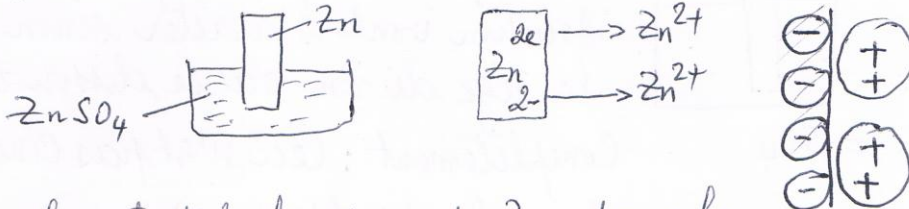


THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE

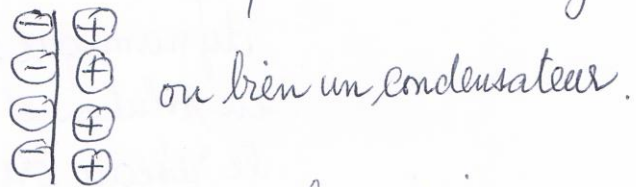
①

1. Electrode :

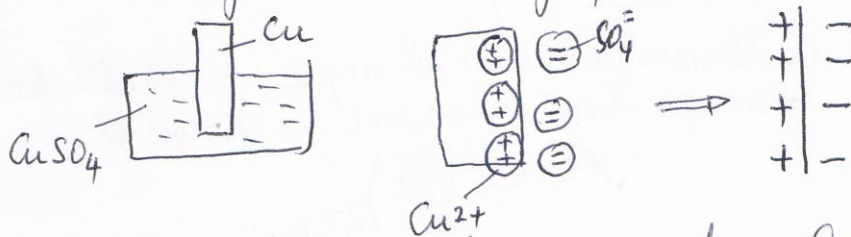
Si on plonge une tige de Zn dans $ZnSO_4$ diluée, le zinc va passer en solution sous forme de Zn^{2+} , car



le potentiel chimique du Zn dans la phase métallique est supérieur à celui de la phase liquide. On obtient une séparation de charges.



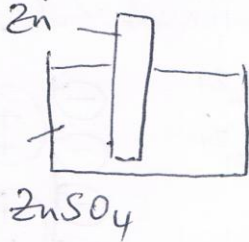
Dans d'autres cas; par exemple lorsqu'on immerge une plaque de Cu dans une solution de $CuSO_4$ c'est l'inverse qui se produit: les cations Cu^{2+} se déplacent de la solution vers la phase solide et la tige de Cu se charge positivement:



On obtient une séparation de charge: Condensateur.
 Pour d'autres métaux (Pt, graphite) aucun transfert ne se produit: ce sont des électrodes inertes.

Donc : l'électrode est l'ensemble : métal + électrolyte.

2. Equilibre à l'électrode :



Les cations Zn^{2+} qui sont passés dans la solution vont s'arrêter sinon la tige de Zn va se dissoudre complètement : Ceci n'est pas constaté dans la pratique. Donc, un équilibre va s'établir. Mais, cet équilibre n'est pas statique mais dynamique : des ions Zn^{2+} vont passer en solution et le même nombre va regagner le réseau cristallin :



La séparation de charge va créer un champ électrique ou bien une différence de potentiel appelé simplement potentiel d'électrode : φ .

3. Potentiel électrochimique :

De la thermodynamique chimique, le potentiel chimique μ_i d'une particule chimique i non chargée est :

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

où $n_{j \neq i}$ - nombre de moles des autres composants à part i .

Lorsqu'on immerge un métal dans un électrolyte des échanges de charges (e^{-} et ions) se produisent

à l'interface métal/électrolyte et la valeur de G dépendra aussi de l'intensité du champ électrique (ou du potentiel) φ .
L'énergie libre électrochimique de Gibbs pour un système électrochimique est:

$$d\bar{G} = -S d\bar{T} + V dp + \sum_L \mu_i dn_i + \sum_L z_i F \varphi \cdot dn_i$$

$$\text{ou } d\bar{G} = -S d\bar{T} + V dp + \sum_L (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i$$

où z_i - charge de la particule de type i

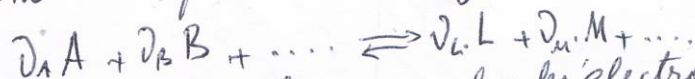
φ - potentiel électrique où se trouve la particule i

La dérivée partielle par le nombre de moles de la particule est:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_i \neq n_j} = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \bar{\mu}_i^\alpha$$

$\bar{\mu}_i^\alpha$ - c'est le potentiel électrochimique. Il correspond au travail de transfert d'1 mole de particules chargées de l'infini dans le vide jusqu'à l'intérieur d'une certaine phase α (métal ou bien solution électrolytique).

Supposons à l'interface électrode-solution s'établit l'équilibre d'une réaction entre particules chargées et non chargées:



A, B, L, M - Composants chimiques plus les électrons.

$\nu_A, \nu_B, \nu_L, \nu_M$ - coefficients stoechiométriques: positifs pour les produits de réaction et négatifs pour les réactifs.

