# Table des matières


**1 Thermodynamique chimique** **3**
1.1 Les concepts de la thermodynamique . . . 3
1.1.1 Systèmes . . . 3
1.1.2 Variables et fonctions d'état . . . 4
1.1.3 Transformations . . . 6
1.1.4 États standards . . . 6
1.2 Les principes de la thermodynamique . . . 7
1.2.1 Le premier principe de la thermodynamique . . . 7
1.2.2 Le second principe de la thermodynamique . . . 8
1.2.3 Le troisième principe de la thermodynamique . . . 11
1.3 Système siège d'une réaction chimique . . . 11
1.3.1 Grandeurs molaires partielles . . . 11
1.3.2 Potentiel chimique . . . 12
1.3.3 Expressions du potentiel chimique . . . 13
1.4 Réactions chimiques et équilibres . . . 16
1.4.1 Grandeurs de réaction . . . 16
1.4.2 Évolution et équilibre . . . 18
1.4.3 Lois de déplacement des équilibres . . . 21

**2 Électrochimie** **25**
2.1 Définitions . . . 26
2.1.1 Notion d'oxydo-réduction . . . 26
2.1.2 Demi-piles et électrodes . . . 27
2.1.3 Cellules électrochimiques . . . 27
2.2 Aspects thermodynamiques . . . 29
2.2.1 Solutions électrolytiques . . . 29
2.2.2 Notion de potentiel électrochimique . . . 32
2.2.3 Interface électrode/solution . . . 33
2.2.4 Loi de Nernst . . . 35
2.3 Applications . . . 37
2.3.1 ddp entre deux phases métalliques . . . 37
2.3.2 Potentiels d'électrode . . . 37
2.3.3 ddp entre deux solutions électrolytiques . . . 39
2.3.4 Prévision des réactions d'oxydo-réduction en solution . . . 42
2.4 Étude des cellules électrochimiques . . . 43

2.4.1 Cellule sans jonction . . . . . 43
2.4.2 Cellule avec jonction . . . . . 44
2.4.3 Cellules électrochimiques en fonctionnement . . . . . 45
2.4.4 Applications des mesures de forces électromotrices . . . . . 47

**3 Thermodynamique des processus irréversibles 51**
3.1 Relations phénoménologiques . . . . . 52
3.1.1 Processus élémentaires . . . . . 52
3.1.2 Processus complexes . . . . . 54
3.2 Théorie d'Onsager . . . . . 55
3.2.1 Équilibre local . . . . . 55
3.2.2 Production d'entropie . . . . . 55
3.2.3 Forces et flux . . . . . 56
3.2.4 Relation de réciprocité . . . . . 58
3.3 Identification des constantes phénoménologiques . . . . . 58
3.3.1 Processus élémentaires . . . . . 58
3.3.2 Processus complexes . . . . . 60

**Bibliographie 61**

# Chapitre 1

# Thermodynamique chimique

## Sommaire


**1.1 Les concepts de la thermodynamique . . . . . 3**
1.1.1 Systèmes . . . . . 3
1.1.2 Variables et fonctions d'état . . . . . 4
1.1.3 Transformations . . . . . 6
1.1.4 États standards . . . . . 6
**1.2 Les principes de la thermodynamique . . . . . 7**
1.2.1 Le premier principe de la thermodynamique . . . . . 7
1.2.2 Le second principe de la thermodynamique . . . . . 8
1.2.3 Le troisième principe de la thermodynamique . . . . . 11
**1.3 Système siège d'une réaction chimique . . . . . 11**
1.3.1 Grandeurs molaires partielles . . . . . 11
1.3.2 Potentiel chimique . . . . . 12
1.3.3 Expressions du potentiel chimique . . . . . 13
**1.4 Réactions chimiques et équilibres . . . . . 16**
1.4.1 Grandeurs de réaction . . . . . 16
1.4.2 Évolution et équilibre . . . . . 18
1.4.3 Lois de déplacement des équilibres . . . . . 21


## 1.1 Les concepts de la thermodynamique

### 1.1.1 Systèmes

#### Définitions

Un **système** est un ensemble de corps délimités par une surface fermée ou enveloppe. Ce qui n'appartient pas au système est le milieu extérieur. Dans tous les cas, il est important, avant de faire un raisonnement thermodynamique de définir le système sur lequel il va s'appliquer.

Un système peut réaliser des échanges avec le milieu extérieur, sous la forme de transfert d'énergie thermique ($Q$), de travail ($W$), ou de matière. On distinguera notamment les cas suivants :

- système ouvert : tous les types d'échange sont possibles.
- système fermé : système n'échangeant avec le milieu extérieur que de l'énergie et de la chaleur, mais pas de matière.
- système thermiquement isolé : le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.
- système isolé : il n'y a pas d'échange entre le système et le milieu extérieur. Notamment, on a $W = Q = 0$.

#### Conventions algébriques

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir. Il convient donc de se doter d'une convention afin de distinguer ces deux cas de figure. Par convention, lorsque le système reçoit, la quantité est comptée positivement pour le système. Ainsi, on a (voir figure 1.1) :

- $Q > 0$ : la chaleur pénètre dans le système (cas des réactions endothermiques).
- $Q < 0$ : le système cède de la chaleur au milieu extérieur (cas des réactions exothermiques).
- $W > 0$ : le système reçoit un travail de la part du milieu extérieur (système récepteur).
- $W < 0$ : le système fournit un travail (système moteur).

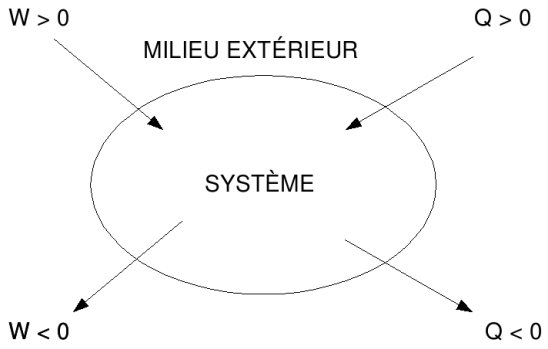


FIG. 1.1 – Conventions de transfert entre le système et le milieu extérieur.

### 1.1.2 Variables et fonctions d'état

#### Variables d'état

Un système peut être défini par la donnée de grandeurs qui définissent l'état macroscopique du système. Ces grandeurs sont appelées **variables d'état**.
*Exemples : le volume $V$, la pression $P$, la température $T$.*

Elles ne dépendent que de l'état présent du système et non des transformations antérieures éventuelles. Les variables d'état peuvent être reliées entre elles par des relations appelées **équations d'état** (par exemple, $PV = nRT$ est l'équation d'état des gaz parfaits).

Pour définir totalement un système physico-chimique, il faut connaître les variables physiques ($P$, $T$, $V$) et les variables chimiques fixant la composition du système (les quantités de matière de chacune des espèces). Ces variables peuvent être de deux types :

- *variables extensives* : variables proportionnelles à la quantité de matière, définies pour l'ensemble du système. Le nombre de moles et le volume par exemple sont des variables extensives.
- *variables intensives* : variables indépendantes de la quantité de matière, définies en chaque point du système. La pression et la température sont des variables intensives.

### Fonctions d'état

Les **fonctions d'état** sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. Leur valeur ne dépend donc pas des transformations antérieures. De même, la variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi. *Exemples : l'énergie interne $U$, l'enthalpie $H$, l'entropie $S$, l'énergie libre $F$, l'enthalpie libre $G$ sont toutes des fonctions d'état.*

La variation d'une variable ou d'une fonction d'état $Z$ au cours d'une transformation est la somme d'un terme d'échange ($\delta_e Z$) avec le milieu extérieur et d'un terme de création interne ($\delta_i Z$) :

$$dZ = \delta_e Z + \delta_i Z$$

$\delta_e Z$ et $\delta_i Z$ ne sont pas des fonctions d'état et dépendent du chemin suivi, au contraire de $dZ$. S'il n'y a pas de création ($\delta_i Z = 0$), $Z$ est dite conservative.

Les fonctions d'état ont la propriété d'être des différentielles totales exactes. Ceci se traduit mathématiquement, pour une fonction $f(x, y, z)$ dépendant des variables $x$, $y$, et $z$ par la relation suivante :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Par exemple, pour l'énergie interne d'un système $U(S, V, n_i)$ :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,V,n_i \neq n_j} dn_j$$

### 1.1.3 Transformations

On distinguera certaines transformations :
- isotherme : température constante.
- monotherme : les températures initiale et finale sont les mêmes.
- isobare : pression constante.
- monobare : les pressions initiale et finale sont les mêmes.
- isochore : volume constant.
- adiabatique : pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$).
- réversible : transformation quasi-statique (c'est-à-dire constituée d'une série continue d'états d'équilibre infiniment proches) réalisable en sens direct et opposé (en repassant par les mêmes états d'équilibre). Elle se caractérise par $\delta_i S = 0$.

### 1.1.4 États standards

L'**état standard** d'un constituant est son état à une pression égale à la pression standard $P^0 = 1\,bar = 10^5\,Pa$ (à ne pas confondre avec la pression normale, égale à $1,013\,bar$). Il existe donc un état standard pour chaque température $T$. On définit l'état standard selon le type de constituant :
- gaz quelconque (pur ou en mélange) : c'est l'état du même gaz supposé parfait pris à la même température $T$ et sous la pression $P^0$.
- constituant en phase condensée (liquide, solide, pur ou en mélange) : c'est l'état du même constituant pur dans le même état physique à la même température et sous la pression $P^0$.
- constituant en solution aqueuse : c'est un état hypothétique de ce soluté à la concentration standard $C^0 = 1\,mol.L^{-1}$ sous la pression $P^0$, les interactions entre particules du soluté étant nulles comme à dilution infinie.

Un système chimique standard est un système fictif dans lequel chacun des constituants serait dans son état standard à la température $T$. De même, une réaction standard est une réaction isotherme dans laquelle tous les constituants sont pris isolément dans leur état standard à la température $T$ et donnent, selon la stœchiométrie de la réaction, les produits isolés dans leur état standard.

L'**état standard de référence** d'un élément chimique à la température $T$ est l'état standard du corps pur simple de cet élément le plus stable et dans l'état le plus stable à cette même température. Il existe donc un état de référence pour chaque température.
*Exemples :*
- chlore à $298\,K$ : $Cl_2(g)$ à $298\,K$ sous $P^0$.
- iode à $298\,K$ : $I_2(s)$ à $298\,K$ sous $P^0$.

*Exceptions :*
- $H, N, O, F, Cl$ : c'est toujours le gaz $X_2(g)$ quelle que soit la température.
- $C$ : c'est toujours le carbone graphie $C(gr)$ quelle que soit la température.

