

Aspects thermodynamiques du transfert d'électrons

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 10 mai 2020

Merci à Bénédicte Grebille, Guillaume George et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : équilibre électrochimique, potentiel électrochimique, coefficient de température d'une pile, loi de Nernst.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Oxydoréduction en solution aqueuse (loi de Nernst, loi de Faraday, électrode de référence) [L1]
- Piles (pile Daniell) [L1]
- Chimie des solutions (équilibres acido-basiques, équilibres de complexation) [L1]
- Thermodynamique physique (1^{er} et 2nd principes) [L1]
- Thermodynamique chimique (enthalpie libre, potentiel chimique, enthalpie de réaction, états standard, loi de Hess) [L2]

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PC* [Niveau : ★]
- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : ★★]
- Girault, *Analytical and physical electrochemistry* [Niveau : ★★★]

Plan proposé

I - Grandeurs thermodynamiques associées à l'équilibre électrochimique	1
A/ Potentiel électrochimique et critère d'équilibre	1
B/ Sens d'évolution et travail maximal récupérable	3
C/ Détermination expérimentale des grandeurs standard	3
II - Potentiel thermodynamique	5
A/ Etablissement de la loi de Nernst	5
B/ Influence de différents paramètres sur l'équilibre électrochimique	6

Introduction pédagogique

Ce cours a vocation de justifier le caractère spontané des réactions de transfert d'électrons. On utilise donc les notions de thermodynamique et l'on introduit une nouvelle fonction d'état : le potentiel électrochimique.

On se focalise par la suite sur les processus faradiques, c'est-à-dire les conversions d'espèces oxydées en leurs réducteurs (ou inversement).

Difficultés :

- bien préciser les phases de chaque composé pour ne pas se tromper dans l'expression de l'activité ;
- comprendre l'intérêt du potentiel électrochimique.

Exemples de TD :

- déterminer les grandeurs de réaction associées à un équilibre électrochimique ;
- déterminer un potentiel standard apparent ou la constante d'équilibre d'une réaction couplée.

Introduction

La thermodynamique des réactions électrochimiques peut être prédite par l'utilisation de fonctions d'état. Toutefois, du fait du transfert d'électrons et du fait que la plupart des espèces sont chargées, l'enthalpie libre n'est pas le bon potentiel thermodynamique adapté au problème, comme pour les autres réactions chimiques. On va introduire un nouveau potentiel thermodynamique prenant en compte l'interaction entre les charges et les potentiels de chaque phase.

Dans ce cours, on va prendre l'exemple directeur de la pile Daniell. La cellule électrochimique est formée de deux demi-piles : l'une est composée d'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre ; l'autre est constituée d'une électrode de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc.

Objectifs – Connaître le critère d'équilibre électrochimique.

Donner l'expression du potentiel électrochimique (en fonction des grandeurs de réaction, pour des réactions couplées, ...).

I - Grandeurs thermodynamiques associées à l'équilibre électrochimique

A/ Potentiel électrochimique et critère d'équilibre

Source – Girault (p. 20) et Fosset (p. 318).

Définition – **Enthalpie libre électrochimique** : potentiel thermodynamique pertinent pour l'étude des réactions électrochimiques.

$$\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i \quad (1)$$

Le potentiel électrochimique doit posséder une contribution chimique, due à la réaction d'oxydoréduction : le potentiel chimique μ . Il doit également comporter une contribution électrostatique, due à l'interaction entre le potentiel interne de chaque phase et les charges, dont l'expression est dérivée du potentiel électrostatique :

$$E_{pe} = q_i \phi_i = z_i e \phi_i \quad (2)$$

A l'échelle molaire, il faut multiplier l'expression précédente par le nombre d'Avogadro :

$$E_{pe,tot} = z_i e \phi_i \times \mathcal{N}_A = z_i \mathcal{F} \phi_i \quad (3)$$

Définition – Potentiel électrochimique : $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \phi_i$, avec z_i la charge de l'espèce i considérée et ϕ le potentiel de la phase dans laquelle elle se trouve.

Le potentiel électrochimique représente le travail molaire à fournir pour placer l'espèce i dans une phase donnée à une température donnée et à un potentiel ϕ donné par rapport au vide de potentiel nul.