La variation de l'énergie électrochimique libre de Gibbs pour ce système peut être présentée sous la forme suivante:

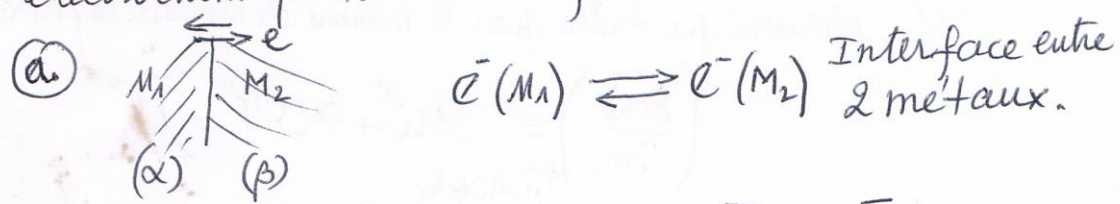
$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i = -SdT + Vdp + \sum_i (v_i \bar{\mu}_i) d\xi$$

où $\xi = n_i/v_i$ est une variable chimique c'est-à-dire la masse du composant en gramme-équivalent.

Par analogie aux réactions chimiques en volume, l'équilibre électrochimique correspond aussi à $\Delta\bar{G} = 0$

Donc à P et T const, $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum v_i \bar{\mu}_i = 0$

Considérons, deux simples exemples d'équilibre électrochimique à une interface:

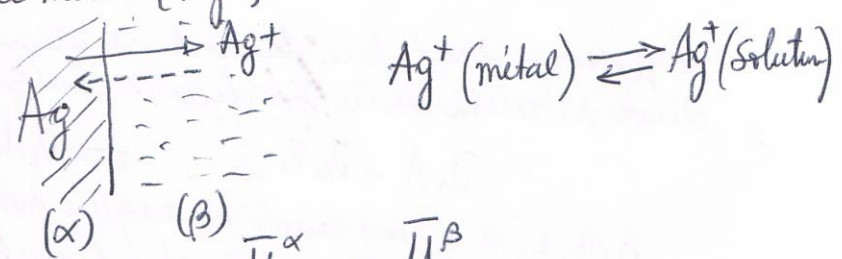


à l'équilibre: $\bar{\mu}_e^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2}$ ou $\bar{\mu}_e^\alpha = \bar{\mu}_e^\beta$

$$\mu_e^\alpha - F\psi^\alpha = \mu_e^\beta - F\psi^\beta$$

$$\Delta_\beta^\alpha \psi = \psi^\alpha - \psi^\beta = (\mu^\alpha - \mu^\beta) / F$$

(b) A l'interface métal (Ag) - solution contenant les ions de ce métal (Ag⁺).



à l'équilibre: $\bar{\mu}_{Ag^+}^\alpha = \bar{\mu}_{Ag^+}^\beta$

$$\mu_{Ag^+}^\alpha + z_+ F\psi^\alpha = \mu_{Ag^+}^\beta + z_+ F\psi^\beta$$

$$\Delta_{Solution}^{M\u00e9tal} = \Delta_\beta^\alpha \psi = \psi^\alpha - \psi^\beta = \frac{\mu_{Ag^+}^\alpha - \mu_{Ag^+}^\beta}{z_+ F}$$

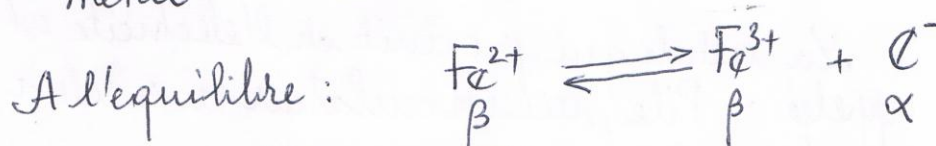
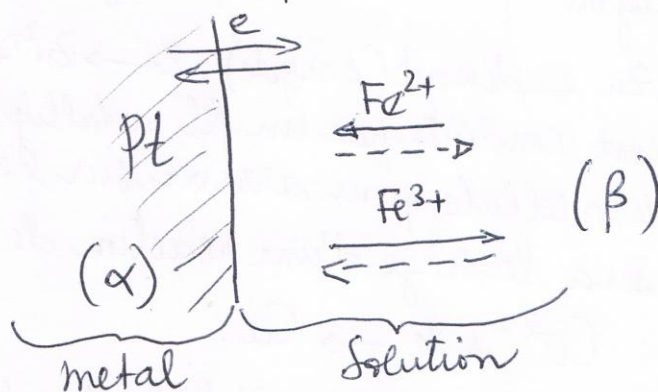
Comme $\mu_{Ag^+}^\alpha = \mu_{Ag^+}^{\circ\alpha} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$ et $\mu_{Ag^+}^\beta = \text{const.}$

on obtient :
$$\Delta_\beta^\alpha \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}$$

Une équation du même type, mais à la place de l'activité, renfermant la concentration des ions métalliques : $M^{z+} (Ag^+)$, a été établie par V. NERNST.

