

# Chapitre III : Thermodynamique des réactions électrochimiques

## 1. Système électrochimique

Dans ce système intervient le champ électrique créée par des différences de potentiel entre les phases des systèmes (exemple entre l'électrode et l'électrolyte).

## 2. Enthalpie libre d'une réaction

Pour une transformation réversible d'un système fermé mettant en jeu que des forces de pression, l'enthalpie libre  $dG$  s'écrit :

$$dG = dH - d(TS) = -SdT + VdP$$

Est défini comme étant le potentiel chimique noté  $\mu$ :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$\mu$  est une grandeur énergétique, représente l'enthalpie libre d'un système ouvert à P et T constante.

La forme différentielle de l'enthalpie libre d'un système ouvert est donc :

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

## 3. Potentiel chimique standard d'un constituant gazeux

À T et P constante l'enthalpie libre d'un système ouvert s'écrit :

$$dG = \mu dn$$

Par intégration on trouve

$$G = \mu n$$

Pour  $n = 1$  on définit l'enthalpie libre molaire

$$\bar{G} = \mu$$

À T constante l'enthalpie libre d'un système fermé s'écrit

$$dG = VdP$$

Par intégration on trouve, et en considérant un gaz parfait :

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P}{P_0}$$

Pour  $n = 1$  on obtient :

$$\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Ou encore, pour une pression initiale = 1 atm,

$$\mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln P$$

↑

Potentiel chimique standards à  $T = 0^\circ\text{C}$  et à  $P = 1 \text{ atm}$

Potentiel chimique standard d'un constituant dans une solution liquide :

$$\mu(T, C) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{C}{C_0}$$

Pour une concentration initiale = 1 mol/L :

$$\mu(T, C) = \mu^0(T) + RT \ln C$$

Potentiel chimique d'un ion dans une solution aqueuse :

$$\mu_{M^+}(T, C) = \mu_{M^+}^0(T) + RT \ln \frac{C_{M^+}}{C_0}$$

Par convention le potentiel chimique standards de l'ion hydronium est égale à zéro quelque soit la température

$$\mu^0(H^+) = 0$$

Pour les restes des ions, le potentiel chimique est calculé par rapport au potentiel chimique de l'ion d'hydrogène.

#### 4. Notion d'électrode

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes.

Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique (métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur) au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface. D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface : phase gazeuse ou composé peu soluble.

##### 4.1. Tension d'électrode

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue de l'électrode.

$$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s$$

Cette ddp est localisée à l'interface électrode/solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence : quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.

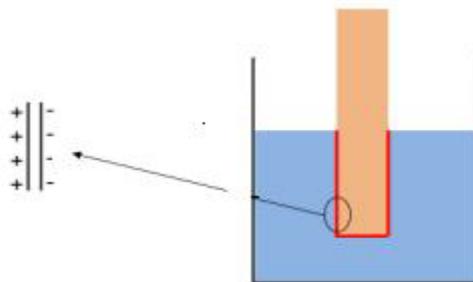


Figure 1: Interface métal-solution

##### 4.2. Notion de la double couche électrochimique

Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal (M) de valence (n) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme de  $M^{n+}$ , les  $e^-$  restent à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que l'interface MS est polarisée c'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

La répartition des charges au niveau de l'interface MS est connue sous le nom de la double couche électrochimique (DCE), elle est similaire à un condensateur électrique. La charge

surfactive du métal est compensée par des ions présents en solution afin de conserver l'électroneutralité du système :

$$\Phi_m - \Phi_s = 0$$

Il est à noter que la répartition des charges est la conséquence de la différence de potentiel ( $\Phi_m - \Phi_s$ ) qui correspond à la différence entre les potentiels internes des phases métal/solution.

#### **4.3. Modélisation de la double couche électrochimique :**

Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, c'est-à-dire la répartition des charges de part et d'autre de l'interface en fonction de la ddp ( $\Phi_M - \Phi_S$ ), différents modèles ont été proposés :

##### **4.3.1 Modèle de Helmholtz**

Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal à une distance (LH) de l'interface. La largeur de cette zone LH peut être de l'ordre de 1 nm. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan.

La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension inter-faciale dans l'expression de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ).

##### **4.3.2 Modèle de Gouy-Chapman**

La capacité de la double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte. En effet, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan. Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée *double couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman*. La largeur de cette zone LGC peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

##### **4.3.3 Modèle de Stern**

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution.