Potentiel électrochimique de l'électron On peut écrire un potentiel électrochimique pour toutes les espèces participant à l'équilibre électrochimique, y compris l'électron :

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - \mathcal{F} \phi_M \quad (4)$$

où ϕ_M représente le potentiel du métal de l'électrode dans lequel l'électron se trouve.

On peut ainsi écrire la condition d'équilibre d'une réaction électrochimique :

$$\Delta_r \tilde{G} = \Delta_r G + \sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} \phi_i = 0 \quad (5)$$

On peut séparer dans le terme électrostatique les contributions des électrons et celles des espèces ioniques en solutions :

$$0 = \Delta_r G + \sum_j \nu_j z_j \mathcal{F} \phi_{S,eq} - n \mathcal{F} \phi_{M,eq} \quad (6)$$

où n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique, ϕ_S le potentiel de la solution et ϕ_M le potentiel de l'électrode métallique.

Par conservation de la charge, $n = \sum_j \nu_j z_j$, donc :

$$0 = \Delta_r G + n \mathcal{F} (\phi_{S,eq} - \phi_{M,eq}) \quad (7)$$

On en déduit le **critère d'équilibre électrochimique** pour un couple :

$$\Delta_r G = -n \mathcal{F} E_{eq} \quad (8)$$

En particulier, à l'état standard, on a :

$$\Delta_r G^\circ = -n \mathcal{F} E^\circ \quad (9)$$

B/ Sens d'évolution et travail maximal récupérable

| **Source** – Fosset (p. 316).

La variation infinitésimale d'enthalpie libre du système s'exprime :

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (10)$$

Le premier principe de la thermodynamique permet d'exprimer la variation infinitésimale de l'énergie interne :

$$dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W_u = \delta Q - p dV + \delta W_u \quad (11)$$

δW_u représente le travail utile, dû au passage des électrons dans le circuit électrique extérieur.

Le second principe permet quant à lui d'exprimer la variation d'entropie au cours de la réaction :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \quad (12)$$

On considère une transformation isotherme et isobare :

$$dG = \delta W_u - T \delta S_c \quad (13)$$

L'évolution spontanée du système revient à une entropie créée positive :

$$dG - \delta W_u < 0 \quad (14)$$

Si l'on intègre la condition d'évolution du système, on obtient l'inégalité suivante :

$$-W_u = -\Delta G \quad (15)$$

$-W_u$ représente le travail reçu par le milieu extérieur. On voit que l'irréversibilité de la réaction implique que toute l'énergie de la réaction chimique n'est pas cédée à l'extérieur. Il y a des pertes, dues notamment à l'effet Joule dans le circuit.

C/ Détermination expérimentale des grandeurs standard

1) Coefficient de température d'une pile

| **Source** – Fosset (p. 320).

La mesure de la tension de la pile en circuit ouvert permet de remonter à l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement de la pile (équations 8 et 9). On peut également déterminer les enthalpie et entropie de réaction grâce à une étude en température :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = n\mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT} \quad (16)$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{d\frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{dT} = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\circ}{dT} - e^\circ \right) \quad (17)$$

La dérivée $\frac{de^\circ}{dT}$ est appelée **coefficient de température de la pile**.

Application – On considère une pile Daniell. Les solutions des compartiments anodiques et cathodiques ont une concentration de 1 mol/L en sulfate de zinc et en sulfate de cuivre respectivement.

La force électromotrice de la pile peut être déterminée grâce à la loi de Nernst :

$$e = E_{cat} - E_{an} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = e^\circ = 1,1 \text{ V} \quad (18)$$

($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ à 298 K)

On en déduit que l'enthalpie libre standard de la réaction de fonctionnement de la pile Daniell vaut : $\Delta_r G^\circ = -210 \text{ kJ/mol}$.

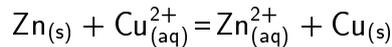
Sachant que le coefficient de température de la pile vaut $-0,167 \text{ mV/K}$, on peut aussi calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction :

$\Delta_r S^\circ = -32 \text{ J/mol/K}$ et $\Delta_r H^\circ = -200 \text{ kJ/mol}$.