## 1.2 Les principes de la thermodynamique

La thermodynamique est gouvernée par trois grands principes dont les deux premiers sont les plus utilisés, et qui permettent de décrire l'évolution et les états d'équilibre des systèmes.

### 1.2.1 Le premier principe de la thermodynamique

**Énoncé**

- Pour tout système, il exite une fonction d'état extensive dite énergie interne, notée $U$.
- Lors de l'évolution d'un système fermé entre deux états 1 et 2, la variation d'énergie interne est la somme du travail et du transfert d'énergie thermique reçus du milieu extérieur :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

  que l'on peut aussi écrire sous forme différentielle :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

**Remarques**

- Le travail $W$ et le transfert de chaleur $Q$ ne sont pas des fonctions d'état (leur valeur dépend du chemin suivi lors de la transformation), mais $U$ est une fonction d'état.
- L'énergie interne est conservative : $dU = \delta_e U + \delta_i U$ avec $\delta_i U = 0$. Le premier principe est donc un principe de conservation de l'énergie.
- Pour un système isolé, $\Delta U = 0$ : l'énergie interne est constante (vrai notamment pour l'univers).

**Expression du travail**

Le travail $W$ peut avoir plusieurs formes et être un travail mécanique, électrique, ou autre. Un travail qui existe fréquemment en chimie est le travail des forces de pression. Son expression est la suivante :

$$\delta W = -P_{ext}\, dV$$

où $P_{ext}$ est la pression imposée par le milieu extérieur.

Dans le cas d'un système constamment en équilibre mécanique avec le milieu extérieur, il y a égalité de la pression extérieure avec la pression du système ($P = P_{ext}$). On peut donc souvent écrire :

$$\delta W = -P dV$$

**Transformations particulières**

On se place dans le cas où le seul travail est celui des forces pressantes.

Dans le cas d'un système subissant une transformation isochore ($dV = 0$), le travail des forces de pression est nulle. On a donc :

$$dU = \delta Q_V = C_V dT$$

où $C_V$ est la capacité calorifique à volume constant, définie notamment par : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

Dans le cas d'un système subissant une transformation isobare, en considérant le système en équilibre mécanique avec le milieu extérieur ($P = P_{ext}$), on introduit la fonction enthalpie $H$ définie par : $H = U + PV$. En appliquant le premier principe, on a :

$$dU = \delta W + \delta Q_P = \delta Q_P - PdV$$

d'où on tire : $\delta Q_P = dU + PdV = d(U + PV)$.

Au final, on a donc :

$$dH = \delta Q_P = C_P dT$$

où $C_P$ est la capacité calorifique à pression constante, définie notamment par : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

### 1.2.2 Le second principe de la thermodynamique

Si le premier principe est un principe de conservation, le second principe est un principe d'évolution.

**Énoncé**

- Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive dite entropie et notée $S$.
- Lors d'une évolution, la variation de l'entropie est donnée par :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

- Le terme d'échange est donné par :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

- Le terme de création interne d'entropie est toujours positif :

$$\delta_i S \geq 0$$

**Conséquences**

Pour un système isolé, l'entropie ne peut qu'augmenter. En effet, on a $\delta Q = 0$, et donc $\delta_e S = 0$, d'où $dS = \delta_i S \geq 0$. L'entropie $S$ n'est donc pas conservative.

Pour une évolution réversible, on a $\delta_i S = 0$. La variation d'entropie se réduit donc au terme d'échange. On peut alors écrire : $\delta S = \frac{\delta Q}{T}$.

### Exemple d'utilisation

On considère un système $\Sigma$ isolé constitué de deux corps $\Sigma_1$ et $\Sigma_2$. À l'intérieur du système, on imagine une transformation réversible avec seulement des échanges de chaleur entre $\Sigma_1$ et $\Sigma_2$.

- Le système $\Sigma$ étant isolé, on a : $dS = \delta_i S \geq 0$.
- $S$ étant extensive, on a : $dS = dS_1 + dS_2$.
- $dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1}$ et $dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2}$.
- le système étant isolé, $\delta Q_1 = -\delta Q_2$.

De tout ceci, on tire :

$$dS = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

$\delta Q_1$ et $\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ ont donc le même signe. Ainsi, si $T_1$ est supérieur à $T_2$, $\delta Q_1 \leq 0$ : $\Sigma_1$ cède donc de la chaleur à $\Sigma_2$. Le transfert de chaleur se fait donc du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.

### Interprétation statistique de l'entropie

En 1877, Boltzmann donne une interprétation statistique de l'entropie, par la formule :

$$S = k \; ln(\Omega)$$

$k$ est la constante de Boltzmann, qui vaut $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$, et $\Omega$ est le nombre de micro-états accessibles au système. C'est pourquoi on dit souvent que l'entropie mesure le désordre, car plus le nombre de micro-états accessibles au système est important, plus $S$ est grande. *Conséquence : l'entropie d'une mole d'eau gazeuse est plus grande que celle d'une mole d'eau liquide, elle-même plus grande que celle d'une mole d'eau solide.*

### Énergie libre et enthalpie libre

Considérons un système en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur ($T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$). Le travail $\delta W$ peut être décomposé entre le travail des forces pressantes $\delta W_P = -PdV$ et les autres formes de travail $\delta W'$. L'application des deux premiers principes de la thermodynamique donne :

- Premier principe : $dU = \delta W + \delta Q = \delta W_P + \delta W' + \delta Q$
- Second principe : $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S$

En remplaçant $\delta Q$ par son expression en fonction de $dS$, on obtient :

$$-T\delta_i S = dU - TdS + PdV - \delta W'$$

On va alors distinguer deux cas :

1. Volume constant ($dV = 0$) :
   On définit l'énergie libre $F = U - TS$, et on a alors : $dF \leq \delta W'$.
   Notamment, si seules les forces de pression travaillent : $dF \leq 0$
2. Pression constante :
   On définit l'enthalpie libre $G = U - TS + PV = H - TS$, et on a alors : $dG \leq \delta W'$.
   Notamment, si seules les forces de pression travaillent : $dG \leq 0$

Ces deux fonctions permettent donc de déterminer l'évolution d'un système soumis à une transformation dans le cas où seules les forces pressantes travaillent :
- à volume et température constants, $F$ diminue.
- à pression et température constantes, $G$ diminue.

L'enthalpie libre est donc une fonction d'importance capitale en chimie, puisque la plupart du temps, on se place dans des conditions de pression constante, et que la connaissance de $G$ nous permet de déterminer l'évolution du système ainsi que les conditions d'équilibre (lorsque $G$ est constante et minimale).

### Différentielle des fonctions d'état

Si seule la pression travaille au cours d'une transformation réversible ($\delta_i S = 0$) sans réaction chimique, on a : $\delta W = -PdV$ et $\delta Q = TdS$. On a donc, d'après le premier principe, pour une transformation réversible :

$$dU = TdS - PdV$$

Et on en déduit, pour l'enthalpie, l'énergie libre, et l'enthalpie libre :

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Toutes ces fonctions étant des fonctions d'état, leur variation ne dépend pas du chemin suivi. Ces expressions restent donc valables même dans le cas de transformations non réversibles.

### Variations de $G$

La relation de Gibbs-Helmholtz donne la variation de l'enthalpie libre avec la température :

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

La variation de $G$ avec la pression s'obtient directement à partir de l'expression de la différentielle de G :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

### 1.2.3 Le troisième principe de la thermodynamique

Aussi appelé principe de Nernst, son énoncé est le suivant :

L'entropie de tout corps pur cristallisé au zéro absolu ($0K$) est nulle :

$$\forall P, S(0K, P, cr) = 0$$

L'intérêt de ce troisième principe est de pouvoir calculer une valeur absolue de l'entropie à toute température.

## 1.3 Système siège d'une réaction chimique

Dans ce chapitre, on considère que le système est en réaction chimique. On symbolisera généralement cette réaction par l'équation suivante :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Les $\nu_i$ sont les coefficients stœchiométriques algébriques, positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

Du fait de la réaction chimique, les quantités de matière des constituants $A_i$ vont être modifiées et les fonctions d'état ($U$, $H$, $S$,...) vont dépendre explicitement des variables $n_i$.

### 1.3.1 Grandeurs molaires partielles

#### Grandeur molaire pour un corps pur

Soit un corps pur et $Z$ une grandeur extensive qui le caractérise (par exemple le volume $V$, ou la quantité de matière $n$). La grandeur molaire $Z_m$ associée à $Z$ représente la valeur prise par $Z$ pour une mole de corps pur. La traduction mathématique est la suivante :

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

*Exemple : volume molaire d'un gaz parfait.*
*Pour un gaz parfait, on a* $V = \frac{nRT}{P}$, *donc :* $V_m = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{P,T} = \frac{RT}{P}$.

#### Grandeur molaire partielle

Dans un mélange, la grandeur $Z$ dépend non plus d'une seule quantité de matière, mais de plusieurs quantités : $Z(P, T, n_i)$. La grandeur molaire partielle associée à $Z$ est alors définie par :

$$Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i}$$

La valeur de $Z$ peut être calculée à partir des grandeurs molaires partielles $Z_{m,i}$ :

$$Z(T,P,n_i) = \sum_j n_j Z_{m,j} = \sum_j n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{P,T,n_i}$$

Ceci se démontre en utilisant le théorème d'Euler et le fait que les variables d'état sont des fonctions homogènes de degré 1 par rapport aux variables $n_i$.

### 1.3.2 Potentiel chimique

#### Définition

Par définition, le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$$

On peut donc écrire les relations suivantes :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

#### Relation de Gibbs-Duhem

En différenciant l'expression $G = \sum_i \mu_i n_i$ et en comparant le résultat obtenu avec la différentielle de $G$ écrite au paragraphe précédent, on obtient la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

Cette relation permet de déterminer le potentiel chimique d'une espèce dans un mélange, en remarquant que, à pression et température constantes, elle devient : $\sum_i n_i d\mu_i = 0$.

#### Autres expressions du potentiel chimique

Le potentiel chimique peut également être défini à partir de dérivées partielles des autres fonctions d'état :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$$

Ceci permet également de réécrire les différentielles de ces fonctions dans le cas de systèmes sièges de réactions chimiques :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

**Influence de $T$ et $P$ sur le potentiel chimique**

- Influence de $P$ :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = V_{m,i}$$

- Influence de $T$ :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -S_{m,i}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

### 1.3.3 Expressions du potentiel chimique

Il est possible d'obtenir une expression du potentiel chimique d'un constituant en intégrant l'équation $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = V_{m,i}$. Dans la suite, on notera avec une * les grandeurs qui correspondent à un corps pur.

