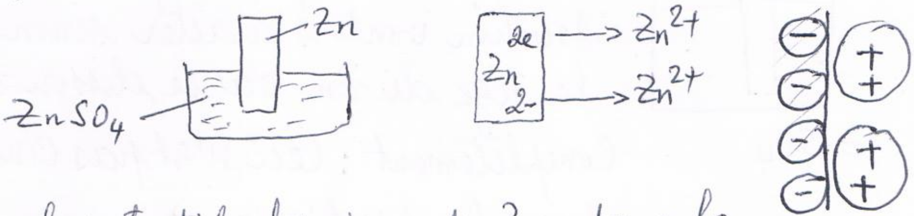
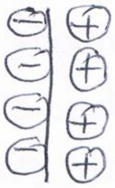
1. Electrode :

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

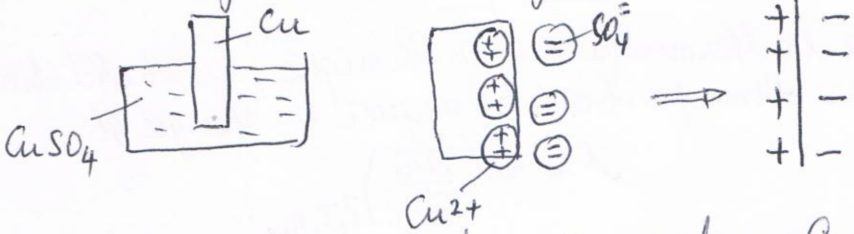


le potentiel chimique du Zn dans la phase métallique et supérieur à celui de la phase liquide. On obtient une séparation de charges.



ou bien un condensateur.

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 :

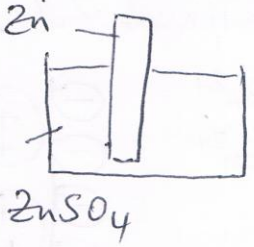


On obtient une séparation de charge : Condensateur.

Pour d'autres métaux (Pt, graphite) aucun transfert ne se produit : ce sont des électrodes inestes.

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

2. Equilibre à l'electrode :



Les cations Zn^{2+} qui sont passés dans la solution vont s'arrêter sinon la tige de Zn va se dissondre 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 :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$

La séparation de charge va créer un champ électrique ou bien une différence de potentiel appelé simplement potentiel d'electrode : 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 metal/électrolyte et la valeur de G dépendra aussi de l'intensité du champ électrique (ou du potentiel) φ.

L'energie libre électrochimique de Gibbs pour un système électrochimique est :

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F\varphi . dn_i$$

ou $$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i (\mu_i + z_i F\varphi) dn_i .$$

où z_i - charge de la particule de type i

φ - potentiel électrique où se trouve la particule i

La derivée partielle pour le nombre de moles de la particule i 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'interieur d'une certaine phase α (metal ou bien solution électrolytique).

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

$$\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightleftharpoons \nu_L L + \nu_M M + \dots$$

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

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

La variation de l'energie electrochimique libre de Gibbs pour ce système peut être presentée sous la forme suivante:

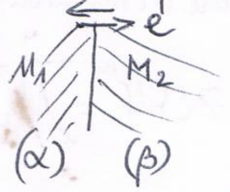
$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i = -SdT + Vdp + \sum_i (\nu_i \bar{\mu}_i) d\xi$$

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

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

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

Considerons, deux simples éxemples d'equilibre électrochimique à une interface:

ⓐ 

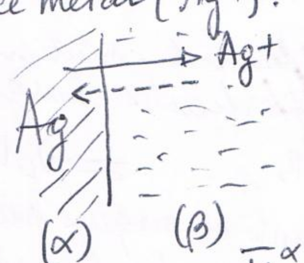
$\bar{e}(M_1) \rightleftarrows e^-(M_2)$ Interface entre 2 métaux.

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

$$\mu_e^{\alpha} - F\varphi^{\alpha} = \mu^{\beta} - F\varphi^{\beta}$$

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta} = (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta})/F$$

ⓑ A l'interface métal (Ag) – Solution contenant les ions de ce metal (Ag^+).