$$\Delta_\beta^\alpha \varphi = f(T, z_+ \text{ et } a_{M^{z+}}).$$

Un autre exemple :



$$\bar{\mu}_e^{\alpha} + \bar{\mu}_{Fe^{3+}}^{\beta} = \bar{\mu}_{Fe^{2+}}^{\beta}$$

$$\mu_e^{\alpha} - F\varphi_e^{\alpha} + \mu_{Fe^{3+}}^{\circ\beta} + RT \ln a_{Fe^{3+}} + 3F\varphi_{Fe^{3+}}^{\beta} = \mu_{Fe^{2+}}^{\circ\beta} + RT \ln a_{Fe^{2+}} + 2F\varphi_{Fe^{2+}}^{\beta}$$

$$\varphi_e^{\alpha} - \varphi_{Fe^{2+}}^{\beta} = \frac{1}{F} \left[\text{const} + RT \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \right]$$

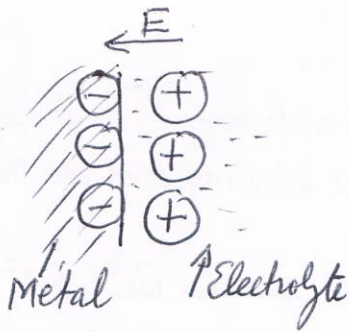
$$\Delta_\beta^\alpha \varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

D'une manière générale, la formule de Nernst s'écrit

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

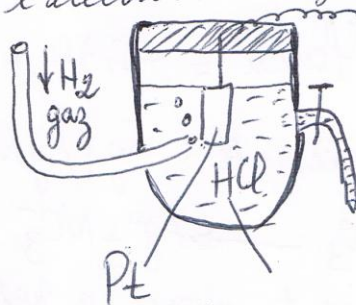
THERMODYNAMIQUE
ELECTROCHIMIQUE

(6)

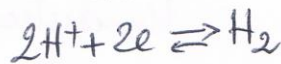


La séparation de charge qui se forme à l'interface Métal/Electrolyte mène à l'apparition d'un champ électrique E et d'une différence de potentiel $\psi_{\text{métal}} - \psi_{\text{electrolyte}}$ appelée simplement potentiel d'électrode.

La mesure du potentiel ψ de cette électrode est impossible. Le voltmètre nécessite deux bornes métalliques (conducteurs) : le premier sera lié au métal d'électrode et le deuxième à une autre électrode qu'on appellera : électrode de référence dont le potentiel peut être pris arbitrairement égal à zéro. Pour cela, Nernst propose l'électrode d'hydrogène :



avec $\psi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$



$$\psi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = \psi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

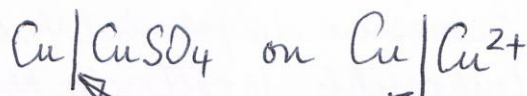
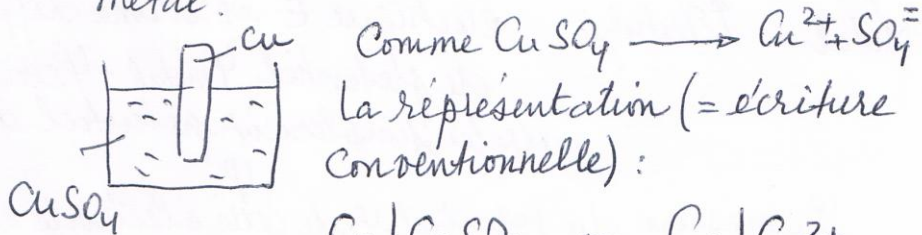
A $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. et $T = 298^\circ \text{K}$ le potentiel d'électrode dépend du pH de la solution :

$$\psi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = RT \ln a_{\text{H}^+} = \frac{2,3RT}{F} \lg [\text{H}^+]$$

$$\psi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}$$

4. Classification des électrodes:

a) Premier type: la forme R est le métal; la forme OX: ions simples ou sous forme de complexe du même métal.



l'interface

La réaction à l'électrode: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Comme l'activité d'un solide est prise égale à 1:

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Un autre exemple: $\text{Ag} | \text{AgNO}_3$

Aussi: $\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ se dissout

complètement donc la représentation

est aussi: $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ c'est l'électrode d'Ag.

La réaction: $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

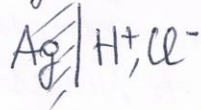
$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Donc, le premier type est un métal plongé dans son sel complètement soluble; son potentiel est réversible par rapport aux cations du métal.

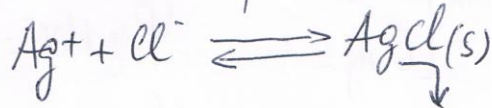
8) Deuxième type:

Le métal est couvert d'une couche de sel peu soluble (ou oxyde); l'électrolyte renferme l'anion de ce sel (pour l'oxyde - les ions H^+).

Exemple: Une tige Ag dans une solution contenant Cl^- .



Le métal passe en solution sous forme de Ag^+ .
Mais, il est bien connu que les ions Cl^- précipitent les ions Ag^+ en sel très peu soluble: $AgCl$.



Comme: $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$

$$\varphi_{Ag/Ag^+} = \varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

dans ce cas a_{Ag^+} dépend de a_{Cl^-} en solution

selon: $[Ag^+].[Cl^-] = P_{S_{AgCl}}$

P_{S-} est le produit de solubilité.

Donc, en présence de Cl^- le potentiel φ_{Ag/Ag^+} n'est plus valable, car il s'agit d'une autre électrode $Ag, AgCl | Cl^-$ qui est différente de l'électrode du premier type: $Ag | Ag^+$.