**Espèce gazeuse**

Pour un gaz parfait pur, on a $V_m = \frac{RT}{P}$, où $P$ est la pression du gaz. On obtient alors l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait :

$$\mu^* = \mu^0(T) + RT\ ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$\mu^0$ est le potentiel chimique standard du gaz, valeur de $\mu$ pour une pression égale à la pression standard $P^0$. Ce potentiel chimique standard ne dépend que de la température $T$.

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, on a $V_{m,i} = \frac{RT}{P_i}$, où $P_i$ est la pression partielle du gaz. On a donc :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

Dans le cas d'un gaz réel, la pression partielle est remplacée par la fugacité $f_i$ :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right)$$

$f_i$ est relié à la pression par la relation $f_i = \gamma_i P_i$, où $\gamma_i$ est le coefficient de fugacité (pour un gaz parfait, $\gamma_i = 1$).

### Espèce en phase condensée

*Solide ou liquide pur :*

Dans le cas d'une phase condensée pure, le volume molaire partiel dépend peu de la pression. On obtient donc :

$$\mu^* = \mu^0 + V_m(P - P^0) \approx \mu^0$$

En général, on peut négliger le terme $V_m(P-P^0)$. En effet, pour le cas d'une mole d'eau liquide sous une pression de 2 bar, on a $V_m = 18\,cm^3 = 18.10^{-6}\,m^3$ et $P - P^0 = 10^5\,Pa$, d'où un terme correctif égal à $1,8\,J$. Ce terme peut cependant parfois avoir une importance pour certaines applications (en géologie lorsque de hautes pressions sont rencontrées, ou dans le cas du calcul d'une pression osmotique).

On peut également obtenir l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en considérant ce liquide en équilibre avec sa vapeur. Cette vapeur est sous une pression appelée pression de vapeur saturante $P^*_{sat}$, qui dépend de la température. Comme on est à l'équilibre, on a :

$$\mu^*_l = \mu^*_g = \mu^0 + RT\ ln\left(\frac{P^*_{sat}}{P^0}\right)$$

Pour un mélange de liquide, on a toujours un équilibre entre le composé en phase liquide et en phase vapeur à la pression $P_i$. On a donc : $\mu_{i,l} = \mu_{i,g} = \mu^0_{i,g} + RT\ ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$.
En remplaçant $\mu^0_{i,g}$ par son expression en fonction de $\mu^*_{i,l}$, on obtient :

$$\mu_{i,l} = \mu^*_{i,l} + RT\ ln\left(\frac{P_i}{P_{i,sat}}\right)$$

*Loi de Raoult et mélange idéal :*

On dit qu'un constituant $i$ d'un mélange suit la loi de Raoult si la pression partielle de la vapeur de $i$ s'exprime en fonction de la fraction molaire de $i$ dans le mélange selon :

$$P_i = x_i P^*_{i,sat}$$

Un mélange idéal est un mélange dans lequel les différents constituants suivent la loi de Raoult. On a alors :

$$\mu_{i,l} = \mu^*_{i,l} + RTln\,(x_{i,l})$$

Physiquement, une mélange de deux composés $A$ et $B$ est idéal si les interactions $A-B$ sont similaires aux interactions $A-A$ et $B-B$. Dans le cas où $A$ est très majoritaire devant $B$ (c'est le cas où $A$ est un solvant), on peut négliger les interactions $A-B$ devant les interactions $A-A$, donc $A$ suit un comportement idéal. De plus, comme $x_A \longrightarrow 1$, on a, pour un solvant :

$$\mu_{i,solvant} = \mu^*_{i,l}$$

*Loi de Henry et cas du soluté :*

Dans le cas d'un soluté ($x_i \longrightarrow 0$), on constate qu'il existe toujours une constante $K_H$, appelée constante de Henry, telle que $P_i = x_i K_{Hi}$. Ainsi, on peut écrire :

$$\mu_{i,l} = \mu^0_{i,\infty} + RTln\,(x_i)$$

$\mu^0_{i,\infty}$ est un potentiel chimique standard qui correspond à un état hypothétique pour lequel $x_i \longrightarrow 1$, tout en étant infiniment dilué.

### Activité et coeffcient d'activité

On remarque que toutes les expressions vues jusqu'à présent dans des cas idéaux peuvent se mettre sous la forme :

$$\mu_i = \mu^0_i + RT\ ln\,(a_i)$$

$\mu^0_i$ est un potentiel chimique standard, qui correspond au potentiel chimique quand $i$ est dans son état standard. $a_i$ est l'activité du constituant $i$, nombre sans dimension dont l'expression dépend de l'état physico-chimique de $i$. L'activité s'exprime selon :

$$a_i = \frac{X_i}{X^0}$$

$X_i$ est la variable intensive utilisée pour caractériser la proportion de l'espèce $i$ (la pression partielle dans le cas de gaz, la concentration ou la molalité pour les solutés,...) et $X^0$ la valeur de $X_i$ dans les conditions standards.

Dans le cas de mélanges non idéaux, on introduit un coefficient d'activité $\gamma_i$ qui mesure l'écart à l'idéalité (comme le coefficient de fugacité dans le cas d'un gaz réel), et on écrira :

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X^0}$$

En pratique, on retiendra les expressions des activités dans les cas suivants :

| **Système idéal** | **Activité** | **Système réel** | **Activité** |
|---|---|---|---|
| Gaz parfait | $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ | Gaz réel | $a_i = \frac{f_i}{P^0}$ , $\lim\limits_{P_i \to 0} \gamma_i = 1$ |
| Solution idéale | $a_i = x_i$ | Solution réelle | $a_i = \gamma_i x_i$ , $\lim\limits_{x_i \to 1} \gamma_i = 1$ |
| Liquide, solide pur, solvant | $a_i = 1$ | | |
| Soluté (très dilué) | $a_i = \frac{C_i}{C^0}$ | soluté (peu dilué) | $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$ , $\lim\limits_{C_i \to 0} \gamma_i = 1$ |

TAB. 1.1 – Activités

## 1.4 Réactions chimiques et équilibres

Dans ce chapitre, on considère une nouvelle fois que le système est en réaction chimique, que l'on symbolisera par l'équation suivante :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

On se placera également dans l'hypothèse d'un système fermé siège d'une unique réaction chimique.

### 1.4.1 Grandeurs de réaction

#### Avancement d'une réaction

On peut caractériser l'avancement d'une réaction par les quantités de matière de chacun des réactifs à un instant donné. Ainsi, au cours de la réaction, les grandeurs thermodynamiques sont fonction de la pression $P$, de la température $T$, et des quantités de matières $n_i$, c'est-à-dire par exemple $U = U(P, T, n_i)$.

Les différentes quantités de matière du système sont néanmoins reliées entre elle par l'avancement $\xi$ de la réaction (aussi appelée variable de De Donder) :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \qquad \text{et} \qquad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

On peut alors exprimer les grandeurs thermodynamiques en fonction de $T$, $P$, et $\xi$ : $Z = Z(P, T, \xi)$.

#### Grandeurs de réaction

On définit les grandeurs thermodynamiques de réactions à l'aide de l'opérateur de Lewis $\Delta_r$ défini par :

$$\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

Ainsi, on définit les quantités suivantes :

- Énergie interne de réaction : $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{P,T}$
- Enthalpie de réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T}$
- Entropie de réaction : $\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T}$
- Enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$

Pour une réaction fictive où tous les réactifs et produits sont dans l'état standard, on obtient les grandeurs standards de réaction, notées $\Delta_r Z^0$.

Jusqu'à présent, nous avons écrit la différentielle des fonctions thermodynamiques $Z$ selon :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_j Z_{m,j} dn_j$$

En introduisant maintenant l'avancement de la réaction, on obtient :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_j \nu_j Z_{m,j} d\xi$$

On obtient ainsi une expression de $\Delta_r Z$ en fonction des grandeurs molaires partielles $Z_{m,j}$ :

$$\Delta_r Z = \sum_j \nu_j Z_{m,j}$$

À pression et température constantes, on a donc :

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r Z d\xi$$

Très souvent, on peut considérer que $\Delta_r Z$ est indépendant de $\xi$, et on a alors en prenant $\xi_1 = 0$ :

$$\Delta Z = \xi \Delta_r Z$$

### Intérêt des grandeurs de réactions

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est souvent utilisée pour indiquer le caractère exothermique (dégagement de chaleur au cours de la réaction) ou endothermique (absorption de chaleur) de la réaction. Ceci n'est en théorie valable qu'à pression et température constantes (cas le plus courant en chimie), et si on peut confondre $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^0$ (ce qui est souvent le cas). En effet, dans ce cas, on a alors :

$$\Delta H = Q_P = \xi \Delta_r H^0$$

Donc pour une réaction se déroulant en sens direct ($\xi \geq 0$), le système cède de la chaleur si $\Delta_r H^0 \leq 0$ : la réaction est alors exothermique. Au contraire, une réaction endothermique est alors caractérisée par $\Delta_r H^0 \geq 0$.

L'entropie (standard) de réaction donne quant à elle une indication sur l'augmentation du désordre amené par la réaction. Son signe peut être assez facilement évalué :

1. On calcule la variation du nombre de moles de gaz (notée $\Delta\nu_{gaz}$) pendant la réaction : si $\Delta\nu_{gaz} \geq 0$ (respectivement $\Delta\nu_{gaz} \leq 0$), $\Delta_r S^0$ sera très certainement positif (respectivement négatif).
2. Si $\Delta\nu_{gaz} = 0$, on peut supposer que $\Delta_r S^0$ est positif si la réaction augmente le nombre de molécules.

L'enthalpie libre de réaction va donner des informations sur l'évolution du système et l'enthalpie libre standard de réaction des informations sur l'état d'équilibre, ce que nous verrons dans le paragraphe suivant.

#### Calcul des grandeurs de réaction

Les grandeurs standards de réaction sont tabulées pour les réactions de formation (qui correspondent à des réactions plus ou moins fictives dans lesquelles une mole du composé est produite à partir des corps purs simples les plus stables des éléments qui le composent). Il est ainsi possible de calculer les grandeurs standards de réaction pour une réaction quelconque en utilisant la loi de Hess :

Si une réaction est une combinaison linéaire de réactions données, les grandeurs de réaction de cette réaction se déduisent des grandeurs de réaction des autres réactions par la même combinaison linéaire. En termes mathématiques :

$$(\Re) = \sum_i \alpha_i \left(\Re_i\right) \Longleftrightarrow \Delta_r Z = \alpha_i \Delta_r Z_i$$

On peut également calculer les enthalpies et entropies de réactions à différentes températures à l'aide des lois de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_P$$
$$\frac{d\Delta_r S}{dT} = \frac{\Delta_r C_P}{T}$$

$\Delta_r C_P$ représente la variation des capacités calorifiques molaires au cours de la réaction : $\Delta_r C_P = \sum_i \nu_i C_{P,i}$

#### Relations utiles

Certaines relations vont nous être utiles pour calculer les grandeurs de réaction. Parmi celles-ci, on peut citer :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$
$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

### 1.4.2 Évolution et équilibre

On se placera, dans ce paragraphe, sauf mention contraire, dans les hypothèses suivantes :

- système fermé en transformation physico-chimique.
- $P$ et $T$ uniformes dans le système.
- toutes les phases uniformes.
- système en équilibre mécanique avec le système extérieur, de telle façon que $P = P_{ext}$.