Ag^+ (métal) $\rightleftarrows Ag^+$ (Solution)

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

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

$$\Delta_{\text{Solution}}^{\text{Métal}} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta} = \frac{\mu_{Ag^+}^{\alpha} - \mu_{Ag^+}^{\beta}}{z_+F}$$

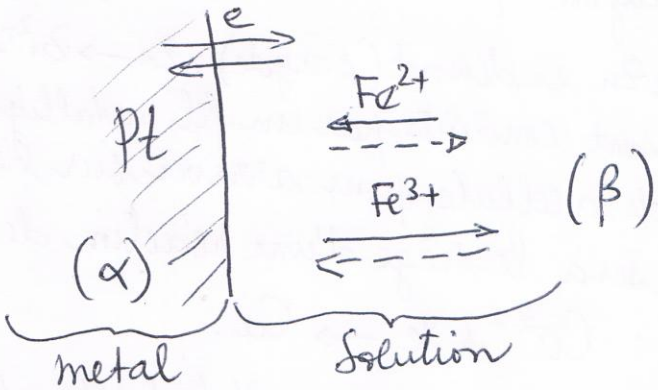
Comme $\mu^{\alpha}_{Ag^+} = \mu^{0\alpha}_{Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$ et $\mu^{\beta}_{Ag^+} = \text{Const}$.

on obtient : $\Delta^{\alpha}_{\beta}\varphi = \text{Const} + \frac{RT}{Z_+F} \ln a_{M^{Z+}}$

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

$$\Delta^{\alpha}_{\beta}\varphi = f\left(T, Z_+ \text{ et } a_{M^{Z+}}\right)$$

Un autre exemple :



A l'equilibre : $\underset{\beta}{Fe^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\beta}{Fe^{3+}} + \underset{\alpha}{e^-}$

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

$$\mu^{\alpha}_{e} - F\varphi^{\alpha}_{e} + \mu^{0,\beta}_{Fe^{3+}} + RT \ln a_{Fe^{3+}} + 3F\varphi^{\beta}_{Fe^{3+}} = \mu^{0,\beta}_{Fe^{2+}} + RT \ln a_{Fe^{2+}} + 2F\varphi^{\beta}_{Fe^{2+}}$$

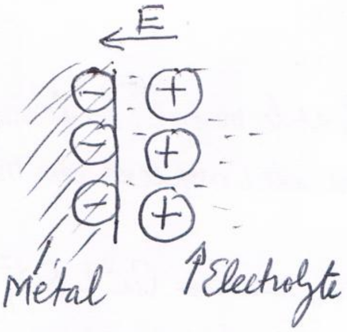
$$\varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta} = \frac{1}{F}\left[\text{Const} + RT \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right]$$

$$\Delta^{\alpha}_{\beta}\varphi = \text{Const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

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

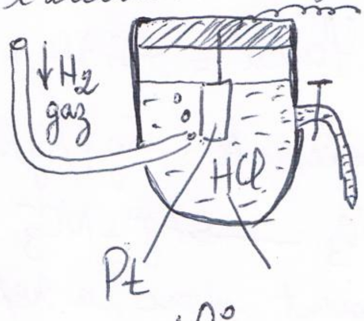
$$\varphi = \varphi^{0} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE



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 $\varphi_{métal} - \varphi_{Electrolyte}$ appelée simplement potentiel d'électrode : φ

La mesure du potentiel φ de cette électrode est impossible. le voltmètre necessite deux bornes métalliques (conducteur) : 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 celà, Nernst propose l'électrode d'hydrogène :



avec $\varphi^0_{H^+/H_2} = 0$

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

$$\varphi_{H_2/H^+} = \varphi^0_{H_2/H^+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

A $P_{H_2} = 1atm.$ et $T = 298°K$ le potentiel d'électrode depend du pH de la solution :

$$\varphi_{H_2/H^+} = RT \ln a_{H^+} = 2{,}3\frac{RT}{F} lg[H^+]$$

$$\boxed{\varphi_{H_2/H^+} = -0{,}059\,pH}$$

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.

Cu

$CuSO_4$

Comme $CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{=}$

La représentation (= écriture conventionnelle) :

$$Cu \,|\, CuSO_4 \quad \text{ou} \quad Cu \,|\, Cu^{2+}$$

l'interface

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

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}$$

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

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

Un autre exemple : $Ag \,|\, AgNO_3$

Aussi : $AgNO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^-$ se dissout complètement donc la représentation est aussi : $Ag \,|\, Ag^+$ c'est l'électrode d'Ag.

