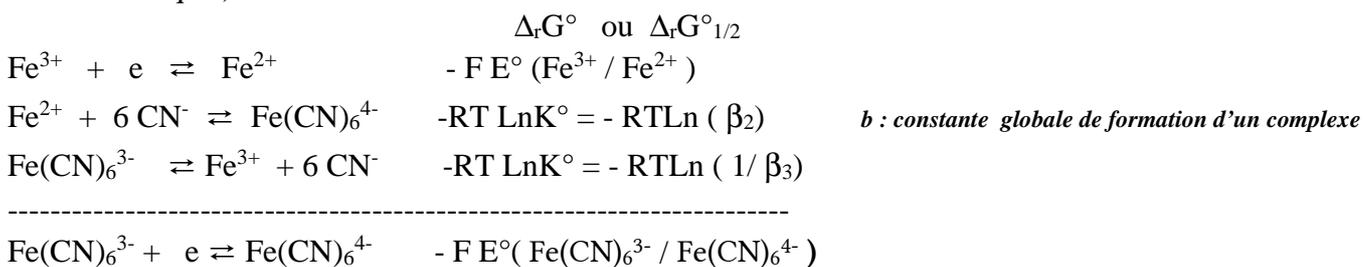
$$\Delta_r G^\circ(3) = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2) \quad : \quad -F E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}) = -F E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - RT \ln K_s$$

$$E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + (RT/F) \ln K_s$$

$$\text{Ou à } 25^\circ\text{C} \quad \boxed{E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \text{ pK}_s} \quad \text{pK}_s = -\log(K_s)$$

### 3) Expression du potentiel redox du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en fonction du $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$

Même démarche, on écrit pour chaque réaction son  $\Delta_r G^\circ$  (si réaction chimique) ou  $\Delta_r G^\circ_{1/2}$  (si réaction électrochimique)



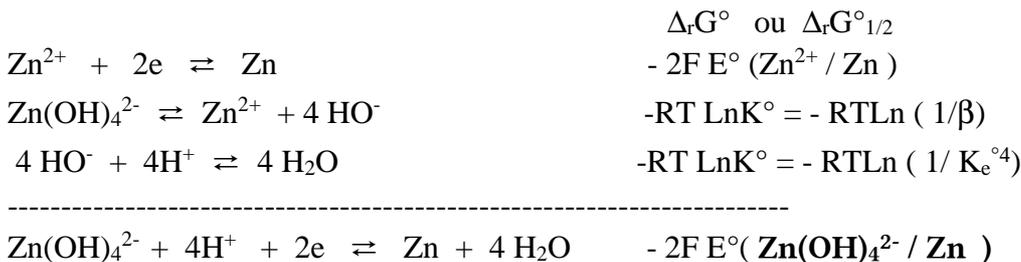
D'où  $- F E^\circ (\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = - F E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - RT \text{Ln} (\beta_2) + RT \text{Ln} (\beta_3)$

A 25°C :  $E^\circ (\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log (\beta_2) - 0,06 \log (\beta_3)$

Cette méthode permet d'éviter l'écriture lourde des relations de Nernst associées à l'unicité du potentiel.

### 4) Expression du potentiel redox du couple $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}$ en fonction du $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$ , connaissant la constante globale de formation $\beta$ de l'ion complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

**Attention : les  $E^\circ$  sont définis à  $\text{pH} = 0$  ; les semi réactions doivent être écrites avec  $\text{H}^+$**



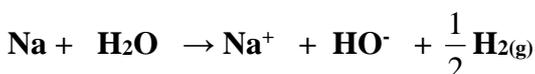
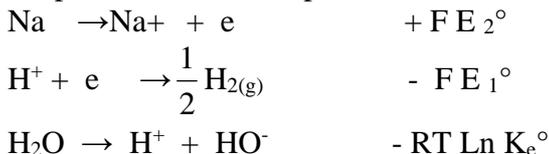
D'où  $- 2 F E^\circ (\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}) = - 2 F E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + RT \text{Ln} (\beta) + 4 RT \text{Ln} (K_e^\circ)$

A 25°C :  $E^\circ (\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}) = E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) - 0,03 \log (\beta) + 0,12 \text{pK}_e$   $\text{pK}_e = -\log K_e^\circ = 14$

### 5) Constante d'équilibre de la réaction du sodium sur l'eau, elle s'accompagne de dégagement de $\text{H}_2$ et de formation de $\text{HO}^-$

le sodium est oxydé par l'eau selon  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^- + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$

On procède à la décomposition :



D'où  $- RT \text{Ln} K^\circ = F E_2^\circ - 6 F E_1^\circ - RT \text{Ln} K_e^\circ$  d'où A 25°C :  $\log K^\circ = \frac{1}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) + \log K_e^\circ$

Application numérique :  $\log K^\circ = 2,7/0,06 - 14 = 31$

$K^\circ = 10^{31}$  : réaction quantitative .