### Affinité chimique

L'affinité chimique est une grandeur associée à une réaction, définie par la formule :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = -\Delta_r G = -\sum_i \nu_i \mu_i$$

De même, on définit l'affinité chimique standard par :

$$\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = -\sum_i \nu_i \mu_i^0$$

L'affinité chimique n'apporte donc pas de nouvellle information, puisqu'elle est juste l'opposée de l'enthalpie standard de réaction. Son emploi est néanmoins plus intuitif que celui de $\Delta_r G$, ce que l'on verra par la suite.

### Conditions d'équilibre et d'évolution d'un système en réaction chimique

Le sens d'évolution d'une réaction est donnée par le signe de l'affinité (ou de l'enthalpie libre de réaction) :

- $(\mathcal{A} > 0 \iff \Delta_r G < 0) \implies$ évolution dans le sens direct ("vers la droite").
- $(\mathcal{A} < 0 \iff \Delta_r G > 0) \implies$ évolution dans le sens indirect ("vers la gauche").
- $(\mathcal{A} = 0 \iff \Delta_r G = 0) \implies$ condition d'équilibre.

*Démonstration :*
Le principe de cette démonstration est d'écrire la différentielle de l'enthalpie libre de deux façons. Tout d'abord en appliquant les deux premiers principes de la thermodynamique, puis en utilisant sa propriété de différentielle totale exacte. L'application des principes de la thermodynamique (de la même façon qu'exposée dans le paragraphe 1.2.2) aboutit à :

$$dG = VdP - SdT - T\delta_i S$$

Par ailleurs, on a :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = VdP - SdT - \mathcal{A}d\xi$$

Ces relations étant vraies pour tout couple $(P, T)$, il en résulte que :

$$\mathcal{A}d\xi = T\delta_i S = -\Delta_r G d\xi \geq 0$$

$\mathcal{A}$ et $d\xi$ sont donc de même signe, ce qui permet d'obtenir les conditions d'évolution et d'équilibre énoncées précédemment.

### Équilibre chimique et état d'équilibre

Un état d'équilibre se traduit par une absence d'évolution ($d\xi = 0$ mais $\mathcal{A}$ n'est pas forcément nulle). C'est le cas par exemple quand une réaction est totale mais qu'un réactif est en défaut. On peut dire grossièrement que la réaction "veut" se dérouler, mais qu'elle ne le peut pas par manque d'un réactif.

En revanche, un équilibre chimique se traduit par une absence d'évolution macroscopique (mais pas forcément microscopique : les réactions directes et indirectes se déroulent à la même vitesse) et est donc caractérisé par $d\xi = 0$ et $\mathcal{A} = 0$.

### Réactions simultanées

Par un raisonnement similaire, on aboutirait à la condition d'équilibre suivante, en notant $\mathcal{A}_j$ l'affinité de la réaction $j$ :

$$\forall j : \mathcal{A}_j = 0$$

La condition d'évolution est alors, en notant $\xi_j$ l'avancement de la réaction $j$ :

$$\sum_j \mathcal{A}_j d\xi_j \geq 0$$

Il est donc possible, dans le cas de réactions couplées, qu'une réaction aille dans le sens "défavorable" thermodynamiquement (c'est-à-dire qu'on aurait $\mathcal{A}_j d\xi_j \leq 0$). C'est d'ailleurs un cas de figure qui se rencontre assez fréquemment en milieu biologique (par exemple dans le cas de la synthèse de l'urée).

### Étude de l'équilibre

En développant les expressions des potentiels chimiques (obtenues dans le paragraphe 1.3.3) dans l'expression $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$), on obtient :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i ln\,(a_i^{\nu_i})$$

Lorsque tous les constituants sont dans leur état standard (ce qui correspond à $a_i = 1$), $\Delta_r G = \Delta_r G^0$, donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \sum_i ln\,(a_i^{\nu_i})$$

On définit alors :
- la constante d'équilibre $K^0$ telle que $\Delta_r G^0 = -RT\ ln\,K^0$.
- le quotient réactionnel $Q$ tel que $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$.

Ceci permet ainsi d'écrire :

$$\Delta_r G = RTln\frac{Q}{K^0} \qquad \text{ou} \qquad \mathcal{A} = RTln\frac{K^0}{Q}$$

### Constante d'équilibre

On peut obtenir une expression de $K^0$ en fonction des activités des composés à l'équilibre. En effet, à l'équilibre, $\Delta_r G = 0$, ce qui correspond à :

$$K^0 = Q_{eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

La constante d'équilibre est égale à $K^0(T) = exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$, donc sa valeur ne dépend que de la température. La variation de $K^0$ en fonction de $T$ est donnée par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d\,(lnK^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Ceci implique que, pour une réaction endothermique (respectivement exothermique), une élévation de température va augmenter (respectivement diminuer) $K^0$.

*Démonstration :*
*Il suffit de combiner les relations de Gibbs-Helmholtz appliquée à $\Delta_r G^0$ et la définition de la constante d'équilibre ($\Delta_r G^0 = -RTlnK^0$).*

## 1.4.3 Lois de déplacement des équilibres

### Variance

La description d'un système physico-chimique nécessite *a priori* la connaissance de tous les paramètres intensifs, c'est-à-dire la température, la pression, et la fraction molaire de tous les composés dans chacune des phases. Néanmoins il existe des relations entre certains d'entre ces paramètres (par exemple, dans chacune des phases, la somme des fractions molaires est égale à 1). Ainsi, il n'est pas possible de choisir dépendamment tous ces paramètres.

La variance $\mathcal{V}$ d'un système physico-chimique est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives dont on doit fixer la valeur pour décrire complètement un état d'équilibre intensif de ce système physico-chimique. Autrement dit, une fois ces $\mathcal{V}$ paramètres fixés, il existe un unique état d'équilibre compatible avec ces valeurs.

La variance peut se calculer directement, en notant $X$ le nombre de paramètres intensifs et $Y$ le nombre de relations indépendantes entre ces $X$ variables :

$$\mathcal{V} = X - Y$$

On peut également calculer cette variance à l'aide de la règle des phases de Gibbs :

$$\mathcal{V} = 2 + N - \phi - R$$

$N$ est le nombre de constituants physico-chimiques, $\phi$ le nombre de phases, et $R$ le nombre de relations indépendantes entre les paramètres intensifs.

### Déplacement ou rupture d'équilibre

À partir d'un système en équilibre, on modifie un paramètre en gardant tous les autres constants. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- Rien : pas de changement de l'avancement de la réaction.
- Déplacement vers un nouvel état d'équilibre.
- Rupture d'équilibre : un des constituants physico-chimiques disparaît.

Dans les deux derniers cas, le paramètre modifié est alors appelé facteur d'équilibre. De manière générale, si la variance vaut 0 ou 1, on aura rupture d'équilibre lors de la modification d'un facteur d'équilibre. Pour une variance supérieure ou égale à 2, on aura déplacement d'équilibre.

*Exemple de l'équilibre liquide/vapeur de l'eau :* $H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$
*La variance de cet équilibre est* $\mathcal{V} = 2 + 2 - 2 - 1 = 1$. *Ceci signifie que lorsque cet équilibre existe, on ne peut fixer qu'un paramètre intensif. Autrement dit, à une température* $T$ *donnée, il n'existe qu'une seule pression pour laquelle cet équilibre existe. Si on choisit de modifier* $T$ *en gardant* $P$ *constant, on aura rupture d'équilibre.*

### Lois de déplacement d'équilibre

Les déplacements d'équilibre peuvent être prédit à l'aide de la loi générale de modération de Le Châtelier :
Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée, c'est-à-dire en modère les effets.

*Variation de pression à température constante :*
Une augmentation de pression appliquée à un système fermé provoque un déplacement dans le sens d'une diminution de volume, c'est-à-dire notamment une diminution de la quantité de gaz.

*Variation de température :*
Une augmentation de température appliquée à un système fermé à pression ou volume constant provoque un déplacement dans le sens endothermique.

*Ajout de constituant :*
Ce cas est très particulier. En effet, on n'est plus dans le cas d'un système fermé, mais dans celui d'un système ouvert. De plus, lorsqu'on ajoute un constituant, on ne modifie pas directement une variable intensive, mais une quantité de matière qui est une variable extensive. La loi de Le Châtelier s'applique néanmoins si l'on considère la fraction molaire du constituant ajouté qui doit diminuer (si le constituant est actif, c'est-à-dire qu'il intervient dans l'équation-bilan). Il existe différentes règles suivant les conditions opératoires.

1. L'ajout de constituant actif à $T$ et $V$ constants provoque un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens de la consommation du constituant ajouté.
2. L'ajout de constituant inactif à $T$ et $V$ constants ne provoque aucun déplacement de l'équilibre.
3. L'ajout de constituant actif à $T$ et $P$ constantes provoque un déplacement ou une rupture de l'équilibre dont le sens peut dépendre des conditions de l'équilibre initial.
4. L'ajout de constituant inactif à $T$ et $P$ constantes provoque un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens de l'augmentation de la quantité de gaz.

### Démonstration des lois de déplacement

Même si la loi de modération de Le Châtelier est initialement une loi expérimentale, il est possible de démontrer chacune des lois de déplacement d'équilibre énoncée précédemment. Le principe de la démonstration est toujours le suivant :

1. Au départ, le système est en équilibre chimique, donc $\mathcal{A} = 0$
2. On réalise un variation infinitésimale d'un facteur d'équilibre. L'affinité est alors égale à $\mathcal{A}' = \mathcal{A} + d\mathcal{A} = d\mathcal{A}$.
3. L'évolution du système ainsi obtenu est donnée par $d\mathcal{A}.d\xi \geq 0$.

Il "suffit" donc de calculer $d\mathcal{A}$ en fonction de la variation infinitésimale du paramètre intensif modifié et d'étudier son signe.