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes :  $\Delta \phi_H$  dû à la couche de Helmholtz et  $\Delta \phi_{G/C}$  dû à l'effet d'une couche diffuse :  $\Delta \phi_{m/s} = \Delta \phi_H - \Delta \phi_{G/C}$   
 Potentiel d'équilibre d'une électrode :

Le potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$ ) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversibles ( $E_{rev}$ ), il présente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution ( $\phi_M - \phi_S$ ). Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car en réalité, on ne mesure qu'une d.d.p. entre deux électrodes formant une pile électrochimique. Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être calculé par l'équation de Nernst basée sur la thermodynamique électrochimique des réactions de corrosion.

#### 4.4. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst

Cette équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température.

Soit l'équilibre redox suivant :  $a \text{ Ox} + n e \rightleftharpoons b \text{ Red}$

Lorsque cette réaction s'effectue spontanément son enthalpie libre diminue :  $\Delta G_r < 0$

Pour un équilibre chimique on a :  $\Delta G_r = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln K = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}^b}{a_{ox}^a}$

Tout en considérant que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]^b}{[ox]^a} \dots \dots \dots (1)$$

Pour un équilibre électrochimique on a :  $\Delta G_r = -nFE \dots \dots \dots (2)$

$$\Delta G_r^0 = -nFE^0 \dots \dots \dots (3)$$

La combinaison entre les équations (1), (2) et (3) donne :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]^b}{[ox]^a}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[red]^b}{[ox]^a}$$

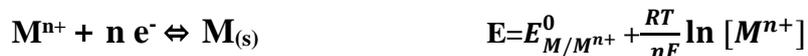
#### 4.5. Différents types d'électrodes

On appelle électrode tout métal plongé dans une solution. Chaque demi-pile, ou électrode, met en jeu un couple redox particulière. Selon la nature de ce couple redox, nous aurons affaire à différents types d'électrodes.

### a/ Electrode de première espèce $M_{(s)} / M^{n+}$

Il s'agit d'un métal solide  $M_{(s)}$  plongeant dans une solution électrolyte contenant des cations  $M^{n+}$ , l'anion n'intervenant pas.

Le potentiel d'électrode d'une électrode de première espèce est donné directement par la formule de Nernst du couple  $M_{(s)} / M^{n+}$  :



$$E = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]$$

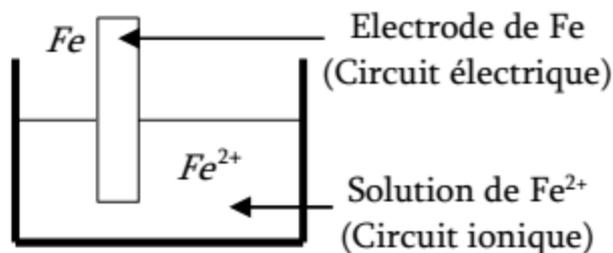
Ce potentiel est fonction de la concentration  $c$  de la solution. Nous noterons donc la demi- pile correspondante sous la forme :  $M_{(s)} / M^{n+}$

Exemple :

Une électrode de 1<sup>ère</sup> espèce  $Fe^{2+} / Fe$

#### Electrode de 1<sup>ère</sup> espèce de Fer

$$= \frac{1}{2} \text{ Pile } Fe^{2+} / Fe$$

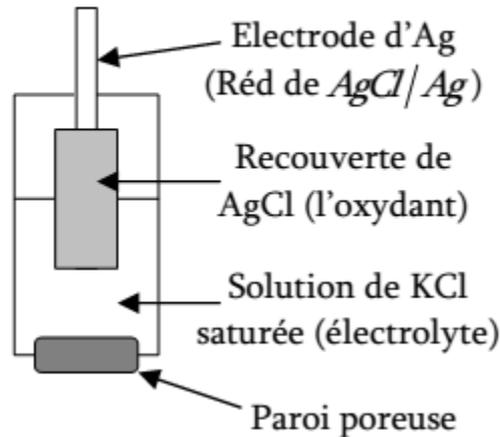


### b/ Electrode de seconde espèce

Il s'agit d'un métal mis en contact avec un sel solide du même métal par l'intermédiaire d'une solution électrolyte contenant un sel à anion commun.

Exemple : Une électrode en argent ( $Ag$ ), en contact avec du chlorure d'argent ( $AgCl$ ), plongeant dans une solution de chlorure de potassium ( $KCl$ ).

## Electrode de 2<sup>nde</sup> espèce à l'Ag



Le couple rédox est  $Ag^+ / Ag$ , la concentration en ions  $Ag^+$  étant déterminée par la présence du précipité. Notant  $K_s$  le produit de solubilité de  $AgCl(s)$ , nous avons alors :



$$K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

$$E = E_{Ag/Ag^+}^0 + 0,06 \log \left[ \frac{K_s}{[Cl^-]} \right] = E_{Ag/Ag^+}^0 + 0,06 \log [K_s] - 0,06 \log [Cl^-]$$

Le potentiel d'une telle électrode ne dépend que de la température et de la concentration en anion  $Cl^-$ . Cette électrode, nommée par simplification électrode au chlorure d'argent, sera notée :  $Ag / AgCl(s) / Cl^-$

### c. Electrode de troisième espèce

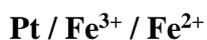
Un métal très peu réducteur, généralement le platine (Pt), plonge dans une solution contenant deux composantes d'un couple rédox. Le potentiel de la solution est alors fixé par le couple rédox.