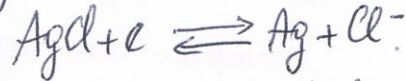
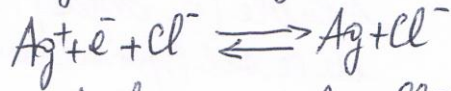
$$\varphi_{(Ag/Ag^+)_{Cl^-}} = \varphi_{AgCl/Cl^-} = \varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{S_{AgCl}}}{a_{Cl^-}}$$

$$= \underbrace{\varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{S_{AgCl}}}_{\varphi_{AgCl/Cl^-}^0} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$\varphi_{AgCl/Cl^-} = \varphi_{AgCl/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Résultat = le deuxième type est réversible par rapport à l'anion Cl^-

La réaction à l'électrode: $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$



On obtient la même expression du potentiel en appliquant la loi de Nernst:

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

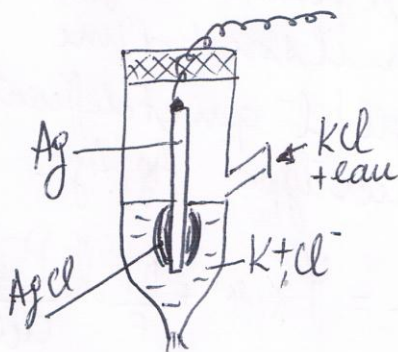
Comme $\left\{ \begin{array}{l} a_{\text{AgCl}} = 1 \\ a_{\text{Ag}} = 1 \end{array} \right.$

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = 0,224 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Cl}^-}^{\circ}$ est le potentiel standard

Les électrodes du deuxième type se caractérisent par la stabilité de leur potentiel même si elles sont parcourues par un petit courant. Ainsi, on les utilise comme électrode de référence.

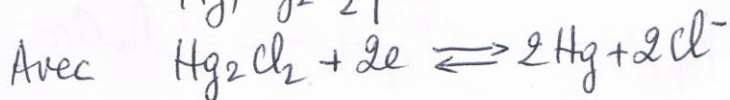
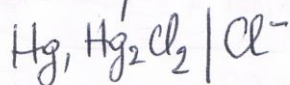


$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = 0,29 \text{ V si } C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$$

$$= 0,24 \text{ V si } C_{\text{KCl}} = 1 \text{ M}$$

$$= 0,20 \text{ V si } C_{\text{KCl}} \text{ saturé.}$$

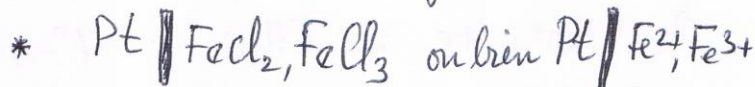
Un autre exemple c'est l'électrode au calomel:



$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} &= \varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= \varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

c) Troisième type:

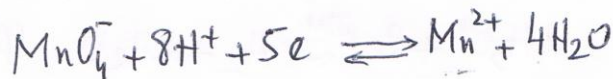
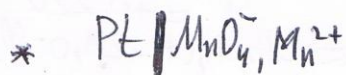
Ce sont les électrodes oxydo-réduction.



Le métal (Pt) est inerte et ne participe pas aux réactions sur l'électrode, Il sert comme intermédiaire pour le passage d'électrons.

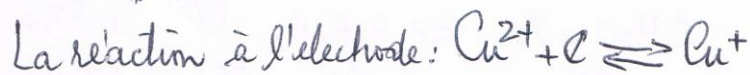
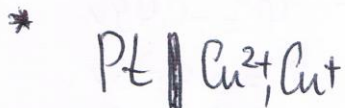