# Chapitre 2

# Électrochimie

## Sommaire


**2.1 Définitions** . . . . . **26**
2.1.1 Notion d'oxydo-réduction . . . . . 26
2.1.2 Demi-piles et électrodes . . . . . 27
2.1.3 Cellules électrochimiques . . . . . 27
**2.2 Aspects thermodynamiques** . . . . . **29**
2.2.1 Solutions électrolytiques . . . . . 29
2.2.2 Notion de potentiel électrochimique . . . . . 32
2.2.3 Interface électrode/solution . . . . . 33
2.2.4 Loi de Nernst . . . . . 35
**2.3 Applications** . . . . . **37**
2.3.1 ddp entre deux phases métalliques . . . . . 37
2.3.2 Potentiels d'électrode . . . . . 37
2.3.3 ddp entre deux solutions électrolytiques . . . . . 39
2.3.4 Prévision des réactions d'oxydo-réduction en solution . . . . . 42
**2.4 Étude des cellules électrochimiques** . . . . . **43**
2.4.1 Cellule sans jonction . . . . . 43
2.4.2 Cellule avec jonction . . . . . 44
2.4.3 Cellules électrochimiques en fonctionnement . . . . . 45
2.4.4 Applications des mesures de forces électromotrices . . . . . 47


## Introduction

Sommairement, on peut dire que l'électrochimie est une discipline qui étudie la relation entre les transformations chimiques et le passage d'un courant. Ainsi, elle permet d'étudier d'une part la production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (c'est le cas dans les piles et accumulateurs), et d'autre part la réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (c'est le cas des électrolyses).

L'étude des réactions électrochimiques recouvre un grand nombre de notions de la chimie et de la physique, parmi lesquelles la thermodynamique, la cinétique, les phénomènes de transport, l'électrostatique. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons tout particulièrement à l'aspect thermodynamique de l'électrochimie, qui donne des renseignements sur la "faisabilité" des réactions. Néanmoins, il faut toujours garder à l'esprit le fait que la thermodynamique est une discipline qui traite des équilibres. Or lorsque l'on débite du courant, on n'est plus à l'équilibre, et les phénomènes d'ordre cinétique vont prendre une importance capitale.

## 2.1 Définitions

### 2.1.1 Notion d'oxydo-réduction

#### Oxydation - Réduction - Couple rédox

Un **oxydant** (noté $Ox$) est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons. Au contraire, un **réducteur** (noté $Red$) est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons. Ces définitions symétriques font qu'à un oxydant va être associé un réducteur, qui correspond à l'espèce obtenue au cours du gain d'électron par l'oxydant. On parlera donc de couple oxydant/réducteur (ou couple rédox), que l'on symbolisera $Ox/Red$. Pour schématiser cet échange d'électron(s) entre l'oxydant et le réducteur, on écrira la $\frac{1}{2}$-équation suivante :

$$\alpha Ox + ne^- \rightleftarrows \beta Red$$

Lorsque la réaction se déroule dans le sens direct, on dira qu'il y a réduction. Dans le sens indirect, il y a oxydation.

Le nom de $\frac{1}{2}$-équation provient du fait que l'$e^-$ n'existe pas en solution, et donc que l'équilibre écrit ci-dessus n'est pas réellement réalisé au sein d'une solution. Pour réaliser en solution l'oxydation (resp. la réduction) d'une espèce, il faut pour capter (resp. céder) les électrons qu'une autre espèce soit dans le même temps réduite (resp. oxydée). On écrira ainsi une réaction d'oxydo-réduction à partir des deux $\frac{1}{2}$-réactions correspondantes aux deux couples, en égalisant le nombre d'électrons transférés :

$$\alpha_1 Ox_1 + n_1 e^- \rightleftarrows \beta_1 Red_1 \qquad (\times n_2)$$

$$\alpha_2 Ox_2 + n_2 e^- \rightleftarrows \beta_2 Red_2 \qquad (\times -n_1)$$

Ce qui donne :

$$n_2\alpha_1 Ox_1 + n_1\beta_2 Red_2 \rightleftarrows n_1\alpha_2 Ox_2 + n_2\beta_1 Red_1$$

#### Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (noté no) est un nombre qui caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans une molécule. Il se note en chiffres romains et correspond à la charge formelle portée par l'atome dans la molécule considérée.

*Règles de calcul du nombre d'oxydation :*

1. Dans un ion monoatomique, le no est égal à la charge de l'ion.
2. Dans une molécule, lorsque deux atomes sont liés, on attribue les électrons de la liaison à l'atome le plus électronégatif.
3. La somme des no de tous les atomes d'une molécule est égale à la charge totale de cette molécule.

### 2.1.2 Demi-piles et électrodes

Une **demi-pile** est un ensemble constitué par un conducteur électronique (métal, semi-conducteur,...) en contact avec un conducteur ionique (solution, polymère chargé,...) et un couple $Ox/Red$ (le conducteur électronique peut être l'une des espèces $Ox$ ou $Red$). Le conducteur électronique d'une demi-pile est appelé **électrode**. Dans la pratique, ces deux notions sont parfois confondues.

*Exemple : électrode d'argent plongeant dans une solution de $AgNO_3$.*

L'intérêt des demi-piles est de pouvoir réaliser des réactions d'oxydo-réduction avec un seul couple au voisinage de l'électrode. En effet, si dans une solution, l'électron n'existe pas, il existe au sein d'un conducteur électronique qui peut ainsi l'accueuillir (si on veut faire une oxydation) ou le céder (si on veut faire une réduction). Deux cas vont ainsi se présenter :

- Oxydation au voisinage de l'électrode ($\beta Red \longrightarrow \alpha Ox + ne^-$) :
  l'électrode sera nommée **anode**.
- Réduction au voisinage de l'électrode ($\alpha Ox + ne^- \longrightarrow \beta Red$) :
  l'électrode sera nommée **cathode**.

### 2.1.3 Cellules électrochimiques

#### Définition

Une **cellule électrochimique** est constituée par l'association de deux demi-piles reliées le plus souvent par une jonction électrolytique (qui laisse passer les ions conducteurs de courant, comme une paroi poreuse ou un pont salin). Un schéma de cellule électrochimique est représenté sur la figure 2.1.

Lorsqu'on place un voltmètre entre les deux électrodes $M_1$ et $M_2$, on observe une différence de potentiel appelée force électromotrice, notée $fem$ :

$$fem = \Phi_2 - \Phi_1$$

où $\Phi_i$ est le potentiel du conducteur $M_i$. Si les constituants de la cellule électrochimique sont dans leur état standard, alors on mesure une $fem$ standard notée $fem^0$.

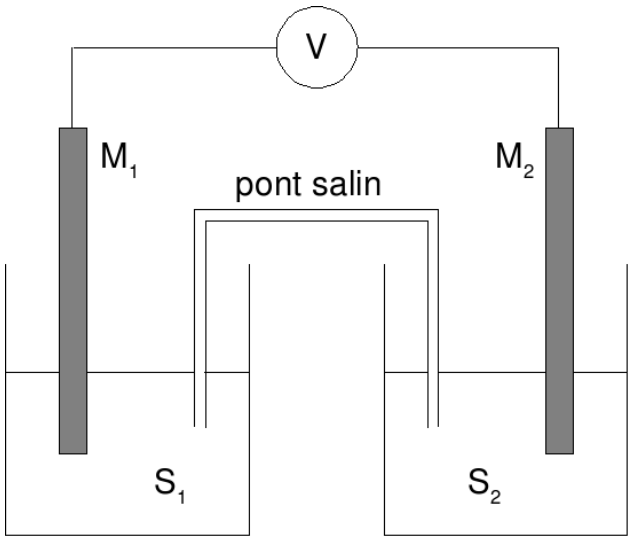


FIG. 2.1 – Cellule électrochimique.

On remarque ici qu'il n'est possible de connaître le potentiel d'une électrode que relativement à une autre électrode, ce qui amènera par la suite à utiliser une référence : l'électrode standard à hydrogène (ESH). En d'autres termes, le potentiel d'une électrode sera défini comme la $fem$ d'une pile dans laquelle le compartiment de droite est l'électrode considérée et le compartiment de gauche est l'ESH.

Il existe une représentation schématique des cellules électrochimiques basées sur les règles suivantes :

- on note les conducteurs rencontrés de gauche à droite.
- une barre verticale représente une jonction entre deux phases différentes.
- un double trait vertical représente une jonction électrolytique (pont salin ou paroi poreuse).

La cellule représentée sur la figure 2.1 est ainsi schématiquement notée :

$$M_1|S_1||S_2|M_2$$

*Exemple de la pile Daniell :*
*Dans le cas de la pile Daniell, le métal $M_1$ est une lame de zinc, la solution $S_1$ une solution de sulfate de zinc, le métal $M_2$ une lame de cuivre, et la solution $S_2$ une solution de sulfate de cuivre. La notation schématique de la pile Daniell est donc :*

$$Zn(s)|(Zn^{2+}, SO_4^{2-})||(Cu^{2+}, SO_4^{2-})|Cu(s)$$

**Fonctionnement**

Il existe deux types de fonctionnement pour une cellule électrochimique, si on réalise un circuit fermé :

1. si on referme le circuit sur une résistance (figure 2.2 a), la différence de potentiel (notée *ddp*) initiale (c'est-à-dire la $fem$) va provoquer l'apparition d'un courant de telle façon à diminuer la *ddp*. La cellule fonctionne ainsi en mode générateur et est appelée cellule galvanique ou pile. Dans ce cas, on transforme de l'énergie chimique en énergie électrique.
2. si on referme le circuit sur un générateur imposant une tension de sens contraire à la *ddp* initiale de la cellule électrochimique (figure 2.2 b), le courant va circuler dans le sens inverse au sens "naturel". La cellule fonctionne ainsi en mode récepteur et est appelée cellule électrolytique. Dans ce cas, on transforme de l'énergie électrique en énergie chimique.

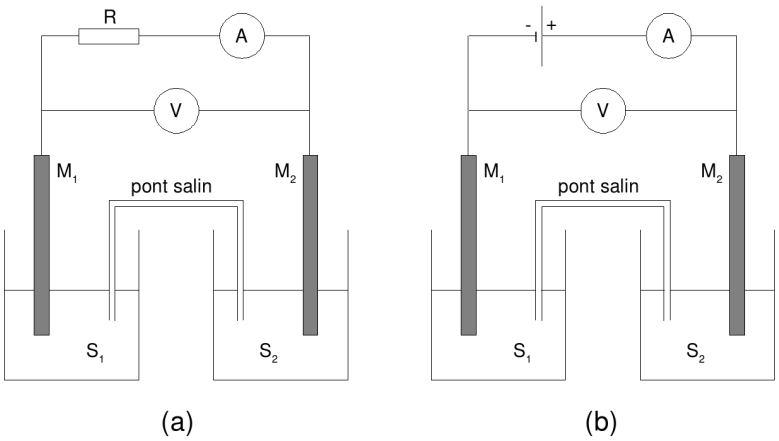


FIG. 2.2 – Fonctionnement générateur et récepteur d'une cellule électrochimique.