Exemple : une électrode constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant à la fois des ions  $Fe^{2+}$  et des ions  $Fe^{3+}$ .



$$\text{Le potentiel d'électrode est donné par la formule : } E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Le potentiel d'électrode dépend, en plus de la température, de la nature chimique du métal et des concentrations en ions fer (II) et fer (III). Nous noterons donc cette électrode de la façon suivante :

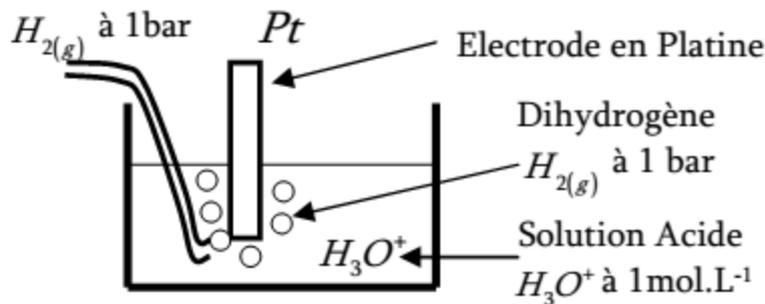


#### d. Electrode Normale (ou Standard) à Hydrogène : (ENH ou ESH)

Une électrode à hydrogène est une électrode de platine faisant intervenir le couple redox  $H^+ / H_{2(g)}$ . L'électrode est constituée d'un fil de platine platiné plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique.

La demi-réaction redox s'écrit :  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

Elle est représentée par diagramme :  $Pt / H_2 / H^+$



Le potentiel de ce type d'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_{H^+/H_2}^0 + 0,06 \log ([H^+]/P_{H_2})$$

Par convention internationale, nous considérons que le potentiel standard ( $E_{H^+/H_2}^0$ ), que l'on appelle *potentiel standard de l'électrode à hydrogène*, est nul à toute température ( $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$  et  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ ).

## 5. Piles électrochimiques

### 5.1. Définition

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme une partie de l'énergie chimique venant d'une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

### 5.2. Description générale d'une pile

Les piles présentent toutes :

- Deux électrodes constituées de matériaux conducteurs.
- Une ou plusieurs solutions électrolytiques (les ions nécessaires au fonctionnement peuvent être présents dans un gel. On ne présentera pas de pile à combustibles).
- Un pont salin ou une paroi poreuse.

Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou d'une simple feuille de papier). Les ions présents dans le pont salin (en général  $K^+$  et  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$ ) n'interviennent pas dans la réaction d'oxydoréduction qui est la source de l'énergie électrique. On dit qu'ils sont

chimiquement inertes. Leur rôle est d'une part de permettre le passage du courant dans la pile et d'autre part d'assurer la neutralité électrique des solutions.

### 5.3. Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell

Observation expérimentale

Réalisons le montage suivant et observons

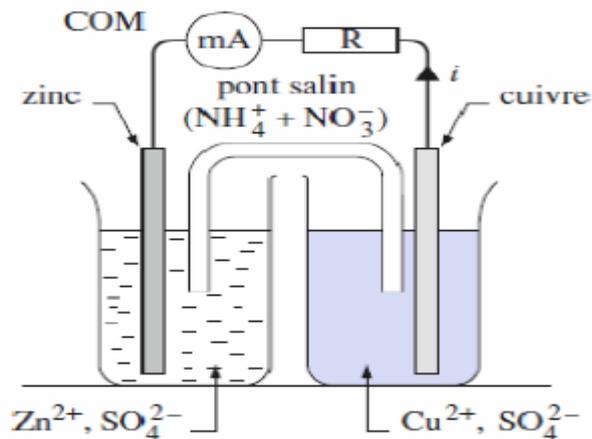


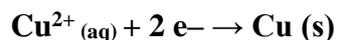
Fig.2. Dispositif d'étude de la pile Daniell

- Lors de la fermeture du circuit nous constatons qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc;
- Au bout d'un temps suffisamment long, nous constatons un dépôt de cuivre sur la plaque de cuivre alors que l'épaisseur de la plaque de zinc a diminué.
- La réaction libérant des électrons que l'on peut envisager au niveau de la plaque de zinc est l'oxydation du zinc métallique selon :



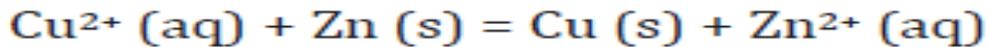
Que deviennent les électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ?