$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$



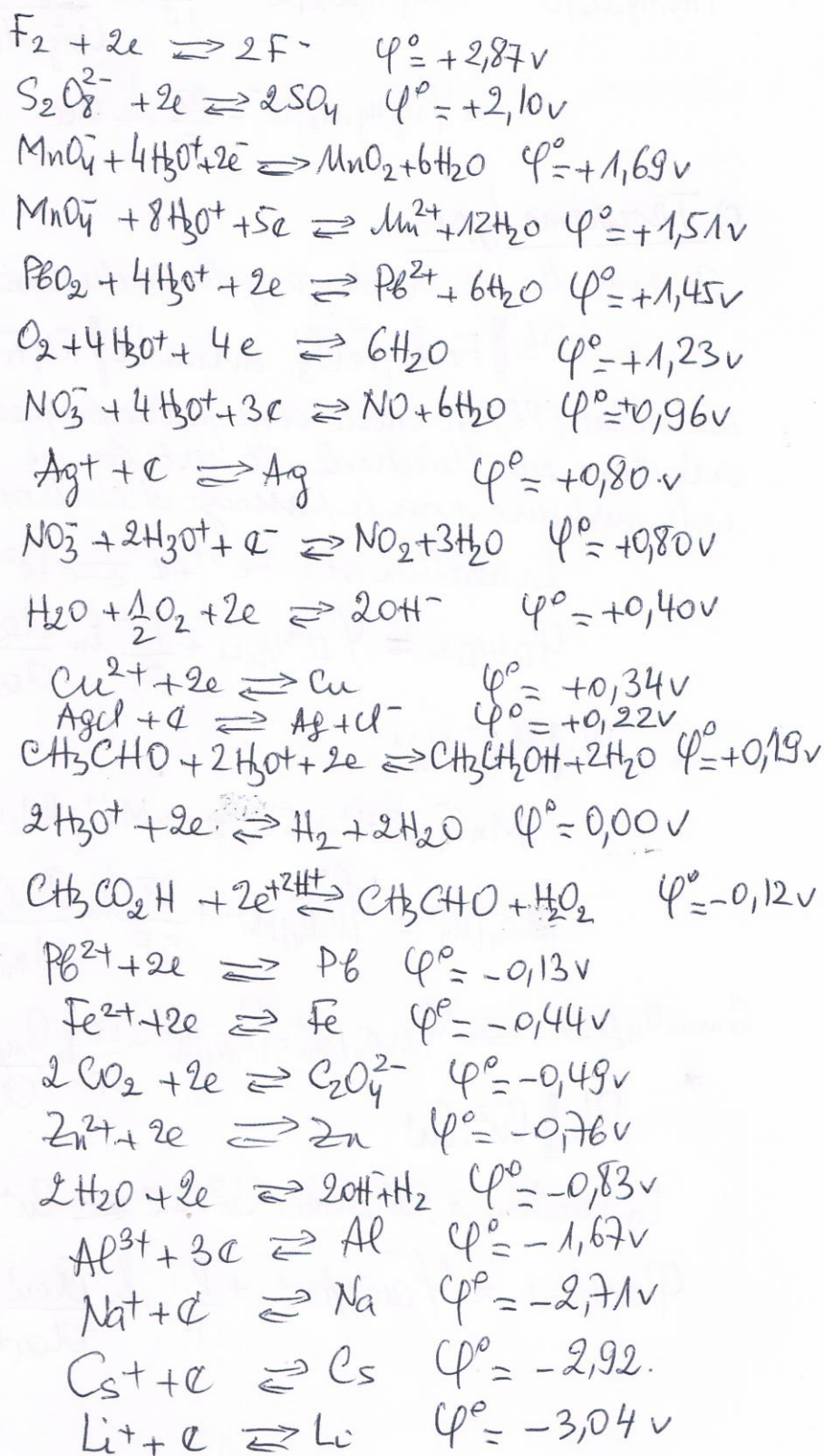
$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Comme $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \Rightarrow \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$



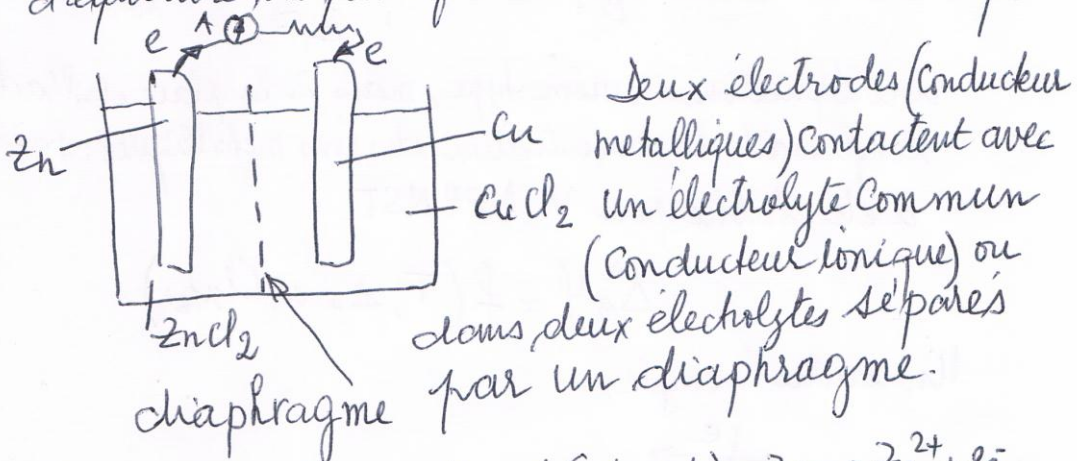
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}}$$

Echelle des potentiels standards



5. Equilibre dans une cellule électrochimique.

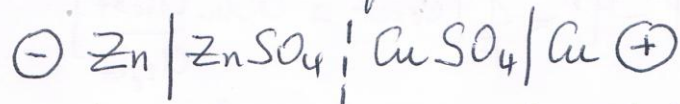
A partir d'électrodes, possédant différents potentiels d'équilibre, on peut former une cellule électrochimique



L'électrode de Zn se dissout (s'oxyde) : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.
Les électrons sont conduits par un fil métallique à l'extérieur de la cellule pour arriver sur l'électrode de Cu, qui sera le siège d'une réaction de réduction : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.

La cellule qui produit de l'électricité est appelée : Pile, accumulateur ou cellule à carburant.

L'exemple ci-dessus n'est qu'une pile. Le premier qui l'a mis au point est DANNIEL.
Par convention, elle est présentée ainsi :



C'est identique à : $Zn | ZnCl_2 || CuCl_2 | Cu$

A gauche, on place l'électrode qui est le siège d'oxydation (production d'électrons),

THERMODYNAMIQUE
ELECTROCHIMIQUE

(13)

12

ensuite la nature d'électrolyte qui le contacte;
l'électrolyte du deuxième électrode, sur lequel se produit la réaction de réduction.

Les électrolytes sont séparés par un diaphragme ou par un pont salin (agar 3% + Solution saturée KCl).