La réaction : $Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$

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

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

b) Deuxième type :

Le métal est couvert d'une couche de son 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^-.

$$Ag | H^+, Cl^-$$

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.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)} \downarrow$$

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

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

dans ce cas a_{Ag^+} dépend de a_{Cl^-} en solution selon : $[Ag^+].[Cl^-] = PS_{AgCl}$

PS - 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 : $Ag | Ag^+$.

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

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

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

Résultat : le deuxième type est reversible par rapport à l'anion Cl^-.

La réaction à l'electrode : $Ag^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag$

$$Ag^+ + \bar{e} + Cl^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

$$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

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

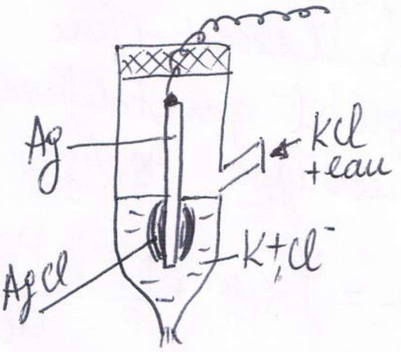
$$\varphi_{AgCl/Cl^-} = \varphi^0_{AgCl/Cl^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} \cdot a_{Cl^-}}$$

Comme $\begin{cases} a_{AgCl} = 1 \\ a_{Ag} = 1 \end{cases}$ $\quad \varphi_{AgCl/Cl^-} = \varphi^0_{AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.

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

φ^0_{AgCl/Cl^-} - est le potentiel standard.

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



$\varphi_{AgCl/Cl^-} = 0{,}29$ V si $C_{KCl} = 0{,}1M$
$= 0{,}24$ V si $C_{KCl} = 1M$
$= 0{,}20$ V si C_{KCl} saturé.

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

$$Hg, Hg_2Cl_2 \mid Cl^-$$

Avec $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

$$\varphi_{Hg,Hg_2Cl_2|Cl^-} = \varphi^0_{Hg,Hg_2Cl_2|Cl^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Hg}\cdot a^2_{Cl^-}}$$

$$= \varphi^0_{Hg,Hg_2Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

c) Troisième type:

Ce sont les électrodes oxydo-reduction.

* $Pt \| FeCl_2, FeCl_3$ ou bien $Pt \| Fe^{2+}, Fe^{3+}$

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

La réaction est: $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

* $Pt \| MnO_4^-, Mn^{2+}$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\varphi_{MnO_4^-|Mn^{2+}} = \varphi^0_{MnO_4^-|Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{a_{MnO_4^-}\cdot a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}\cdot a^4_{H_2O}}$$

Comme $a_{H_2O} = 1 \implies \varphi_{MnO_4^-|Mn^{2+}} = \varphi^0_{MnO_4^-|Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{a_{MnO_4^-}\cdot a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}}$

* $Pt \| Cu^{2+}, Cu^+$

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

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+} = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu^+} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}}$$

Echelle des potentiels standards

$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$ $\varphi^o = +2,87V$

$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4$ $\varphi^o = +2,10V$

$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 6H_2O$ $\varphi^o = +1,69V$

$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$ $\varphi^o = +1,51V$

$PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 6H_2O$ $\varphi^o = +1,45V$

$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6H_2O$ $\varphi^o = +1,23V$

$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 6H_2O$ $\varphi^o = +0,96V$

$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ $\varphi^o = +0,80V$

$NO_3^- + 2H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + 3H_2O$ $\varphi^o = +0,80V$

$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$ $\varphi^o = +0,40V$

$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ $\varphi^o = +0,34V$

$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $\varphi^o = +0,22V$

$CH_3CHO + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons CH_3CH_2OH + 2H_2O$ $\varphi^o = +0,19V$

$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$ $\varphi^o = 0,00V$

$CH_3CO_2H + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons CH_3CHO + H_2O_2$ $\varphi^o = -0,12V$