## 2.2 Aspects thermodynamiques

### 2.2.1 Solutions électrolytiques

Les électrolytes sont des solutions qui conduisent le courant par le déplacement d'espèces ioniques et qui ne sont pas électroactives. Elles sont obtenues par dissolution d'espèces ioniques appelées électrolytes dans un solvant plutôt ionisant (notion plutôt liée à la polarité de la molécule de solvant) et dissociant (notion plutôt liée à la valeur de la constante diélectrique du solvant). C'est pourquoi l'eau est un solvant de choix en électrochimie dans la mesure où la molécule d'eau possède un moment dipolaire important ($\mu_d = 1,86D$) et une grande constante diélectrique ($\varepsilon_r = 80$).

La dissolution d'un électrolyte dans un solvant peut être modélisée par l'équation chimique suivante :

$$M_xA_y \rightleftarrows xM^{+z} + yA^{-z'}$$

L'électroneutralité est imposée par : $xz - yz' = 0$

### Activité et coefficient d'activité moyens des ions en solution

Nous avons vu dans le chapitre 1.3.3 que l'expression du potentiel chimique chimique d'un composé en solution pouvait s'écrire sous la forme :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i^0 + RTln(a_i) = \mu_i^0 + RTln\left(\gamma_i \frac{C_i}{C^0}\right)$$

La définition même du potentiel chimique montre qu'il est en théorie impossible de connaître le potentiel chimique d'une espèce chargée, puisque la variation de quantité de cette espèce ne peut pas s'effectuer sans l'ajout d'une espèce de charge opposée afin de conserver l'électroneutralité. Néanmoins, on peut poser, par analogie avec les espèces neutres les définitions suivantes pour les potentiels chimiques du cation ($\mu_+$) et de l'anion ($\mu_-$) :

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RTln\,(a_+) = \mu_+^0 + RTln\left(\gamma_+ \frac{C_+}{C^0}\right)$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RTln\,(a_-) = \mu_-^0 + RTln\left(\gamma_- \frac{C_-}{C^0}\right)$$

On peut définir alors un potentiel chimique moyen associé à l'ajout de $M_xA_y$, potentiel qui lui a un sens et qui est mesurable puisqu'il s'applique à une espèce neutre :

$$\mu_\pm = \frac{x\mu_+ + y\mu_-}{x+y} = \mu_\pm^0 + RTln\left(\gamma_\pm \frac{C_\pm}{C^{0^{x+y}}}\right)$$

avec les expressions de chacun des termes moyens :

$$\mu_\pm^0 = \frac{x\mu_+^0 + y\mu_-^0}{x+y}$$

$$C_\pm = \left(C_+^x C_-^y\right)^{\frac{1}{x+y}}$$

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^x \gamma_-^y\right)^{\frac{1}{x+y}}$$

### Théorie de Debye-Hückel

En 1923, les physiciens Peter Debye et Erich Hückel ont élaboré une théorie permettant de calculer le coefficient d'activité d'un ion en solution. Dans cette théorie, l'écart à l'idéalité pour un ion (mesuré par le coefficient d'activité) est uniquement lié à la présence d'interactions électrostatiques avec les autres ions de la solution (les interactions de van der Waals sont négligées). De façon simple, si on considère un ion central, celui-ci a tendance à attirer autour de lui des ions de charge opposée qui vont créer un potentiel électrostatique

noté $U_{atm}$. C'est l'interaction entre l'ion et cette atmosphère électrostatique qui est responsable de l'écart à l'idéalité. En termes mathématiques, cela représente au travail qu'il faut fournir pour créer la charge $z_i e$ de l'ion à sa position, c'est-à-dire :

$$RTln\,(\gamma_i) = W_e = \mathcal{N}_A \int_0^{z_i e} U_{atm}\, dq$$

Pour atteindre $\gamma_i$, il est donc nécessaire de calculer $U_{atm}$, ce qui se fait en trois étapes :

1. Si l'ion était seul, il créerait, à une distance $r$ un potentiel électrique $U_{ion}$ tel que :

$$U_{ion} = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}$$

2. En prenant en compte le nuage ionique qui "écrante" le potentiel précédent, on peut montrer que le potentiel total à la distance $r$ de l'ion central est donné par :

$$U_{tot} = U_{ion} + U_{atm} = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r} e^{-\frac{r}{r_D}}$$

où $r_D$ est la longueur de Debye qui permet de mesurer la "force" de l'écrantage de l'atmosphère ionique (plus $r_D$ est grand, plus $U_{tot}$ décroîtra rapidement). Son expression est donnée par :

$$r_D = \frac{\varepsilon kT}{e^2 \sum_i (n_i z_i^2)}$$

où $n_i$ représente la concentration volumique moyenne de l'ion $i$ (en nombre d'ions par $m^3$) et $e$ est la charge élémentaire.

3. On en déduit ainsi le potentiel engendré par l'atmosphère ionique au voisinage de l'ion central ($r$ petit devant $r_D$) :

$$U_{atm} = U_{tot} - U_{ion} = -\frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r_D}$$

On peut alors calculer l'expression pour le coefficient d'activité de l'ion :

$$RTln\,(\gamma_i) = -\frac{\mathcal{N}_A (z_i e^2)}{8\pi\varepsilon r_D}$$

En introduisant la **force ionique** de la solution, définie par $I = \sum_i C_i z_i^2$, où la somme s'effectue sur l'ensemble des espèces chargées de la solution, on obtient :

$$log\,(\gamma_i) = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

ce qui donne, pour le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte $M_x A_y$ :

$$log\,(\gamma_\pm) = -A z z' \sqrt{I}$$

Cette formule est valable pour des solutions diluées, jusqu'à une force ionique égale à $10^{-2}\, mol.L^{-1}$.

Pour des solutions plus concentrées (jusqu'à $I \approx 10^{-1}\, mol.L^{-1}$), on peut utiliser :

$$log\,(\gamma_{\pm}) = -\frac{Azz'\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

où $b$ est la distance minimale d'approche entre l'ion central et les contre-ions environnants, c'est-à-dire le rayon de l'atmosphère ionique autour de l'ion central.

*Remarque : dans le cas de l'eau à* $298\,K$ *:*
- $A = 0,5091\, mol^{\frac{1}{2}}.L^{-\frac{1}{2}}$
- $B = 3,29.10^9\, mol^{\frac{1}{2}}.L^{-\frac{1}{2}}.m^{-1}$

### 2.2.2 Notion de potentiel électrochimique

Dans le chapitre de thermodynamique classique, nous avons vu que l'évolution des réactions chimiques à pression et température constantes est gouvernée par la variation d'enthalpie libre. En effet, on avait obtenu, dans le paragraphe 1.2.2 :

$$dG = \delta W' - T\delta_i S$$

où $\delta W'$ est la somme des travaux des forces autres que les forces pressantes. On en avait déduit, dans le cas où $\delta W' = 0$, que $G$ ne pouvait que diminuer.

En électrochimie, on travaille maintenant avec des espèces chargées, en équilibre entre plusieurs phases possédant des potentiels différents. Le terme $\delta W'$ ne sera donc plus nul mais contiendra un travail électrique. Ce travail se met sous la forme, dans le cas d'une charge $dq$ soumise à un potentiel électrique $\Phi$ :

$$\delta W' = -\Phi\, dq$$

Au cours d'une réaction chimique, la création (ou disparition) de charge est due aux variations de quantité de matière des ions. On a donc, pour l'ion $i$ :

$$dq_i = z_i \mathcal{F} dn_i$$

$z_i$ est la charge de l'ion $i$ et $\mathcal{F}$ est le Faraday, charge d'une mole d'électrons, qui vaut : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \approx 96500\, C.mol^{-1}$. Au final, on a donc, à $T$ et $P$ constantes :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i z_i \mathcal{F} \Phi_i dn_i - T\delta_i S$$

Il est ici pratique de définir le potentiel électrochimique d'un ion, qui va regrouper le potentiel chimique et le travail électrique :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \Phi_i$$

On peut alors également définir l'enthalpie libre électrochimique, l'enthalpie libre de réaction électrochimique et l'affinité électrochimique :

$$\tilde{G} = \sum_i \tilde{\mu}_i n_i \qquad\qquad \Delta_r \tilde{G} = -\tilde{\mathcal{A}} = \sum_i \tilde{\mu}_i \nu_i$$

Ceci permet de réécrire la condition d'évolution d'un système contenant des espèces chargées soumis à des forces pressantes de la façon suivante :

$$d\tilde{G} = \delta W'' - T\delta_i S$$

où $\delta W''$ représente le travail des forces autres qu'électriques ou de pression. On voit donc tout l'intérêt d'introduire la notion de potentiel électrochimique, qui nous permet de garder tout le formalisme déjà vu dans le cadre des équilibres chimiques en travaillant maintenant avec la fonction enthalpie libre électrochimique. Notamment, les conditions d'évolution et d'équilibre deviennent, si $\delta W'' = 0$ :

- $\left(\tilde{\mathcal{A}} > 0 \Longleftrightarrow \Delta_r\tilde{G} < 0\right) \Longrightarrow$ évolution dans le sens direct ("vers la droite").
- $\left(\tilde{\mathcal{A}} < 0 \Longleftrightarrow \Delta_r\tilde{G} > 0\right) \Longrightarrow$ évolution dans le sens indirect ("vers la gauche").
- $\left(\tilde{\mathcal{A}} = 0 \Longleftrightarrow \Delta_r\tilde{G} = 0\right) \Longrightarrow$ condition d'équilibre.

### 2.2.3 Interface électrode/solution

Considérons une lame de métal $M$ que l'on trempe dans une solution contenant des ions $M^{n+}$ du même métal. Deux phénomènes peuvent se produire à l'interface entre l'électrode et la solution. D'une part, des atomes métalliques peuvent perdre des électrons (qui restent dans le métal) et se dissoudre dans la solution. D'autre part, des ions de la solution peuvent au contraire récupérer des électrons au métal pour se déposer sur l'électrode. Au final, on a donc mise en place de l'équilibre suivant :

$$M^{n+}_{sol} + ne^-_M \rightleftarrows M(s)$$

À l'équilibre (caractérisé par $\Delta_r\tilde{G} = 0$), on a apparition d'une *ddp*, appelée potentiel d'électrode, entre l'électrode (au potentiel $\Phi_M$) et la solution (au potentiel $\Phi_s$), défini par :

$$E = \Phi_M - \Phi_s$$

La mise en place de cette *ddp* s'accompagne de l'accumulation de charges de signe opposées de part et d'autre de l'interface électrode/solution. On parle alors de double-couche électronique. Dans le cas où l'équilibre est déplacé vers la droite (le dépôt des ions sur le métal est favorisée), on va avoir accumulation de charges positives sur le métal et de charges négatives dans la solution (ceci n'est évidemment acceptable que dans une faible proportion en raison de la condition d'électroneutralité).

