

Fiche 1

Aspects thermodynamiques du transfert d'électron

Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- FOSSET, PC/PC*
- Cours de V. WIECZNY, photocopié et prise de notes
- (Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes (PC*, cahier 2))

Introduction

Pédagogie Il sera très important, pendant les cours ou pendant une leçon, d'insister sur la séparation entre l'étude thermodynamique et l'étude cinétique en électrochimie.

Les pré-requis pour une telle leçon serait :

- thermochimie
- potentiel chimie
- oxydoréduction

Cette fiche permet d'aborder le transfert d'électron par son étude thermodynamique selon deux plans : le plan de la thermodynamique des *réactions d'oxydoréduction* et le plan de la thermodynamique des *transferts d'électron en électrochimie* ; ils correspondent respectivement plutôt à un niveau L1/L2 et (L2/)L3.

Remarque Il s'agit d'insister sur la différence entre le domaine d'étude « oxydoréduction » et le domaine d'étude « électrochimie », *cf* fiche dédiée.

1.1 Approche thermodynamique de l'électrochimie

Chapitres précédents : études des équilibres chimiques et recherche d'un potentiel thermodynamique ainsi que d'un critère *d'évolution spontanée*.

Remarque Seuls les processus (de transfert d'électrons) faradiques (qui mènent à une conversion d'une forme oxydée en une forme réduite ou inversement) sont traités ici.

Cependant, on pourra s'intéresser à des processus non faradiques, dû par exemple à la réorganisation de charges au voisinage d'une interface : *cf*. MIOMANDRE, p. 32.

1.1.1 Vers un critère d'équilibre électrochimique

On considère la cellule électrochimique formée des deux demi-piles :



permettant d'écrire la réaction de fonctionnement de la pile



Remarque Le système est aussi composé du pont salin qui sépare les deux demi-piles, supposé parfait de telle sorte que le potentiel de jonction soit nul.

Pourquoi ne pas utiliser directement ce qui a été établi plus tôt, à savoir que l'on souhaite minimiser l'enthalpie libre et donc avoir $dG < 0$? Ce n'est pas possible en thermodynamique électrochimique, puisqu'une autre énergie est échangé par le système ! le travail associé à l'échange d'énergie électrique.

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (1.4)$$

où

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' = \delta Q - pdV + \delta W' \quad (1.5)$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \quad (1.6)$$

ce qui amène donc à, en considérant le système à température T et pression p constantes

$$dG = \delta W' - T\delta S_c. \quad (1.7)$$

La présence de ce nouveau travail, associé au passage des électrons dans un conducteur électrique extérieur au système considéré, implique que l'enthalpie libre G n'est plus le potentiel thermodynamique adapté. Cependant, on peut écrire :

$$dG - \delta W' = T\delta S_c < 0 \quad (1.8)$$

ce qui se réécrit encore

$$\Delta G < \Delta W' \quad (1.9)$$

ou

$$-\Delta W' < -\Delta G \quad (1.10)$$

où $-\Delta W'$ est le travail maximal récupérable par le milieu extérieur !

Remarque On peut se dire que cette quantité associée à l'enthalpie libre moins le travail électrique est un potentiel thermodynamique...

Nous n'avons toujours pas retrouvé de critère d'équilibre pour l'équilibre que nous décrivons maintenant comme *électrochimique*. Si la cellule fonctionne avec une tension e entre ses bornes, on peut écrire le travail reçu par l'extérieur :

$$\delta W_{\text{ext}} = \mathcal{P}dt = eidt = edq \quad (1.11)$$

et donc le travail reçu par le système considéré :

$$\delta W' = -edq = -n\mathcal{F}ed\xi \quad (1.12)$$

en exprimant la charge en fonction de l'avancement de la réaction.

En réécrivant la différentielle totale exacte de l'enthalpie libre, on arrive alors à

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}_{T,p} = \underbrace{\Delta_r G}_{\text{Chimie...}} = \underbrace{-n\mathcal{F}e}_{\text{Elec.}} \quad (1.13)$$

On lit alors, sur ce critère d'équilibre électrochimique, le lien entre électrocinétique et chimie, le lien entre grandeur mesurée (la différentielle de potentielle e) et la grandeur chimique (caractéristique de la transformation en cours, l'enthalpie libre de réaction...).