Dans toute pile ou cellule galvanique (cellule produisant de l'énergie électrique = source de courant), entre les 2 électrodes s'établit une force électromotrice (f.e.m) : E ; toujours positive et se calcule par la formule:

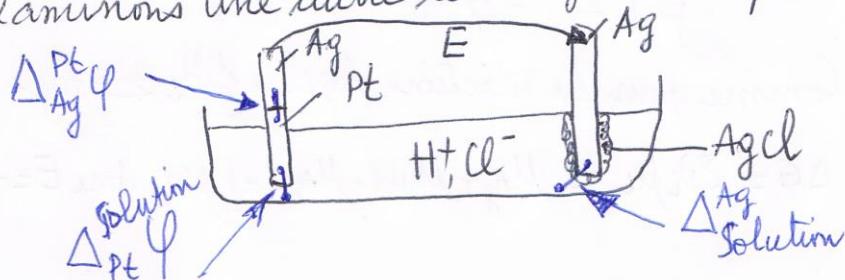
$$E = \varphi_{\text{droite}} - \varphi_{\text{gauche}} = \varphi_{\text{cathode}} - \varphi_{\text{anode}}$$

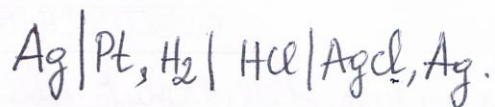
Ainsi, pour l'exemple précédent (Pile Daniell):

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}} \\ &= \varphi_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left[\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right] \\ &= +0,34 - (-0,76) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \\ &= +1,16 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \end{aligned}$$

Cet élément galvanique sert comme source de courant jusqu'à ce que tout l'électrode de Zn ne se dissolvent complètement ou tous les cations se déposent sur la cathode.

Examinons une autre cellule galvanique:





$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{Solution}} \varphi + \Delta_{\text{Solution}}^{\text{Ag}} \varphi$$

• A l'interface: Ag | Pt : $\text{e}^-(\text{Ag}) \rightleftharpoons \text{e}^-(\text{Pt})$

se stabilit un équilibre: $\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{Ag}} = \bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{Pt}}$

$$\text{donc } \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi = \varphi^{\text{Pt}} - \varphi^{\text{Ag}} = \frac{\mu_{\text{e}}^{\text{Pt}} - \mu_{\text{e}}^{\text{Ag}}}{F}$$

• A l'interface: Pt | Solution : $\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{e}^-) + \text{H}^+$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} &= \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{Pt}} + \bar{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{Solution}} \\ &= \mu_{\text{e}}^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}} + \mu_{\text{H}^+}^{\text{Solution}} + F\varphi^{\text{Solution}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{Pt}}^{\text{Solution}} \varphi = \varphi^{\text{Solution}} - \varphi^{\text{Pt}} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{Solution}} - \mu_{\text{e}}^{\text{Pt}} \right)$$

• A l'interface: Solution | Ag : $\text{AgCl} + \text{e}^-(\text{Ag}) \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$\mu_{\text{AgCl}} + \bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{Solution}}$$

$$\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\text{e}}^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{Solution}} - F\varphi^{\text{Solution}}$$

$$\text{Comme : } \Delta_{\text{Solution}}^{\text{Ag}} \varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{Solution}} = \frac{1}{F} \left[\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{Solution}} \right]$$

En remplaçant chaque expression, on obtient :

$$E = \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \left(\mu_{\text{H}^+}^{\text{Solution}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{Solution}} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} \right]$$

Comme pour la réaction $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{HCl}$

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} \text{ donc } E = -\Delta G / zF$$

THERMODYNAMIQUE
ELECTROCHIMIQUE

(15)

Ainsi, on conclut que, la différence de potentiels entre les bornes d'une cellule électrochimique en équilibre est liée avec ΔG de la réaction chimique qui s'y produit.

La quantité $zFE = \Delta G$, représente le travail électrique maximal, que l'on peut obtenir avec cette cellule électrochimique (ou cellule galvanique).

$$E = \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{H_2}^\circ + \mu_{AgCl}^\circ - \mu_{Ag}^\circ - (\mu_{Cl^-}^\circ + RT \ln a_{Cl^-} + \mu_{H^+}^\circ + RT \ln a_{H^+}) \right] = \frac{1}{F} \left[\left(\frac{1}{2} \mu_{H_2}^\circ + \mu_{AgCl}^\circ - \mu_{Ag}^\circ - \mu_{HCl}^\circ \right) - RT \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \right] = -\frac{\Delta G^\circ}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \text{ avec } E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{F}$$

D'une manière générale : $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \sum \nu_i \ln a_i$

Pour $P = \text{const}$: $\Delta G = \Delta H + T d(\Delta G)/dT$

$$\frac{\Delta G}{zF} = \frac{\Delta H}{zF} + \frac{T d(-zFE)/dT}{zF}$$

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T \frac{dE}{dT}$$

Comme $d(\Delta G)/dT = -\Delta S$, alors $\frac{dE}{dT} = \Delta S/zF$.

Ainsi, le coefficient de température (dE/dT) caractérise la variation d'entropie (ΔS) de la réaction chimique et $zFT(dE/dT) = T\Delta S$ détermine l'effet de chaleur lorsque la réaction est réversible. Par contre ΔH , l'effet de chaleur lorsque la réaction est irréversible à $P = \text{const}$.