$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ $\varphi^o = -0,13V$

$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ $\varphi^o = -0,44V$

$2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}$ $\varphi^o = -0,49V$

$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ $\varphi^o = -0,76V$

$2H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$ $\varphi^o = -0,83V$

$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ $\varphi^o = -1,67V$

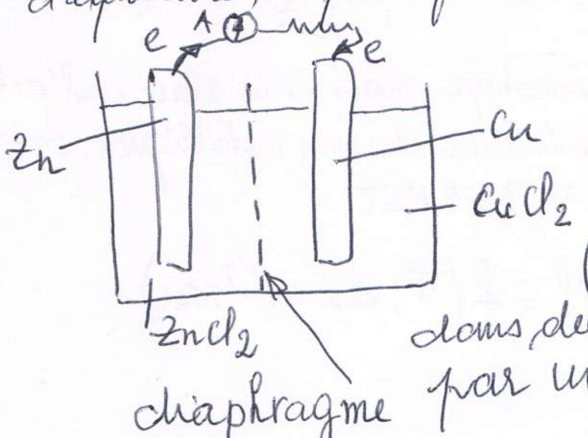
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$ $\varphi^o = -2,71V$

$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs$ $\varphi^o = -2,92.$

$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ $\varphi^o = -3,04V$

5. Equilibre dans une cellule électrochimique.

A partir d'electrodes, possedant differents potentiels d'equilibre, on peut former une cellule électrochimique



Deux électrodes (Conducteur metalliques) contactent avec un électrolyte commun (Conducteur ionique) ou dans deux electrolytes séparés par un diaphragme.

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

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

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

$$\ominus\ Zn \,|\, ZnSO_4 \,\vdots\, CuSO_4 \,|\, Cu\ \oplus$$

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

A gauche, on place l'electrode qui est le siège d'oxydation (production d'électrons), ensuite la nature d'electrolyte qui le contacte; l'electrolyte du deuxième electrode, 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'energie électrique = source de courant), entre les 2 electrodes s'etablit une force électromotrice (f.e.m): E ; toujours positive et se calcule par la formule:

$$E = \varphi_{droite} - \varphi_{gauche} = \varphi_{cathode} - \varphi_{Anode}$$

Ainsi, pour l'exemple précedent (Pile Danniel):

$$E = \varphi_{Cu/Cu^{2+}} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}$$

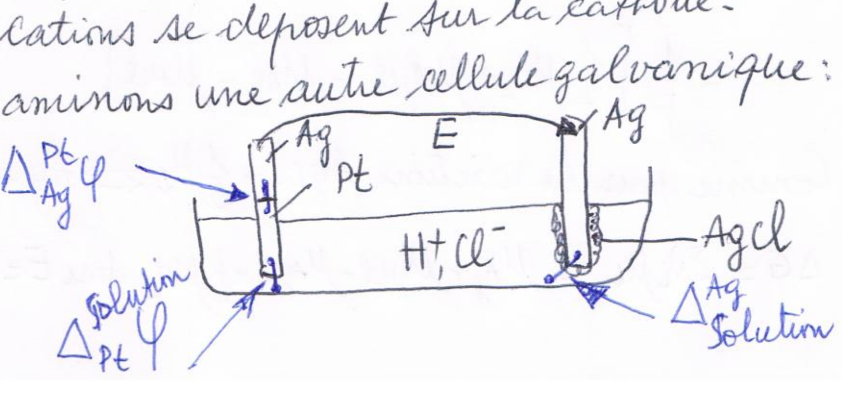
$$= \varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}} - \varphi^0_{Zn/Zn^{2+}} - \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}$$

$$= +0{,}34 - (-0{,}76) + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$= +1{,}16 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

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

Examinons une autre cellule galvanique:



$$Ag|Pt, H_2| HCl|AgCl, Ag.$$

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

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

s'établit un équilibre : $\bar{\mu}_e^{Ag} = \bar{\mu}_e^{Pt}$

donc $\Delta_{Ag}^{Pt}\varphi = \varphi^{Pt} - \varphi^{Ag} = \dfrac{\mu_e^{Pt} - \mu_e^{Ag}}{F}$

- A l'interface : Pt|Solution : $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Pt(e^-) + H^+$

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \bar{\mu}_e^{Pt} + \bar{\mu}_{H^+}^{Solution}$$

$$= \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt} + \mu_{H^+}^{Solution} + F\varphi^{Solution}$$

$$\Longrightarrow \Delta_{Pt}^{Solution}\varphi = \varphi^{Solution} - \varphi^{Pt} = \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu_{H^+}^{Solution} - \mu_e^{Pt}\right)$$

- A l'interface : Solution|Ag. $AgCl + e^-(Ag) \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

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

$$\mu_{AgCl} + \mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_{Ag} + \mu_{Cl^-}^{Solution} - F\varphi_{Cl^-}^{Solution}$$