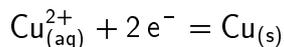
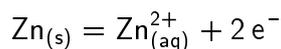
2) Constante d'équilibre

Exemple – Pile Daniell

La réaction de fonctionnement de la pile est :



Elle peut être décomposée en deux demi-équations :



D'après la loi de Hess, on peut écrire l'enthalpie libre de la réaction comme des enthalpies des deux demi-réactions :

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_3^\circ \quad (19)$$

On se place à l'équilibre. On a donc :

$$-RT \ln K^\circ = 2\mathcal{F}E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - 2\mathcal{F}E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \quad (20)$$

On isole la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \exp \left(\frac{2\mathcal{F}}{RT} (E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})) \right) \quad (21)$$

| **Application numérique** – $K^\circ = 1,6 \times 10^{37}$ à 298 K.

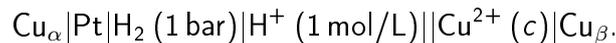
| **Remarque** – On retrouve la même expression de la constante d'équilibre en utilisant la loi de Nernst. Toutefois, le calcul est plus fastidieux.

II - Potentiel thermodynamique

A/ Etablissement de la loi de Nernst

| **Source** – Girault (p. 36).

On considère une cellule électrochimique composée du compartiment cathodique de la pile de Daniell et d'une électrode de référence (ESH) :

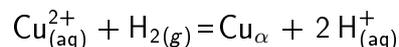


On se place à l'équilibre électrochimique. La tension galvanique de la cellule s'exprime :

$$E = \phi^\beta - \phi^\alpha \quad (22)$$

On suppose en outre le **potentiel de jonction** entre les deux compartiments nul.

L'équation de fonctionnement de la cellule est :



On va donc considérer les équilibres suivants au sein de la cellule :

- entre l'électrode de platine et le fil de cuivre : $\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Pt}} = \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^\alpha$;
- au sein du conducteur en cuivre : $\mu_{\text{e}^-}^\alpha = \mu_{\text{e}^-}^\beta$ (équilibre au sein d'une même phase) ;
- à l'électrode de platine : $\text{H}_{2(\text{g})} = \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2 \text{e}^-$: $\mu_{\text{H}_2} = 2\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + 2\tilde{\mu}_{\text{e}^-}$;
- à l'électrode de cuivre : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_\beta$: $\tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = \mu_{\text{Cu}_\beta}^\beta$.

Par définition du potentiel électrochimique, on a d'une part :

$$\mu_{\text{H}_2} = 2\mu_{\text{H}^+} + 2\mathcal{F}\phi^S + 2\mu_{\text{e}^-}^{\text{Pt}} - 2\mathcal{F}\phi^{\text{Pt}} = 2\mu_{\text{H}^+} + 2\mathcal{F}\phi^S + 2\mu_{\text{e}^-}^\alpha - 2\mathcal{F}\phi^\alpha \quad (23)$$

d'autre part :

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}} + 2\mathcal{F}\phi^S + 2\mu_{\text{e}^-}^\beta - 2\mathcal{F}\phi^\beta = \mu_{\text{Cu}} \quad (24)$$

Ainsi,

$$E = \phi^\beta - \phi^\alpha = \frac{1}{2\mathcal{F}}(\mu_{\text{Cu}^{2+}} + 2\mu_{\text{e}^-}^\beta - \mu_{\text{Cu}}) + 2\phi^S - \frac{1}{\mathcal{F}}(2\mu_{\text{H}^+} + 2\mu_{\text{e}^-}^\alpha - \mu_{\text{H}_2}) - 2\phi^S$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{1}{2\mathcal{F}}(\mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}} - 2\mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{H}_2})$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{1}{2\mathcal{F}}(\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + RT \ln a(\text{Cu}^{2+}) - \mu_{\text{Cu}}^{\circ} - 2\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - 2RT \ln a(\text{H}^+) + \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln a(\text{H}_2))$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{1}{2\mathcal{F}} \left(\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}}^{\circ} - 2\mu_{\text{H}^+}^{\circ} + \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{H}_2)}{a(\text{H}^+)^2} \right) \right) \quad (25)$$

L'électrode standard à hydrogène est telle que les activités des ions H^+ et du gaz H_2 sont égales à 1. En outre, l'activité du cuivre métallique est aussi égale à 1 car il est seul dans sa phase. Ainsi, le potentiel de la cellule s'exprime :

$$E = \frac{1}{2\mathcal{F}} (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}}^{\circ} - 2\mu_{\text{H}^+}^{\circ} + \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln(a(\text{Cu}^{2+}))) \quad (26)$$

$$\Leftrightarrow 2\mathcal{F}E = -\Delta_r G^{\circ} + RT \ln(a(\text{Cu}^{2+})) = 2\mathcal{F}E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + RT \ln(a(\text{Cu}^{2+})) \quad (27)$$

On remarque alors que le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu est donné par rapport à une référence : l'électrode standard à hydrogène. C'est le cas pour tous les couples, excepté H^+/H_2 qui est fixé arbitrairement à 0 V.

