

Chapitre I-2 Thermodynamique électrochimique

Définition

Système électrochimique

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

Avancement d'une réaction

Soit la réaction suivante

$$\sum \nu_i A_i = 0$$

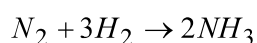
A_i : espèces chimiques prenant part à la réaction, ν_i : coefficients stoechiométriques, positifs pour les produits de réaction (produits obtenus) et négatifs pour les produits réactifs (produits réagissants).

Le nombre de moles n_i de chaque constituant A_i varie au cours du temps

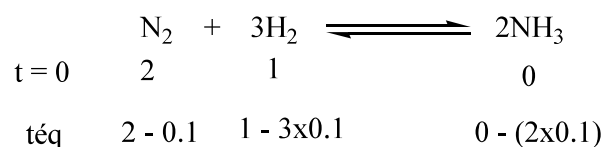
On appelle avancement de la réaction le rapport

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Exemple : soit la réaction



Si on mélange initialement 2 moles d'azote (n_1) et 1 mole d'hydrogène (n_2), au début le nombre de moles de l'ammoniac (n_3) est égale à zéro. Après un temps donné le nombre de moles de chaque constituant varie, il devient par exemple,



$$dn_{N_2} = 2 - 1.9 = 0.1 ; \quad dn_{H_2} = 1 - 0.7 = 0.3 ; \quad dn_{NH_3} = 0 - (-0.2) = 0.2$$

L'avancement de la réaction pour l'exemple précédent est donné par

$$d\xi = \frac{0.1}{1} = \frac{0.3}{3} = \frac{0.2}{2} = 0.1$$

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 :

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

On remarque que G est une fonction de T et P c'est qui permet d'écrire :

$$G = f(T, P)$$

La forme différentielle de G est :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Pour une réaction chimique (système ouvert) on peut écrire :

$$G = f(T, P, n)$$

La forme différentielle de U dans ce cas est :

$$dU = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

Le dernier terme :

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

Est défini comme étant le potentiel chimique noté μ

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

μ 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 :

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

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

Ce qui donne :

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

Ou encore, pour une pression initiale = 1 atm, $\mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln P$

$\mu^0(T)$ est appelée le potentiel chimique standards à T et à P = 1 atm.

Potentiel chimique standard d'un constituant dans une solution liquide

Par analogie on obtient

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

Ou encore, pour une concentration initiale = 1 mol.l⁻¹

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

$\mu^0(T)$ potentiel chimique standards à T et à C₀ = 1 mol.l⁻¹.

Potentiel chimique d'un ion dans une solution aqueuse

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.

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

Exemple : calculer le potentiel chimique de l'ion d'hydrogène dans les solutions suivantes :

- 1- solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la concentration 10⁻⁶ mol.l⁻¹ à 25°C.
- 2- solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la concentration 10⁻² mol.l⁻¹ à 25°C.

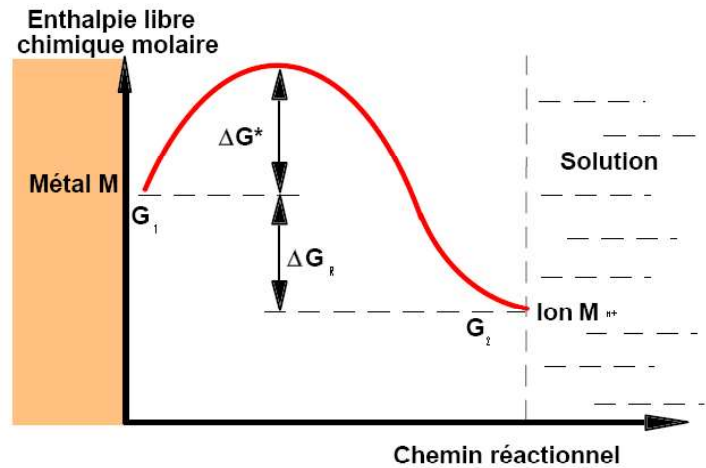
Solution :

$$\mu_{H^+}(T, C) = 0 + RT \ln 10^{-6} = 34.2 \text{ KJ}$$

$$\mu_{H^+}(T, C) = 0 + RT \ln 10^{-2} = 11.4 \text{ KJ}$$

Equilibre d'une électrode (loi de Nernst)

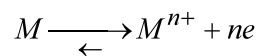
Soit un métal M en contact avec une solution, initialement chaque atome métallique occupe un niveau d'énergie ΔG₁. Dans la solution les atomes se transforment en forme ionique et ils occupent un niveau d'énergie différent ΔG₂.



Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution

Les atomes de métal passent en solution si et seulement s'ils peuvent franchir la barrière d'énergie qui constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et ΔG_1 représente l'énergie d'activation ΔG^* nécessaire au passage du métal en solution.

L'excès des ions M^{n+} au voisinage de l'interface métal-solution ainsi que l'excès des électrons sur la surface de métal inversent le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre que l'on peut représenter par la réaction suivante :



Cet équilibre correspond à un potentiel E représente la différence de potentiel entre le métal et la solution contenant les ions M^{n+} .

E est appelé le potentiel réversible de la réaction d'électrode.

A l'équilibre la variation d'enthalpie libre s'écrit

$$\Delta G = \Delta G_R + \Delta G_e = \Delta G_R + W_e = 0$$

$$|\Delta G_R| = |W_e|$$

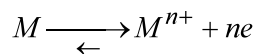
ΔG_R la variation d'enthalpie libre de la réaction (produite par la réaction de dissolution du métal dans la solution), ΔG_e l'énergie électrique nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel E .

L'énergie électrique s'écrit

$$W_e = nFE$$

F : le nombre de Faraday

En appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre à la réaction



$$\Delta G = \Delta G_R = \Delta G^\circ + \Delta n RT \ln a_{M^{n+}}$$

$a_{M^{n+}}$ Activité des ions M^{n+} , Δn variation de nombre de moles $\Delta n = 1$ (on considère que les ions)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{M^{n+}}$$

Replaçant ΔG par nFE et ΔG° par nFE° on obtient

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Cette relation est appelée loi de Nernst d'une réaction d'électrode

E° est le potentiel standard de l'électrode (potentiel du métal en équilibre avec une solution de ces ions de concentration égale à 1 mol/l).

En remplaçant par R et $T = 298^\circ K$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Condition d'équilibre

$E > 0$ réaction spontanée

$E = 0$ réaction à l'équilibre

$E < 0$ réaction non spontanée

Application de la loi de Nernst

- Calcul de constante d'équilibre d'une réaction

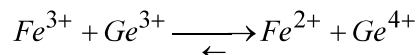
A l'équilibre on a $E = 0$ d'où

$$0 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log K$$

$$K = 10^{\frac{-nE^\circ}{0.059}}$$

Exemple :

Soit l'équilibre redox suivant



A l'équilibre

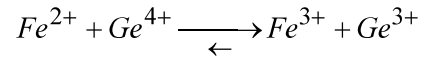
$$E = E_1^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ge^{4+}]}{[Ge^{3+}]}$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = 0.059 \log \frac{[Ge^{4+}][Fe^{2+}]}{[Ge^{3+}][Fe^{3+}]} = 0.059 \log K$$

$$0.77 - 1.44 = 0.059 \log K$$

D'où $K = 4.46 \cdot 10^{-12}$

La réaction sera totale dans le sens contraire au sens d'écriture il vaut mieux écrire

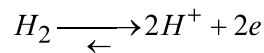


car la réaction sera totale vers la droite

Cette réaction redox est utilisée pour le dosage potentiométrique du Fer II

- Calcul de pH

Pour la réaction d'ion hydrogène



Le potentiel est donné par

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log a_{H^+}^2 = E^\circ + 0.059 \log a_{H^+} \quad E^\circ = 0$$

D'où

$$E = -0.059 pH$$

Prévisions des réactions Redox

Prévisions qualitatives

Soit un mélange de deux formes oxydées Ox_1 et Ox_2 à la même concentration molaire, caractérisés par les potentiels E_{01} et E_{02} . Si on ajoute à ce mélange un réducteur suffisamment fort Red_3 caractérisé par E_{03} , on distingue trois cas

1^{er} cas, $E_{03} \ll E_{02} \ll E_{01}$

Dans ce cas et au début seul l'oxydant le plus fort Ox_1 (E_0 plus élevé) entre en réaction avec Red_3 , et lorsque la quasi-totalité de l'oxydant Ox_1 est transformée en Red_1 , Ox_2 commence à réagir.

2^{ème} cas, $E_{03} \ll E_{02} \approx E_{01}$

Dans ce cas les deux oxydant Ox_1 et Ox_2 réagissent simultanément sur le réducteur Red_3 .

3^{ème} cas, $E_{03} \gg E_{02}$ et E_{01}

Réaction impossible, le réducteur Red_3 ne réagit pas avec les deux oxydants Ox_1 et Ox_2 .