Cette répartition des charges va induire des phénomènes non faradiques, c'est-à-dire que le courant qui traverse le circuit (lorsque celui-ci est fermé) n'est pas uniquement dû à la réaction d'oxydo-réduction, mais également à une réorganisation des charges au voisinage de l'interface électrode/solution. Pour tenir compte de ces processus, il est nécessaire de se doter de modèles de l'organisation des charges. Au sein du métal, il ne peut y avoir d'excès de charge qu'en surface, de façon uniforme. En revanche, l'étude de la répartition des charges opposées au sein de la solution a donné lieu à la mise en place de différents modèles.

1. Modèle de Helmholtz (1879) :
   Dans ce modèle, les charges se répartissent de façon uniforme et compacte en vis-à-vis des charges en excès dans le métal à une distance $x_H$ de l'électrode, créant ainsi une sorte de condensateur plan, qui donne lieu à un profil de variation linéaire pour le potentiel au sein de la solution (figure 2.3 a).

2. Modèle de Gouy-Chapman (1913) :
   Dans ce modèle, les charges en excès dans la solution se répartissent de façon diffuse dans une zone de l'espace d'épaisseur caractéristique appelée longueur de Debye $l_D$. Le potentiel suit alors une décroissance exponentielle entre le potentiel $\Phi_M$ du métal et le potentiel $\Phi_s$ de la solution (figure 2.3 b).

3. Modèle de Stern (1924) :
   Ce modèle peut être considéré comme une juxtaposition des deux modèles précédents. Il postule en effet la présence d'une couche d'ions compactes d'épaisseur $x_H$. Dans cette couche, les ions sont très peu solvatés. Au-delà de cette couche compacte, les ions solvatés se répartissent de façon diffuse. L'évolution du potentiel au voisinage de l'électrode contient donc deux phases correspondant aux deux modèles précédents : une décroissance linéaire dans la couche compacte, puis une décroissance exponentielle (figure 2.3 c).

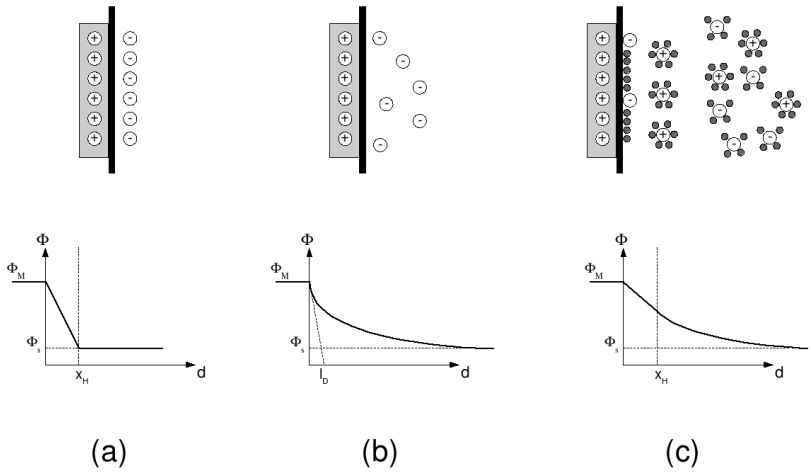


FIG. 2.3 – Double couche à l'interface électrode/solution.

### 2.2.4 Loi de Nernst

#### Condition d'équilibre à l'électrode

Considérons maintenant un système dans lequel une réaction d'oxydo-réduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction rédox est symbolisée par l'équilibre suivant :

$$\alpha Ox + ne^- \rightleftarrows \beta Red$$

La condition d'équilibre électrochimique appliquée à l'électrode s'écrit :

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu_i} = 0$$

Nous supposerons dans la suite que les espèces $Ox$ et $Red$ sont en solution, mais la démonstration reste valable si par exemple $Red$ était le matériau de l'électrode. Notons également que l'électron est forcément au sein du métal (il ne peut exister en solution). En introduisant la définition des potentiels électrochimiques dans l'équation précédente, on obtient :

$$\beta\left(\mu_{Red} + z_{Red}\mathcal{F}\Phi_s\right) - \alpha\left(\mu_{Ox} + z_{Ox}\mathcal{F}\Phi_s\right) - n\left(\mu_e + \mathcal{F}\Phi_M\right) = 0$$

La conservation de la charge pour la demi-équation rédox donne :

$$\beta z_{Red} - \alpha z_{Ox} = -n$$

On a donc :

$$\left(\beta\mu_{Red} - \alpha\mu_{Ox} - n\mu_e\right) + n\mathcal{F}\left(\Phi_M - \Phi_s\right) = 0$$

Le premier terme de cette somme n'est autre que l'enthalpie libre de réaction. Dans le second terme, on reconnaît l'expression du potentiel d'électrode : $E = \Phi_M - \Phi_s$. Ainsi, la condition d'équilibre peut s'écrire :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E$$

On retrouve ici que l'équilibre à l'électrode est caractérisé par l'apparition d'un certain potentiel $E$, comme déjà vu au paragraphe 2.2.3.

#### Loi de Nernst

On a vu que le potentiel chimique d'une espèce peut se mettre sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ ln\left(a_i\right)$$

$a_i$ représente l'activité de l'espèce $i$, dont l'expression dépend de l'état physico-chimique de $i$. Pour ce qui est de l'électron, on peut considérer que tout se passe comme si $\mu_e = \mu_e^0 = cte$. En effet, en raison de leur très grand nombre dans le métal, le transfert d'un électron ne modifie pas le potentiel chimique. En développant la condition d'équilibre électrochimique, on a donc :

$$\beta\left(\mu_{Red}^0 + RT\ ln\left(a_{Red}\right)\right) - \alpha\left(\mu_{Ox}^0 + RT\ ln\left(a_{Ox}\right)\right) - \beta\mu_e^0 = -n\mathcal{F}E$$

ce qui peut s'écrire :

$$E = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^0}{n\mathcal{F}} + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right)$$

Le premier terme du membre de droite est en fait l'opposé de l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction divisée par $n\mathcal{F}$. Il est égal au potentiel de l'électrode lorsque tous les constituants sont dans leur état standard ($\forall i,\ a_i = 1$). On va donc noter :

$$E^0 = \frac{-\Delta_r G^0}{n\mathcal{F}}$$

$E^0$ est le potentiel standard de l'électrode, caractéristique du couple rédox mis en jeu, qui ne dépend que de la température. En réalité, ce potentiel n'est défini qu'à une constante près, fixée par convention. La convention qui a été prise est de considérer le potentiel standard du couple $H^+/H_2$ égal à 0 à toute température, ce qui revient à dire que le potentiel standard d'un couple est la $fem$ de la pile constituée à droite d'une demi-pile contenant les espèces rédox considérées dans leur état standard et à gauche de l'électrode standard à hydrogène.

Au final, on obtient donc l'expression du potentiel d'électrode, sous la forme :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right)$$

Cette formule a été établie de manière empirique au début du XX$^{e}$ siècle par Nernst, et est donc communément appelée loi de Nernst, ou équation de Nernst.

À $298\,K$, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \approx 25,7mV$. On trouve ainsi souvent l'équation de Nernst sous la forme suivante (valable en toute rigueur uniquement à $298\,K$) :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n}\, log\left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right)$$

*Remarque importante : Dans ce qui précède, nous avons considéré une demi-réaction dans laquelle n'interviennent que les espèces Ox et Red et les électrons. Dans le cas où d'autres espèces apparaissent dans la demi-réaction, elles doivent également apparaître dans la loi de Nernst. Par exemple, pour le couple $MnO_4^-/Mn^{2+}$, la demi-équation s'écrit :*

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

*La loi de Nernst s'écrit donc (dans un cas idéal) :*

$$E = E^0 + \frac{RT}{5\mathcal{F}}\, ln\left(\frac{\left[MnO_4^-\right]\left[H^+\right]^8}{\left[Mn^{2+}\right]}\right)$$

## 2.3 Applications

### 2.3.1 ddp entre deux phases métalliques

Lorsqu'on met en contact deux phases métalliques $M_1$ et $M_2$, on peut mesurer une différence de potentiel entre les deux métaux. Dans ce type de contact, seuls les électrons peuvent traverser l'interface entre les deux métaux. L'équilibre qui a lieu est donc :

$$e^-(M_1) \rightleftarrows e^-(M_2)$$

À l'équilibre, le potentiel électrochimique de l'électron est le même dans les deux phases :

$$\tilde{\mu}_e^{M_1} = \tilde{\mu}_e^{M_2} \qquad \text{soit} \qquad \mu_e^{M_1} - \mathcal{F}\Phi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - \mathcal{F}\Phi^{M_2}$$

La différence de potentiel entre les deux métaux est donc donnée par :

$$\Phi^{M_2} - \Phi^{M_1} = \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}}{\mathcal{F}} = cte$$

### 2.3.2 Potentiels d'électrode

On classe les électrodes solide/liquide en trois grandes catégories selon la nature du couple rédox et de l'électrode. Nous allons dans ce paragraphe déterminer le potentiel pour ces trois types d'électrode en appliquant la loi de Nernst sur différents exemples, illustrés sur la figure 2.4.

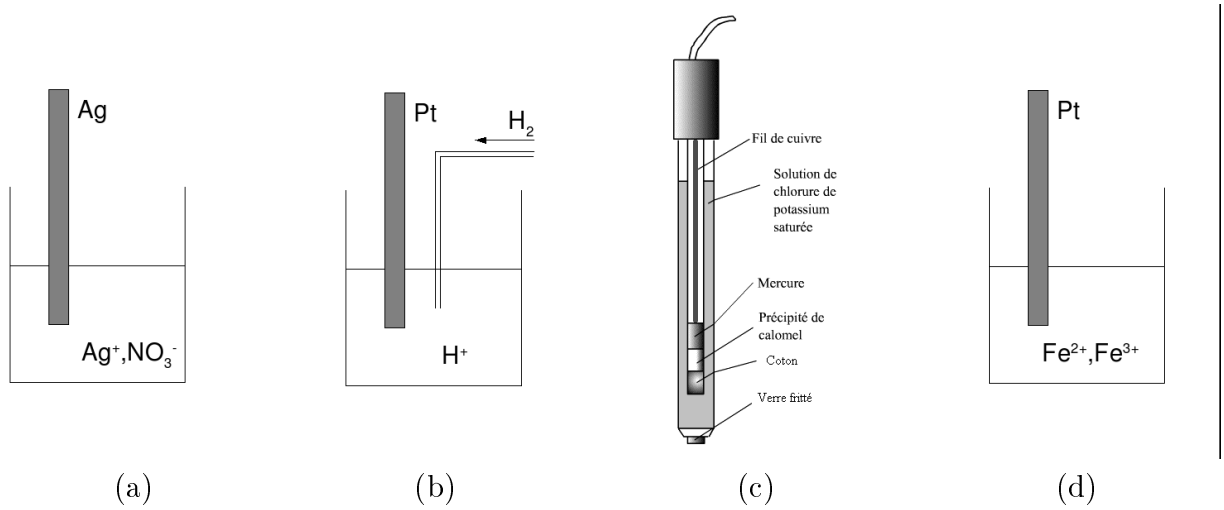


FIG. 2.4 – Types d'électrodes : (a) électrode d'argent (1e espèce métallique) ; (b) électrode à hydrogène (1e espèce à gaz) ; (c) électrode au calomel saturé (2e espèce) ; (d) : électrode de 3e espèce avec le couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$.