6. Classification des cellules galvaniques:

Généralement, elles sont classées selon la source de l'énergie électrique

a) Element chimique:

* La pile Daniell: $Zn | ZnSO_4 || CuSO_4$ (1836)

$$E = \left(\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \right) - \left(\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right)$$

$$= \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^{\circ} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

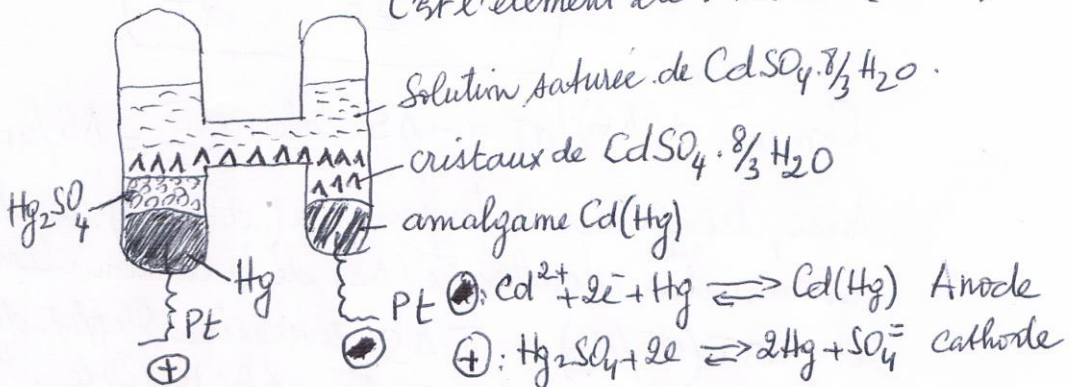
$$= 0,337 - (-0,763) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$E = 1,100 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

Cet élément sert comme source de courant jusqu'à ce que toute l'électrode de Zn ne se dissolve complètement ou tous les cations Cu^{2+} se déposent sur la cathode (Cu).

* $Pt | Cd(Hg) | CdSO_4$ (solution saturée) $|| Hg_2SO_4, Hg | Pt$

↑ amalgame = Cd dissout dans le mercure Hg à 12% de Cd.
C'est l'élément de Weston (1892).

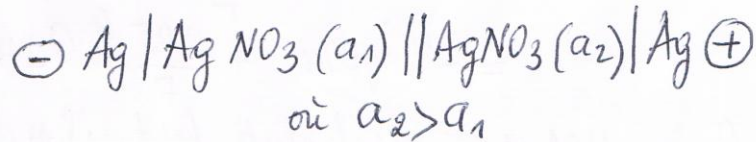


on obtient: $E = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5} (t^{\circ}C - 20)$

donc à $20^{\circ}C$, la f.e.m = 1,0183 v. cette valeur

se caractérise par sa grande stabilité et un coefficient de température (dE/dT) très petit. C'est pourquoi, cet élément galvanique est utilisé comme standard.

b) Element de concentration : se compose de mêmes électrodes ($Ag|Ag^+$ ou $Cu|CuCl_2$) immergées dans des solutions de même nature mais de différentes concentrations. Ici, la source du courant est due au transfert d'électrolyte du plus concentré au moins concentré. L'élément fonctionne jusqu'à ce que les concentrations des cations s'égalisent.



$$\begin{aligned} E &= \varphi_{droite} - \varphi_{gauche} \\ &= \varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_2 - \left(\varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_1 \right) \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \end{aligned}$$

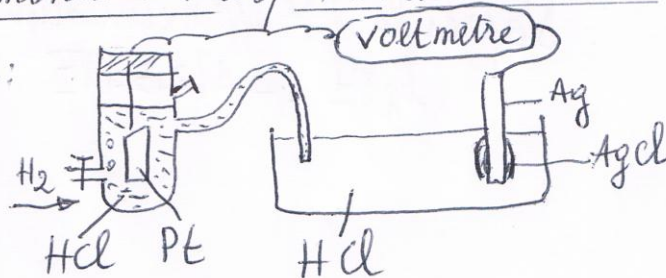
Pour les solutions diluées ($\gamma=1$) à la place des activités on peut utiliser les concentrations.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

7. Applications des cellules électrochimiques

a) Détermination des potentiels standards

Soit la cellule :

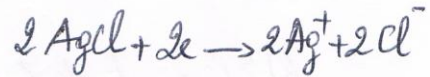
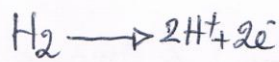


Donc il s'agit de:



Anode

Cathode



$$E = \varphi_{\text{droite}} - \varphi_{\text{gauche}}$$

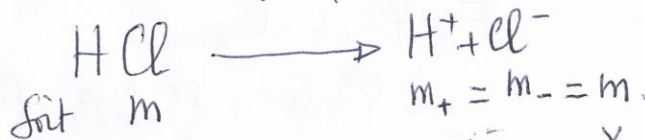
$$= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \left(\varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right)$$

Comme $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$ et $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2$

$$E = + \varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$= - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} \text{HCl}$$