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

En remplaçant chaque expression, on obtient :

$$E = \frac{1}{F}\left[\frac{1}{2}\mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \left(\mu_{H^+}^{Solution} + \mu_{Cl^-}^{Solution}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{F}\left[\frac{1}{2}\mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{HCl}\right]$$

Comme pour la réaction $AgCl + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Ag + HCl$

$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i = \mu_{Ag} + \mu_{HCl} - \mu_{AgCl} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}$ donc $E = -\Delta G / zF$

Ainsi, on conclut que, la difference de potentiels entre les bornes d'une cellule électrochimique en équilibre st lieé 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 electrochimique (ou cellule galvanique).

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

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

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

Pour $P = Const$: $\Delta G = \Delta H + T d(\Delta G)/dT$

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

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

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'enthropie (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 $P = Const$.

6- Classification des cellules galvaniques :

généralement, elles sont classées selon la source de l'energie électriques

a) Element chimique :

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

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

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

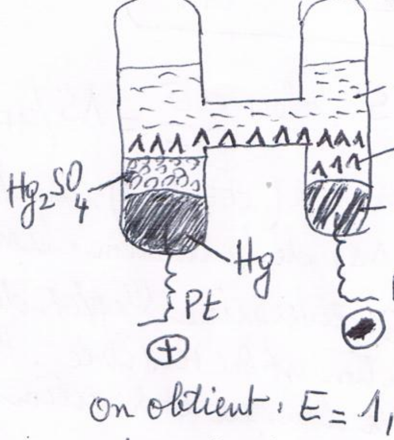
$$= 0,337 - (-0,763) + RT \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

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

Cet élément sert comme source de courant jusqu'à ce que toute l'electrode de Zn ne se dissolve Complètement ou tous les cations Cu^{2+} se deposent 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'element de Weston (1892).



$\ominus$: $Cd^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$ Anode

$\oplus$: $Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{=}$ cathode

on obtient : $E = 1,0183 - 4.10^{-5}(t°C - 20)$

donc à 20°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.

$$\ominus\ Ag\,|\,AgNO_3\,(a_1)\,||\,AgNO_3\,(a_2)\,|\,Ag\ \oplus$$

où $a_2 > a_1$

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

$$= \varphi^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F}\ln a_2 - \left(\varphi^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F}\ln a_1\right)$$

$$= \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

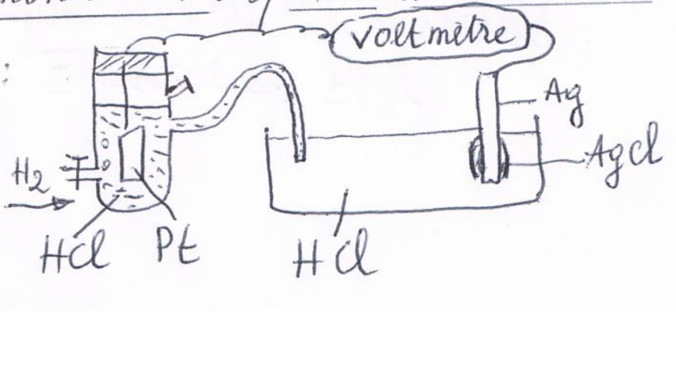
Pour les solutions diluées ($\gamma = 1$) à la place des activités on peut utiliser les concentrations.

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

7. Applications des cellules électrochimiques

a) Détermination des potentiels standards.

Soit la cellule :



Donc il s'agit de :

$$\ominus\ Pt \| H_2, HCl \| AgCl, Ag\ \oplus$$

Anode Cathode

$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ $2\,AgCl + 2e \longrightarrow 2Ag^+ + 2Cl^-$

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

$$= \varphi^0_{H^+/H_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} + \left(\varphi_{Ag,Cl/Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}\right)$$

Comme $\varphi^0_{H^+/H_2} = 0$ et $a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = a^2_{\pm HCl}$

$$E = +\varphi^0_{AgCl/Cl^-} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$$

$$= -\varphi^0_{AgCl/Cl^-} + \frac{2RT}{F}\ln a_{\pm HCl}$$

Comme HCl est un electrolyte fort : il se dissocie totalement

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

soit m

$m_+ = m_- = m.$

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

$a_- = \gamma_- m.$

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

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

$$E = +\varphi^0_{AgCl/Cl^-} - \frac{2RT}{F}\ln m \cdot \gamma_\pm$$

$$E - \frac{2RT}{F}\ln m = +\varphi^0_{AgCl/Cl^-} - \frac{2RT}{F}\ln \gamma_\pm$$

D'après la 1ère approximation de Debye-Huckel.

