

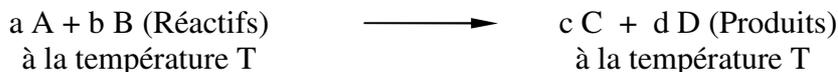
Chapitre I

POTENTIEL D'ELECTRODE

L'électrochimie fait partie de notre quotidien : les accumulateurs de nos appareils portables et des véhicules ; l'aluminium et l'eau de javel par exemple sont issus de procédés électrochimiques ; la dorure ; les capteurs comme l'électrode pH pour la mesure du pH de la piscine ; ... L'électrochimie a plus de deux siècles (Galvani 1780), elle concerne les transformations énergie électrique \Leftrightarrow chimie. Elle implique des transferts d'électrons aux électrodes, le transport des composés au sein de la cellule vers les électrodes et le transport des charges dans l'électrolyte pour assurer le courant ionique.

1 - RAPPELS DE THERMOCHIMIE

Une **réaction chimique** est une transformation de composés chimiques (**réactifs**) en d'autres composés (**produits**). L'écriture d'une réaction chimique n'est que le bilan de cette réaction, comme :



La **conservation de la matière** (Lavoisier) permet de faire un bilan matière sur chaque élément dans les deux membres de l'équation et par conséquent de déterminer les coefficients stœchiométriques a, b, c et d.

1.1 - Définitions

Les enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ sont obtenues selon le schéma :



l'enthalpie standard de formation du composé en solution est alors la somme de celle de formation du composé pur $\Delta_f H^\circ_{(A)}$ et de celle de solvation $\Delta_d H^\circ_{(A)}$:

$$\Delta_f H^\circ_{(A, \text{solution})} = \Delta_f H^\circ_{(A)} + \Delta_d H^\circ_{(A)}$$

On les trouve dans les tables reportées dans **l'état standard et par mole** (on note un état standard par $^\circ$) à la température T, en général 298 K :

- pour les gaz sous la pression de 1 bar (les gaz sont considérés comme parfaits)

- pour les solutions à des concentrations de 1 mol.L⁻¹ (standard pris dans ce livre).

Note : en ce qui concerne les espèces ioniques, les enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ sont données à la concentration de 1 mol.L⁻¹ et par rapport à l'ion H⁺ dont les grandeurs thermodynamiques standards sont égales à 0 par référence.

Dans ces tables, on trouve également les entropies standards $\Delta_f S^\circ$ et les enthalpies libres standards $\Delta_f G^\circ$ de formation qui permettent alors de calculer l'énergétique de toute réaction ($\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ$). Par exemple, pour la réaction ci-dessus, l'enthalpie libre standard de la réaction est :

$$\Delta_r G^\circ = c \Delta_f G^\circ_{(C)} + d \Delta_f G^\circ_{(D)} - b \Delta_f G^\circ_{(B)} - a \Delta_f G^\circ_{(A)}$$

1.2 - Potentiel chimique

Le **potentiel chimique** d'une espèce i est défini par les relations suivantes (obtenues à partir des différentielles dU, dH, dF et dG) et exprimé en J.mol⁻¹ :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique d'une espèce se met sous la forme :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln A$$

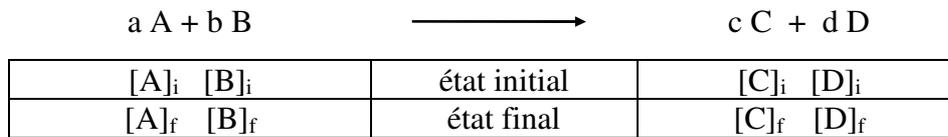
où A est l'activité de l'espèce, μ° est le potentiel chimique d'une mole de l'espèce à l'état standard (température T /K) et R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹, constante des gaz parfaits. Un composé solide (précipité) présente un potentiel chimique constant $\mu = \mu^\circ$ (son activité est égale à 1). Le potentiel chimique d'un gaz parfait suit la loi : $\mu = \mu^\circ + RT \ln P/P^\circ$ (P° pression standard, 1 bar) ; pour les gaz réels, on utilise la fugacité f. Pour les solutions, l'activité d'une espèce est reliée à la concentration par le coefficient d'activité γ : $A = \gamma [i] / [i]^\circ$ ($[i]^\circ$ concentration standard, 1 mol.L⁻¹).