Remarque Aussi, pour l'étude d'une cellule électrochimique, on peut considérer séparément les deux demi-piles considérées et écrire une *enthalpie libre formelle* associée à un couple Ox/Red.

En effet, comme

$$e = E_1 - E_2, \quad (1.14)$$

on peut réécrire

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E_1 - (-n\mathcal{F}E_2) \quad (1.15)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r g_1 - \Delta_r g_2. \quad (1.16)$$

On écrira donc, pour un couple Ox/Red i l'enthalpie libre électrochimique associée au couple i (écriture dans le sens de la réduction pour NERNST) :

$$\Delta_r g_i = -n\mathcal{F}E_i, \quad (1.17)$$

que l'on utilise souvent sous la forme standard :

$$\Delta_r g_i^\ominus = -n\mathcal{F}E_i^\ominus, \quad (1.18)$$

pour trouver facilement des résultats sur les potentiels standard ou les constantes d'équilibres de réactions d'oxydoréduction.

Exemple Praticité : voir FOSSET p. 319, exemples sur la relation entre les potentiels standard de couples faisant intervenir du brome.

Voir de même FOSSET, p. 323, pour un calcul de constante d'équilibre sur une réduction du fer (III) par de l'étain (IV).

Idem, plus loin, pour la prise en compte de la complexation...

1.1.2 Vers un potentiel électrochimique ?

Pour aller plus loin...

Le potentiel thermodynamique pertinent pour l'étude menée, dont on parle plus haut, n'est autre que l'enthalpie libre électrochimique, notée \tilde{G} . Par analogie avec l'enthalpie libre, elle est définie par :

$$\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i, \quad (1.19)$$

où on a le potentiel électrochimique,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \phi. \quad (1.20)$$

avec z_i et ϕ respectivement la charge de l'espèce i considérée et le potentiel de la phase dans laquelle l'espèce i se trouve. En réécrivant alors la condition d'équilibre par analogie avec la conditions d'équilibre chimique, on distingue une contribution chimique et une contribution électrique :

$$\widetilde{\Delta_r G} = \underbrace{\Delta_r G}_{\text{Chimique}} + \underbrace{\sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} \phi_i}_i = 0 \quad (1.21)$$

Élec.

Remarque Pour plus d'informations, voir MIOMANDRE p. 21.

On pourra parler des étapes menant à l'établissement de la loi de NERNST, en cherchant de même dans le MIOMANDRE, p. 42.

1.1.3 Grandeurs thermodynamiques et cellules électrochimique

La mesure de la tension de cellule en circuit ouvert est une mesure directe de l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement de la cellule, étant donnée l'équation 1.13. Dans les conditions standard ($p = p^\ominus$), on

écrira pareillement :

$$\Delta_r G^\ominus = -n\mathcal{F}e^\ominus. \quad (1.22)$$

L'étude de la pile à différentes températures (dans les conditions standard) permet alors de remonter aux grandeurs standard de réaction telles que l'entropie standard et l'enthalpie standard de la réaction.

On pourra montrer, à l'aide de l'expression (dérivée partielle) entre l'enthalpie libre et l'entropie d'une part et la relation de GIBBS-HELMOLTZ d'autre part :

$$\Delta_r S^\ominus = n\mathcal{F} \frac{de^\ominus}{dT} \quad (1.23a)$$

$$\Delta_r H^\ominus = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\ominus}{dT} - e^\ominus \right). \quad (1.23b)$$

Remarque La quantité $\frac{de^\ominus}{dT}$ est appelée coefficient de température de la cellule.

Exemple Pile DANIELL, caractéristiques, FOSSET, PC/PC*, p. 321.

1.1.4 Influence de différents facteurs sur l'équilibre électrochimique

Voir MIOMANDRE p. 48.

1.2 Diagrammes thermodynamiques

Dans une fiche dédiée, mais parler un peu des utilisations et de pourquoi ce n'est que de la thermodynamique.

1.3 Activités des ions en solution

Dans une fiche dédiée ? C'est pas si long, vu qu'on ira pas loin...

Conclusion

La suite des cours peut porter sur plusieurs choses, dont dans l'utilisation de diagrammes de thermodynamiques (ELLINGHAM et E-pH voire E-pL) ou sur les aspects cinétique du transfert d'électron (pour aller jusqu'aux courbes courant-potentiel)...