Les électrons, n'existant pas en solution aqueuse et ne pouvant pas s'accumuler dans la plaque, sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en cuivre métallique :



Il y a donc eu transfert d'électrons entre le zinc métallique et les ions cuivre (II) de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

Le bilan de ce transfert peut s'établir en prenant en compte simultanément les réactions d'oxydation et de réduction :



L'évolution spontanée de ce système se fait dans le sens direct de l'équation ci-dessus.

Le dispositif étudié est un générateur électrique appelé pile électrochimique. Cette pile résulte de l'association par un pont salin des deux demi-piles formées à partir des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

La plaque de zinc siège d'une oxydation est appelée anode (-), celle de cuivre où s'effectue une réduction est la cathode (+).

La tension mesurée aux bornes de la pile avec un voltmètre électronique est sa force électromotrice (f.é.m) ; sa valeur et son signe seront retrouvés à l'aide de la relation de Nernst.

#### 5.4. Demi-pile et électrode

Une demi pile est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et un électrolyte en contact avec un conducteur. Le conducteur peut être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré ; les deux espèces constituant le couple rédox peuvent être des solides, des gaz ou des espèces dissoutes dans l'électrolyte.

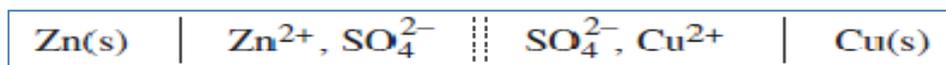
- Une électrode siège d'une oxydation est une anode.
- Une électrode siège d'une réduction est une cathode

#### 5.5. Cellule galvanique, pile

Une cellule galvanique ou cellule électrochimique est l'ensemble constitué par deux demi-cellules reliées par une jonction électrolytique. La jonction électrolytique peut être une paroi poreuse ou un électrolyte fixé dans un gel.

Le terme de pile est généralement réservé à une cellule galvanique fonctionnant en générateur électrique.

La pile Daniell est ainsi schématisée par :



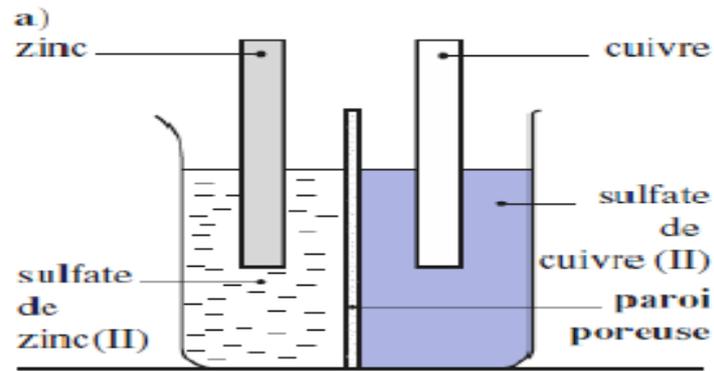


Fig.3. Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec paroi poreuse

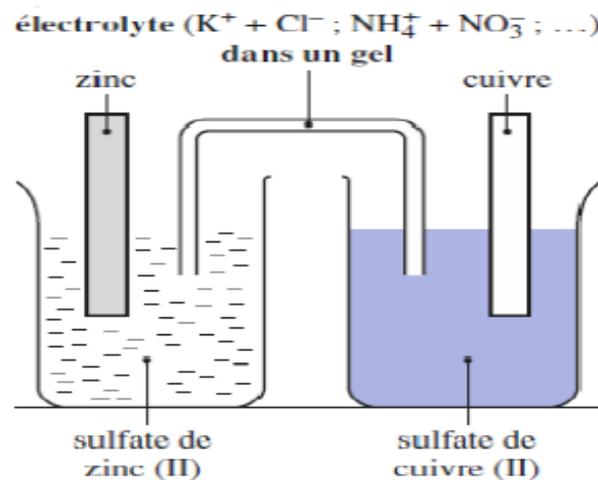


Fig.4. Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec électrolyte dans un gel

Force électromotrice E (f.e.m)

E est appelée force électromotrice (f.e.m) de la pile. Elle se mesure en volt. C'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas. Pour la mesurer il suffit de brancher un voltmètre aux bornes de la pile lorsqu'elle n'est pas reliée à un circuit. E est alors égal à la valeur absolue de la valeur affichée par le voltmètre.

La force électromotrice (fem) d'une pile est donnée par la relation suivante :

$$\text{f.e.m} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0$$