6. L'or est présent dans certaines roches où il est intimement dispersé parmi d'autres métaux à des teneurs très variables. L'or est d'abord extrait de la roche broyée à l'aide d'une solution aqueuse de cyanure de sodium oxygénée par un courant d'air. Il est finalement régénéré au cours de la transformation décrite par l'équation bilan :



Quelle est la nature de la transformation subie par les espèces à base d'or et de zinc ?

Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction entre autres des constantes globales  $\beta_{\text{Au}}$  et  $\beta_{\text{Zn}}$  de formation respectives des ions complexes  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  et de grandeurs thermodynamiques que vous jugerez utiles.

**① S'appropriier – Analyser :**

▪ Dans l'ion complexe  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , le degré d'oxydation de l'or est le même que dans le cation dont issu le complexe :  $\text{Au}^+$ .

Au cours de la réaction, l'or passe du degré d'oxydation +I à 0 : **l'or est réduit**

▪ Dans l'ion complexe  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , le degré d'oxydation du zinc est le même que dans le cation dont issu le complexe :  $\text{Zn}^{2+}$ .

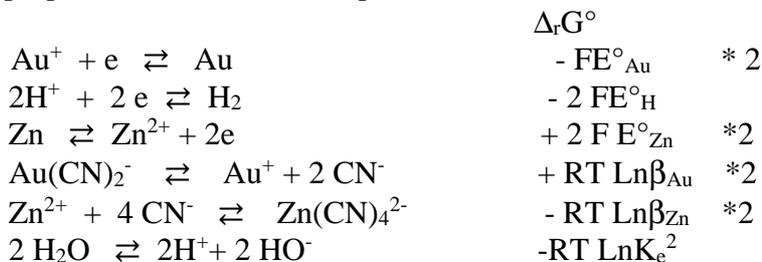
Au cours de la réaction, le zinc passe du degré d'oxydation 0 à +II : **le zinc est oxydé**

▪ La formation de  $\text{H}_2$  ne peut s'interpréter que par la réduction de l'eau.

▪ Le seul réducteur introduit est le zinc, l'eau est réduite en  $\text{H}_2$  par le zinc et de même  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  est réduit par le zinc

**② Réaliser :** on décompose la réaction proposée en utilisant les réactions d'oxydo réduction envisagées ci-dessus, elles mêmes décomposables à partir des demi réactions électrochimiques

La contrainte d'utiliser les constantes globales de formation des complexes suppose de revenir aux réactions impliquant les cations métalliques.



Soit :  $- RT \text{Ln} K^\circ = - 2 F E^\circ_{\text{Au}} - 2 F E^\circ_{\text{H}} + 4 F E^\circ_{\text{Zn}} + 2 RT \text{Ln} \beta_{\text{Au}} - 2 RT \text{Ln} \beta_{\text{Zn}} - RT \text{Ln} K_e^2$

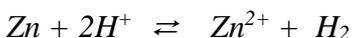
A 25°C :

$0,06 \log K^\circ = 2 E^\circ_{\text{Au}} + 2 E^\circ_{\text{H}} - 4 E^\circ_{\text{Zn}} - 0,12 \log \beta_{\text{Au}} + 0,12 \log \beta_{\text{Zn}} + 0,12 \log K_e^2$

On peut aussi décomposer selon :



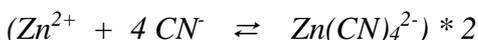
$K_{1\text{redox}}$



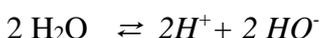
$K_{2\text{redox}}$



$1 / \beta_{\text{Au}}^2$



$\beta_{\text{Zn}}^2$



$K_e^2$

$$K^\circ = \frac{K_{1\text{redox}} K_{2\text{redox}} \beta_{\text{Zn}}^2 K_e^2}{\beta_{\text{Au}}^2}$$

Avec

$K_{1\text{redox}}$  telle que  $0,06 \log K_{1\text{redox}} = 2 (E^\circ_{\text{Au}} - E^\circ_{\text{Zn}})$

$K_{2\text{redox}}$  telle que  $0,06 \log K_{2\text{redox}} = 2 (E^\circ_{\text{H}/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}})$