Comme HCl est un électrolyte fort : il se dissocie totalement



$$a_+ = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ m$$

$$a_- = \gamma_- m$$

$$a_+ \cdot a_- = \gamma_+ \cdot \gamma_- \cdot m^2 = \gamma_{\pm}^2 m^2 = a_{\pm}^2$$

donc $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$.

$$E = + \varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{2RT}{F} \ln m \cdot \gamma_{\pm}$$

$$E = \frac{2RT}{F} \ln m = + \varphi_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

D'après la 1^{ère} approximation de Debye-Hückel :

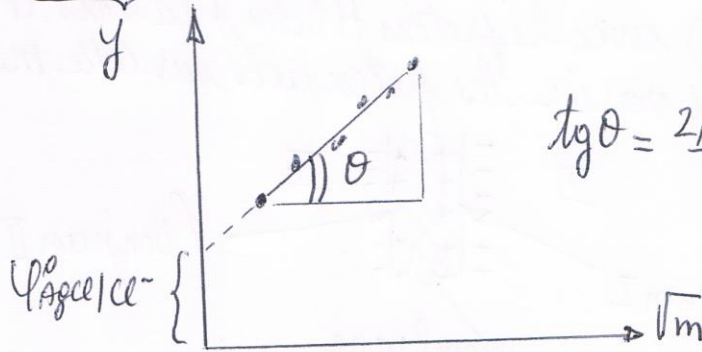
$$\lg \gamma_{\pm} = - A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$= \frac{1}{2} (m \cdot 1^2 + m \cdot (-1)^2)$$

$$= m$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = \varphi_{AgCl/Cl^-}^{\circ} + \frac{2,3RT}{F} A \cdot \sqrt{m}$$



$$\text{tg } \theta = \frac{2,3RT \cdot A}{F} \Rightarrow A$$

b) Détermination du produit de solubilité (PS):

Comme $\varphi_{AgCl/Cl^-}^{\circ} = \varphi_{Ag/Ag^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln PS_{AgCl}$

$$0,222 = 0,799 + \frac{RT}{F} \ln PS_{AgCl}$$

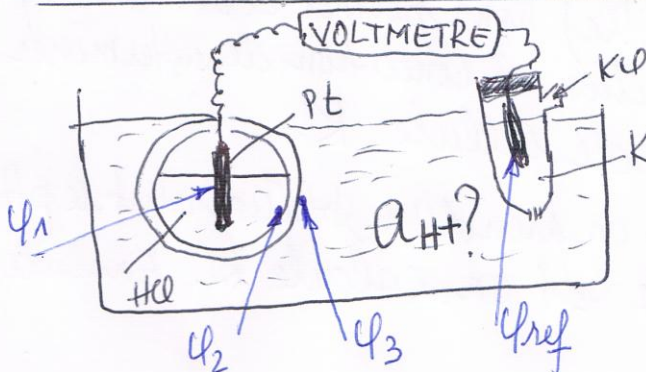
$$\lg PS_{AgCl} = \frac{0,222 - 0,799}{0,0592} = -9,75$$

$$PS_{AgCl} \approx 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Aussi, à l'aide des potentiels standards qu'on peut mesurer, on peut évaluer la solubilité (S): $PS_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \cdot S = S^2$

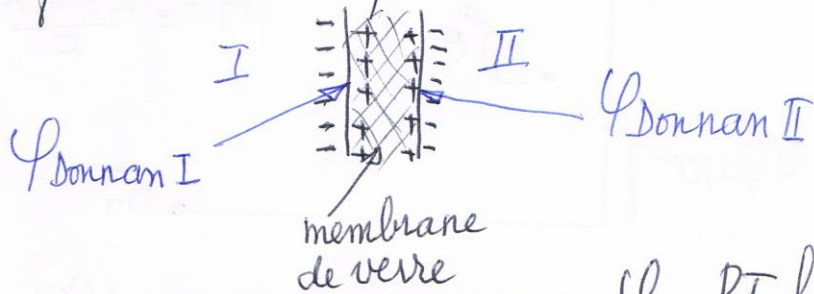
$$\text{donc } S = \sqrt{PS_{AgCl}}$$

8 - Electrode de verre - mesure de pH.



A toute interface solide-liquide s'établit un potentiel.

L'électrode de verre est une membrane très fine sous forme de sphère, qui échange des ions (Na^+) avec les protons H^+ des solutions. Ce qui fait varier les potentiels sur cette membrane.



La relation de DONNAN = $\phi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a}$

Donc le voltmètre mesure la somme algébrique des potentiels aux interfaces solide-liquide :

$$\Delta\phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_{\text{ref}}$$

$$= \text{Const} + \text{Const}' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \text{Const}''$$

$$\Delta\phi = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\Delta\phi = K - 0,059 \text{ pH}$$

Donc la d.d.p ($\Delta\phi$) mesurée par le voltmètre (potentiomètre) nous permet d'obtenir le pH de la solution à condition de déterminer la const de cellule : K.

Pour cela on prend une solution dont le pH est connue et on calcule K. Ensuite,

On place les électrodes (de verre et de référence) dans la solution dont on veut mesurer son pH, et en mesurant $\Delta\phi$ et l'aide la formule précédente on détermine le pH.

Avec l'automatisation des mesures, des pH-mètres sont fabriqués par l'industrie. Il suffit tout simplement de calibrer le pH-mètre avec une solution tampon puis changer la solution et lire directement le pH.