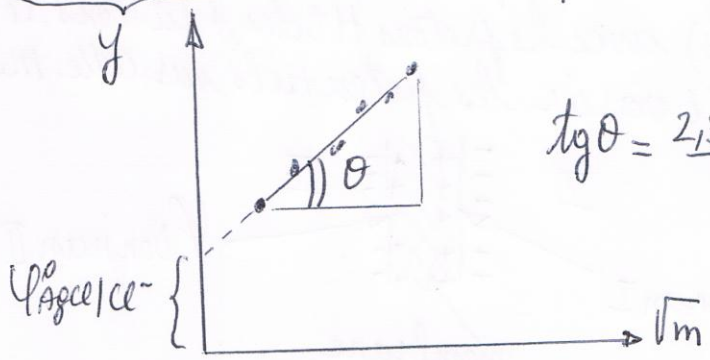
$$\lg \gamma_\pm = -A|z_+ z_-|\sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2$$

$$= \frac{1}{2}\left[m \cdot 1^2 + m \cdot (-1)^2\right]$$

$$= m$$

$$\underbrace{E + \frac{2RT}{F}\ln m}_{y} = \varphi^{o}_{AgCl/Cl^-} + \frac{2{,}3RT}{F}.A.\sqrt{m}$$



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

b) Détermination du produit de solubilité (PS).

Comme $\varphi^{o}_{AgCl/Cl^-} = \varphi^{o}_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F}\ln PS_{AgCl}$

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

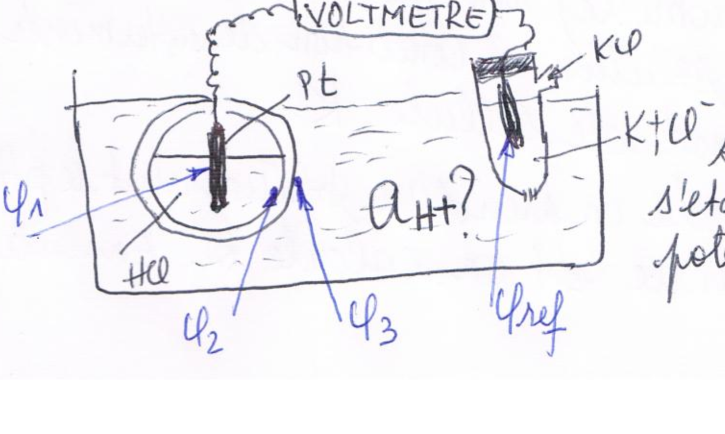
$$lg\,PS_{AgCl} = \frac{0{,}222 - 0{,}799}{0{,}0592} = -9{,}75$$

$$PS_{AgCl} \simeq 1{,}8.10^{-10}.$$

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

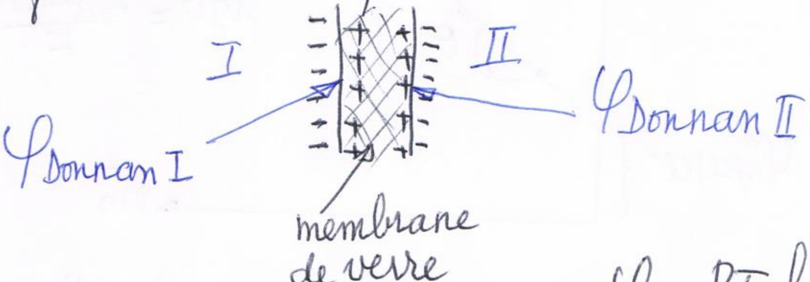
donc $s = \sqrt{PS_{AgCl}}$.

8 - Electrode de verre - mesure de pH.



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

L'electrode 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 : $\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+_1}}{a}$

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

$$\Delta\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_{ref.}$$

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

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

$$\boxed{\Delta\varphi = K - 0{,}059\,pH}$$

Donc la d.d.p ($\Delta\varphi$) 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 $\Delta\varphi$ et l'aide la formule précédente on dettermine 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.