Pour les solutions idéales (à dilution infinie), le coefficient d'activité tend vers 1 et l'activité est assimilable à la concentration. Le potentiel chimique du soluté (i) devient :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln [i]$$

Pour les solutions diluées, nous utiliserons cette expression sauf exceptions.

Considérons la réaction chimique en solution avec les conditions suivantes :



Le sens initial de la réaction est donné par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ dans les conditions initiales :

$$\Delta_r G = c \mu_{(C)} + d \mu_{(D)} - b \mu_{(B)} - a \mu_{(A)} = c (\mu_{(C)}^\circ + RT \ln[C]_i) + d (\mu_{(D)}^\circ + RT \ln[D]_i) - b (\mu_{(B)}^\circ + RT \ln[B]_i) - a (\mu_{(A)}^\circ + RT \ln[A]_i) = [c \mu_{(C)}^\circ + d \mu_{(D)}^\circ - b \mu_{(B)}^\circ - a \mu_{(A)}^\circ] + RT \ln \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

où $\Delta_r G^\circ$ est la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$c \mu_{(C)}^\circ + d \mu_{(D)}^\circ - b \mu_{(B)}^\circ - a \mu_{(A)}^\circ = c \Delta_f G_{(C)}^\circ + d \Delta_f G_{(D)}^\circ - b \Delta_f G_{(B)}^\circ - a \Delta_f G_{(A)}^\circ$$

A partir de la relation de $\Delta_r G$, on peut prévoir le sens d'une réaction :

- si $\Delta_r G < 0$, la réaction va vers la droite,
- si $\Delta_r G > 0$, la réaction va vers la gauche.
- si $\Delta_r G = 0$, la réaction est finie (équilibre).

Au cours de la réaction, $\Delta_r G$ augmente et tend vers 0. Si $\Delta_r G$ devenait > 0 , la réaction irait dans le sens inverse, vers la gauche. L'état final de la réaction est alors caractérisé par :

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b} = \Delta_r G^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\text{où } K = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b} = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} \text{ est la constante d'équilibre}$$

1.3 - Potentiel électrochimique

En électrochimie, on utilise le potentiel électrochimique des espèces (Guggenheim, 1929) qui est une extension du potentiel chimique μ . Il introduit dans le bilan énergétique d'une espèce le terme d'énergie électrostatique :

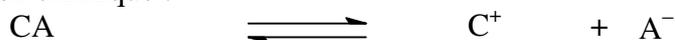
$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \Phi_{\text{milieu}}$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i et $z_i \cdot F \cdot \Phi_{\text{milieu}}$ représente le travail électrique ($W = Q \cdot V$) qu'il faut exercer pour amener de l'infini (potentiel zéro) au potentiel du milieu Φ_{milieu} une mole de l'espèce i de charge z_i ($F =$ charge d'une mole d'électrons $= 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2- COEFFICIENTS D'ACTIVITE

L'activité d'une espèce ionique est sensible à la composition ionique. En effet, un cation n'aura pas la même activité s'il est entouré par des molécules de solvant ou par des anions (interaction électrostatique). Ainsi, la solubilité d'un sel CA est plus grande en présence d'ions indifférents que dans l'eau pure. Chaque ion est protégé par des ions indifférents de signe contraire, ce qui limite la formation du composé insoluble CA : c'est un effet d'écran. En revanche, une molécule neutre doit être peu sensible à la composition ionique de la solution. Pour chaque espèce, l'activité est reliée à la concentration par le coefficient γ d'activité : $A_i = \gamma_i \cdot [i] / 1 = \gamma_i \cdot [i]$

Ainsi, pour une réaction chimique :



l'équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique :

$$K_{\text{thermo}} = \frac{A_{\text{C}^+} \cdot A_{\text{A}^-}}{A_{\text{CA}}} = \frac{\gamma_{\text{C}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{CA}}} \frac{[\text{C}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{CA}]} = \frac{\gamma_{\text{C}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{CA}}} K_{\text{C}}$$

Le pK_A de l'acide acétique est de 4,75 dans l'eau pure (à dilution infinie) et de 4,4 dans une solution aqueuse KCl 0,5 mol.L⁻¹.