On retrouve finalement la **loi de Nernst** pour le couple Cu^{2+}/Cu :

$$E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(a(\text{Cu}^{2+})) \quad (28)$$

Le potentiel E est appelé **potentiel de Nerst** ou **d'équilibre** ou encore **thermodynamique**.

Remarque – Bien qu'il soit appelé "potentiel", il s'agit en fait d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail considérée et une électrode de référence !

B/ Influence de différents paramètres sur l'équilibre électrochimique

Source – Miomandre (p. 64).

1) Influence de la température

La température peut influencer le potentiel de Nernst de deux manières. D'une part dans le terme $\frac{RT}{n\mathcal{F}}$, mais son influence est faible : modifier la température de 100 °C par rapport à l'ambiante ne change ce facteur que de 1,25 fois. D'autre part, la température a une influence sur le potentiel standard du couple. En effet,

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta_r G^{\circ}}{n\mathcal{F}} = \frac{-\Delta_r H^{\circ} + T\Delta_r S^{\circ}}{n\mathcal{F}} \quad (29)$$

2) Influence du pH

Les ions H^+ interviennent dans un grand nombre de demi-équations d'oxydoréduction. Généralement, l'expression du potentiel de Nernst devient à 298 K :

$$E = E^\circ - \frac{0,06 m}{n} \text{pH} + 0,06 \log \left(\frac{a(Ox)}{a(Red)} \right) \quad (30)$$

avec m le nombre de protons consommés dans le sens de la réduction.

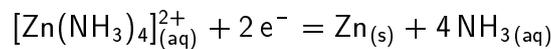
On remarque ainsi que le potentiel thermodynamique est une fonction affine décroissante du pH.

Remarque – C'est ce que l'on avait déjà observé dans les diagrammes de Pourbaix (lien vers le cours).

3) Cas de réactions couplées

Exemple – Le zinc forme en présence de molécules d'ammoniac le complexe $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Quelle est l'influence de cette réaction de complexation sur le potentiel thermodynamique de la cellule? (**Source** : Fosset (p. 325))

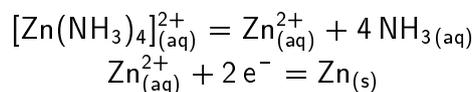
La demi-équation d'oxydoréduction à considérer est :



Le potentiel de Nernst associé s'exprime :

$$E = E^\circ([Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[NH_3]^4} \right) \quad (31)$$

Pour exprimer le potentiel standard apparent $E^\circ([Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn)$, on utilise le fait que la réaction considérée est la somme de la réaction de décomplexation de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ et la demi-équation associée au couple Zn^{2+}/Zn :



Ainsi, d'après la loi de Hess,

$$\Delta_{1/2} G^\circ([Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn) = \Delta_r G^\circ(cplx) + \Delta_{1/2} G^\circ(Zn^{2+}/Zn) \quad (32)$$

$$\Leftrightarrow -2FE^\circ([Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn) = -RT \ln(K_f^{-1}) - 2FE^\circ(Zn^{2+}/Zn)$$

$$E^\circ([Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) - \frac{RT}{2F} \ln(K_f) \quad (33)$$

Application numérique – $E^\circ([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}) = -1,04 \text{ V}$. A comparer à $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ($K_f = 2,2 \times 10^9$ à 298 K).

Toute réaction chimique entraînant une stabilisation de la forme oxydée (resp. de la forme réduite) entraîne une diminution (resp. augmentation) du potentiel thermodynamique apparent du couple.

Conclusion

L'équilibre électrochimique est décrit par le potentiel thermodynamique électrochimique. Il introduit la condition d'équilibre $\Delta_r G = -n\mathcal{F}E$, permettant de remonter à la loi de Nernst ou de déterminer les constantes thermodynamiques de la réaction de fonctionnement d'une cellule électrochimique.

Cependant, la thermodynamique ne permet pas de décrire pleinement les réactions de transfert d'électrons. Par la suite, on introduira la cinétique électrochimique et le puissant outil que sont les courbes intensité-potentiel.