Si le coefficient γ_{CA} de l'espèce moléculaire CA est voisin de 1, il n'en est rien pour les coefficients d'activité des ions. Debye et Hückel (1923) ont proposé un modèle électrostatique qui permet de calculer les coefficients d'activité des ions à partir de la force ionique I.

La **force ionique** est une grandeur qui tient compte de toutes les espèces ioniques i de charge z_i et de concentration $[i]$:

$$I = 0,5 \sum_{\text{ions}} z_i^2 \cdot [i]$$

Suivant les valeurs de la force ionique, il est possible de calculer d'une manière approchée les coefficients d'activité des ions :

Pour $I < 0,001$ $\log \gamma_i = -0,51 z_i^2 \cdot \sqrt{I}$

Pour $0,001 < I < 0,1$ $\log \gamma_i = -0,51 \frac{z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}}$ où B dépend du solvant (eau à 25°C, $B = 0,33 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$) et a_i dépend de l'ion (rayon effectif /m). Cette expression est souvent

$$\text{simplifiée à : } -0,5 \frac{z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\text{Pour } 0,1 < I < 0,5 \quad \log \gamma_i = -0,5 \left(\frac{z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + A.I \right) \approx -0,5 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3.I \right)$$

où A dépend de l'ion.

On trouve encore d'autres expressions qui essaient de minimiser les écarts entre calcul et mesure expérimentale. Quoi qu'il en soit, la différence entre l'activité et la concentration d'une espèce augmente avec la charge de l'espèce et la force ionique :

Coefficients d'activité en fonction de la force ionique					
Force ionique / mol.L ⁻¹	H ⁺	Na ⁺	HO ⁻ , F ⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺
0,001	0,967	0,964	0,964	0,87	0,74
0,01	0,914	0,902	0,900	0,68	0,44
0,1	0,83	0,78	0,76	0,40	0,18

Pour la réaction de dissociation ci-dessus, la constante utilisée avec les concentrations est $K_C = K_{\text{thermo}} \frac{\gamma_{CA}}{\gamma_{C^+} \cdot \gamma_{A^-}}$. Lors de l'utilisation de l'équation de

Nernst avec les concentrations des espèces, le potentiel standard devient $E^\circ = E^\circ_{\text{thermo}} + \frac{2,3.RT}{n.F} \log \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$ (cf. ch II).

3 - REACTIONS REDOX

Comme pour les réactions acide-base, cette réaction fait intervenir la notion de couple redox. Le terme d'oxydo-réduction a alors été étendu à toutes les réactions faisant intervenir des couples redox, c'est-à-dire des réactions qui impliquent des transferts d'électrons d'une espèce à une autre.

Un **couple redox** est défini par sa demi-réaction (demi-équation) :

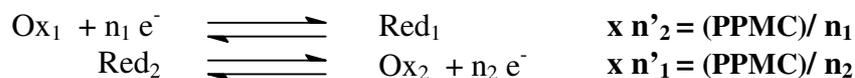


Un **oxydant** est une espèce qui accepte des électrons. Les éléments les plus électronégatifs sont les plus oxydants comme F₂ (groupe 17 du tableau périodique, F₂ + 2 e⁻ ⇌ 2 F⁻).

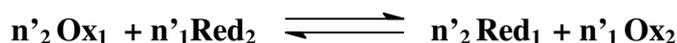
Un **réducteur** est une espèce qui perd des électrons. Les éléments les plus électropositifs sont les plus réducteurs comme Na (groupe 1 du tableau périodique, $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}^-$).

Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse. Pour qu'un oxydant prenne des électrons, il faut qu'il y ait un réducteur capable de lui donner les électrons nécessaires. Il y a alors **réaction d'oxydo-réduction (ou réaction redox)**.

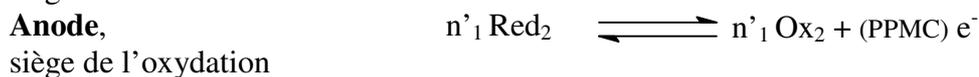
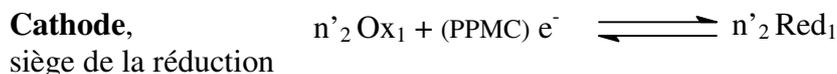
Elle met en jeu deux couples redox que l'on équilibre à partir du (PPMC), nombre d'électrons échangés (PPMC = plus petit multiple commun entre n_1 et n_2) :



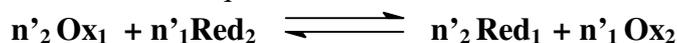
pour donner la réaction redox :



On peut aussi échanger des électrons à une électrode. Cela nécessite une cellule à deux électrodes, une anode et une cathode, sur lesquelles il est échangé le même nombre d'électrons. A chaque électrode, on produit une **réaction électrochimique** :



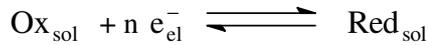
Dans un électrolyseur, on fournit de l'énergie électrique pour produire des réactions électrochimiques alors que dans une pile, les réactions électrochimiques libèrent de l'énergie électrique. Le bilan est la réaction redox, équivalente à la réaction chimique :



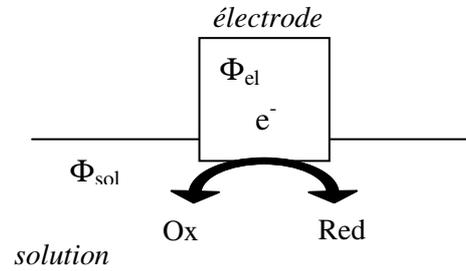
4 - POTENTIEL D'ELECTRODE

La force des couples redox doit être mesurée pour prévoir le sens des réactions redox et établir une échelle comme pour les réactions acide-base. Soit une électrode, conducteur électronique qui ne réagit pas avec la solution (inattaquable comme le platine), en équilibre avec la solution dans laquelle il y

a un couple redox :



Les conditions d'équilibre (P, T cst) impliquent $\Delta G = 0$. C'est un équilibre à une interface entre le potentiel de l'électrode (niveau électronique de Fermi, Φ_{el}) et le potentiel de la solution Φ_{sol} .



A l'équilibre :

$$\Delta G = \tilde{\mu}_{\text{Red}} - n\tilde{\mu}_{e^-} - \tilde{\mu}_{\text{Ox}} = \mu_{\text{Red}} + z_{\text{Red}} F\Phi_{\text{sol}} - n\mu_{e^-} - n(-1) F\Phi_{\text{el}} - \mu_{\text{Ox}} - z_{\text{Ox}} F\Phi_{\text{sol}} = 0$$

Sachant que l'échange d'électrons s'accompagne d'un changement de charge du couple redox Ox/Red, on a : $z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}} = n$; d'où

$$\mu_{\text{Red}} - n\mu_{e^-} - \mu_{\text{Ox}} - nF[\Phi_{\text{sol}} - \Phi_{\text{el}}] = 0$$

Il existe donc à l'interface électrode/solution une différence de potentiel $\Delta\Phi$:

$$\Delta\Phi = (\Phi_{\text{el}} - \Phi_{\text{sol}}) \text{ avec } nF\Delta\Phi = \mu_{\text{Ox}} + n\mu_{e^-} - \mu_{\text{Red}}$$

Sachant que $\mu_{\text{Ox}} = \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + RT \ln[\text{Ox}]$, $\mu_{\text{Red}} = \mu_{\text{Red}}^{\circ} + RT \ln[\text{Red}]$ et $\mu_{e^-} = \mu_{e^-}^{\circ}$ dans le métal, on obtient :

$$nF\Delta\Phi = \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + n\mu_{e^-}^{\circ} - \mu_{\text{Red}}^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = nF\Delta\Phi^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

On retrouve à une constante près la célèbre équation de Nernst (1889) :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^{\circ} + \frac{2,3.RT}{n.F} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

A 298 K, $\frac{2,3.RT}{F} = 0,059 \text{ V}$ et E° est le potentiel normal ou standard (dans les conditions standards, $[i] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $P_i = 1 \text{ bar}$) ; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; T / K ; $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Le problème majeur est l'impossibilité de mesurer cette différence de potentiel absolu $\Delta\Phi$. La mesure nécessite deux électrodes et le choix d'une chaîne électrochimique.

EXERCICES

I.1

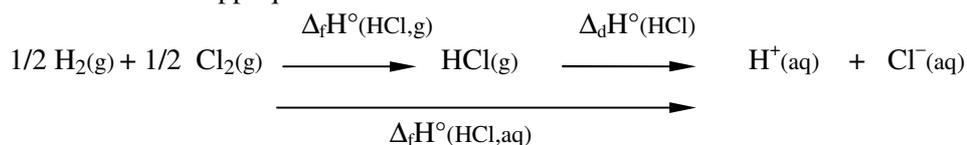
A 298 K, calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, et $\text{F}^-(\text{aq})$ dans l'eau.

Données : enthalpies standards / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

	HCl(g)	NaCl(s)	NaF(s)
formation, $\Delta_f H^\circ$	- 92,30	- 411,06	- 569,02
dissolution, $\Delta_d H^\circ$	- 74,84	3,86	0,91

Solution :

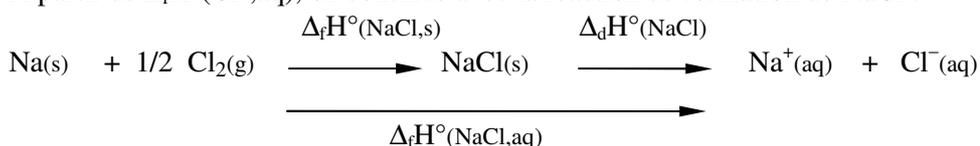
Les enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ des ions sont données à la concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et par rapport à l'ion H^+ dont les grandeurs thermodynamiques standards sont nulles (par référence, $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$). On commence par la réaction de formation de HCl et on lui applique la loi de Hess :



$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, \text{g}) + \Delta_d H^\circ(\text{HCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

$$\text{D'où, } \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = - 92,30 - 74,84 = - 167,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

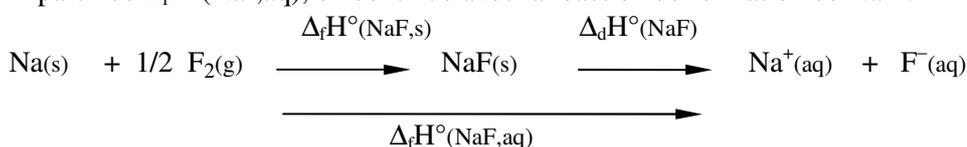
A partir de $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$, on continue avec la réaction de formation de NaCl :



$$\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, \text{s}) + \Delta_d H^\circ(\text{NaCl}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

$$\text{D'où, } \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, \text{s}) + \Delta_d H^\circ(\text{NaCl}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = - 240,06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A partir de $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq})$, on continue avec la réaction de formation de NaF :



$$\Delta_f H^\circ(\text{NaF}, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{NaF}, \text{s}) + \Delta_d H^\circ(\text{NaF}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{F}^-, \text{aq})$$

$$\text{D'où, } \Delta_f H^\circ(\text{F}^-, \text{aq}) = \Delta_f H^\circ(\text{NaF}, \text{s}) + \Delta_d H^\circ(\text{NaF}) - \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) = - 328,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$