### Électrode de première espèce

Les électrodes de première espèce se divisent en deux sous-catégories :

1. Électrode métallique : un métal $M$ plonge dans une solution contenant ses ions $M^{n+}$, formant ainsi la demi-pile $M^{n+}/M$.
   *Exemple : électrode d'argent.*
   *Cette électrode est formée par un fil d'argent plongeant dans une solution d'ions $Ag^+$ (par exemple une solution de nitrate d'argent (figure 2.4 a).*
   *Le couple mis en jeu est le couple $Ag^+/Ag$ : $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag(s)$*
   *L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :*

$$E\left(Ag^+/Ag\right) = E^0\left(Ag^+/Ag\right) + \frac{RT}{\mathcal{F}} ln\left[Ag^+\right]$$

2. électrode à gaz : une lame de platine plonge dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée du couple rédox, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution.
   *Exemple : électrode à hydrogène (figure 2.4 b).*
   *Cette électrode est constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution acide, et dans laquelle barbote du dihydrogène.*
   *Le couple mis en jeu est le couple $H^+/H_2$ : $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$*
   *L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :*

$$E\left(H^+/H_2\right) = E^0\left(H^+/H_2\right) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}\right)$$

   *L'ESH est une électrode à hydrogène dans les conditions standards, c'est-à-dire $[H^+] = C^0 = 1\,mol.L^{-1}$ ($pH = 0$), et $P_{H_2} = P^0 = 1\,bar$. Par convention, le potentiel de l'ESH est nul à toute température, ce qui signifie : $\forall T,\ E^0\left(H^+/H_2\right) = 0\,V$.*

### Électrode de deuxième espèce

Une électrode de deuxième espèce est constituée d'un métal $M$ en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile : $M_xA_y/M$.
*Exemple : électrode au calomel (figure 2.4 c).*
*Cette électrode met en jeu le couple $Hg_2Cl_2/Hg$ : $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg(l) + 2Cl^-$.*
*L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :*

$$E_{cal} = E\left(Hg_2Cl_2/Hg\right) = E^0\left(Hg_2Cl_2/Hg\right) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left(\frac{1}{[Cl^-]^2}\right)$$

*Si la concentration en ions $Cl^-$ est fixée, on a alors $E_{cal} = E^0\left(Hg_2Cl_2/Hg\right) = cte$. L'électrode peut alors servir de référence. Pour fixer cette concentration en ions chlorures, on sature la solution de $KCl$ : on obtient l'électrode au calomel saturé (à $298\,K$, $E_{cal,sat} = 0,24\,V$). En pratique, cette électrode est très souvent utilisée comme référence, la mise en œuvre d'une ESH étant difficile.*

### Électrode de troisième espèce

Une électrode de troisième espèce (parfois appelée électrode rédox) est constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant les espèces $Ox$ et $Red$ du couple en solution.
*Exemple : électrode constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ (figure 2.4 d).*
*Le couple rédox mis en jeu est le couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ : $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$.*
*L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :*

$$E\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) = E^0\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) + \frac{RT}{\mathcal{F}} ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

## 2.3.3 ddp entre deux solutions électrolytiques

Une jonction électrolytique est un élément qui permet de séparer deux solutions tout en laissant passer tout ou partie des ions d'une solution à l'autre. Typiquement, les jonctions électrolytiques sont constituées par des membranes poreuses, du verre fritté, ou des ponts salins.

Une membrane est une couche souvent solide séparant deux phases souvent liquides. Elle permet aux deux phases liquides de ne pas se mélanger tout en permettant le passage de certaines espèces d'une solution à l'autre. Dans ce cas, on dit alors que la membrane est semi-perméable (ou sélective).

### Potentiel de Donnan

Considérons tout d'abord le cas simple d'une membrane ne laissant passer que l'ion $A^z$ ($z$ peut être soit négatif, soit positif). Cette membrane sépare deux compartiments dans lesquels les solutions contiennent l'ion $A^z$ à des concentrations différentes $C_1$ et $C_2$, avec $C_1 > C_2$. L'ion va donc diffuser vers le compartiment 2, en raison du gradient de concentration. Ce faisant, l'électroneutralité va être rompue avec accumulation de charges opposées de part et d'autre de la membrane, créant ainsi un potentiel qui va s'opposer à la diffusion des ions. À l'équilibre électrochimique, on aura :

$$\tilde{\mu}_{A,1} = \tilde{\mu}_{A,2}$$

soit :

$$\mu_A^0 + RT\ ln\left(a_1\right) + z\mathcal{F}\Phi_1 = \mu_A^0 + RT\ ln\left(a_2\right) + z\mathcal{F}\Phi_2$$

ce qui conduit à l'expression de la différence de potentiel dite de Donnan entre les deux solutions :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{z\mathcal{F}} ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right)$$

Dans le cas des solutions diluées on l'on peut assimiler activités et concentrations, on obtient :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{z\mathcal{F}} ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

*Exemple d'application :*
*Les parois des cellules biologiques sont beaucoup plus perméables aux ions $K^+$ qu'aux ions $Cl^-$ ou $Na^+$, de telle façon que la concentration en ions potassium à l'intérieur de la cellule est environ 20 fois supérieure à celle du milieu extra-cellulaire. La différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule est donc, à $310\,K$ :*

$$\Phi_{int} - \Phi_{ext} = \frac{8,314 \times 310}{96500} ln\left(\frac{1}{20}\right) \approx -80\,mV$$

*Cette différence de potentiel joue un rôle important dans la transmission de l'influx nerveux.*

### Potentiel de jonction

<u>*Mobilité des ions en solution :*</u>

Lorsqu'on applique un champ électrique $\overrightarrow{E}$, un ion de charge $z$ est soumis à une force $\overrightarrow{F_{el}} = ze\overrightarrow{E}$. En raison des chocs avec les autres molécules, il subit également une force de friction proportionnel à sa vitesse et de sens opposé $\overrightarrow{F_{fric}} = -h\overrightarrow{v}$, où $h$ est un coefficient de friction. L'équation du mouvement de l'ion s'écrit donc :

$$m\frac{d\overrightarrow{v}}{dt} = ze\overrightarrow{E} - h\overrightarrow{v}$$

Un régime stationnaire s'établit très vite (de l'ordre de $10^{-10}\,s$), caractérisé par $\frac{d\overrightarrow{v}}{dt} = \overrightarrow{0}$. La vitesse de l'ion est alors proportionnelle au champ électrique :

$$\overrightarrow{v} = \frac{ze}{h}\overrightarrow{E} = u\overrightarrow{E}$$

$u$ est la mobilité de l'ion, qui caractérise sa faculté à se déplacer lorsque la solution est soumise à un champ électrique. Elle est très variable selon l'ion considéré ($u_{H^+} = 36,26.10^{-8}\,m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ; $u_{OH^-} = 20,64.10^{-8}\,m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ; $u_{Co^{2+}} = 5,7.10^{-8}\,m^2.V^{-1}.s^{-1}$,...).

En faisant l'approximation que les ions peuvent être considérés comme des sphères de rayon $r$, on peut calculer la mobilité d'un ion dans un liquide de viscosité $\eta$ par la formule de Stokes :

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r}$$

Le rayon $r$ à considérer ici est le rayon de l'ion solvaté, et non pas le rayon ionique ou atomique, puisque lorsque l'ion se déplace, il entraîne avec lui sa sphère de solvatation.

*Remarque :*
*La mobilité des ions d'une solution intervient dans le calcul de la conductivité d'une solution. En effet, plus les ions d'une solution sont mobiles, et plus la solution va être capable de conduire le courant (rappelons que le transport du courant dans une solution est réalisé par le déplacement d'ions). Ainsi, la conductivité $\kappa$ d'une solution est donnée par :*

$$\kappa = \sum_i \lambda_i C_i \approx \sum_i \lambda_i^0 C_i$$

*La somme s'effectue sur tous les ions de la solution, $\lambda_i$ étant la conductivité molaire ionique de l'ion $i$ et $\lambda_i^0$ sa conductivité molaire limite (conductivité de l'ion dans une solution infiniment diluée, reliée à $\lambda_i$ par $\lambda_i^0 = \lim_{I \to 0} \lambda_i$). La conductivité molaire ionique de $i$ est relié à sa mobilité par la relation :*

$$\lambda_i = z_i u_i \mathcal{F}$$

*Nombre de transport :*

Le nombre de transport d'un ion est la fraction de courant que cet ion transporte. Cette fraction de courant dépend de sa concentration, de sa charge, et de sa mobilité. Au final, pour un ion $i$, on a :

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{C_i |z_i| u_i}{\sum_k C_k |z_k| u_k}$$

Du fait de cette définition, la somme des nombres de transport de tous les ions :

$$\sum_i t_i = 1$$

*Potentiel de jonction :*

Considérons maintenant une jonction électrolytique séparant deux compartiments contenant des solutions d'un sel $(A^+, B^-)$ à des concentrations $C_1$ et $C_2$ telles que $C_2 < C_1$. Supposons que l'ion $A^+$ diffuse plus vite que l'ion $B^-$ (du fait d'une mobilité plus importante). On a alors accumulation de charges positives dans le compartiment 2 et négatives dans le compartiment 1, créant ainsi un champ électrostatique qui va freiner la migration de $A^+$ et accélerer celle de $B^-$.

Dans le cas où la diffusion se fait suffisamment lentement et que les solutions de part et d'autre de la membrane sont homogénéisées, on atteint un état stationnaire dans lequel les ions $A^+$ et $B^-$ se déplacent de concert, du compartiment 1 au compartiment 2. La *ddp* entre les deux compartiments, appelée potentiel de jonction, va prendre une valeur constante qui dépend de la mobilité des ions et des concentrations $C_1$ et $C_2$. On peut démontrer que, dans le cas discuté ici d'ions monochargés $A^+$ et $B^-$, le potentiel de jonction peut se mettre sous la forme :

$$E_j = \Phi_2 - \Phi_1 = (t_+ - t_-) \frac{RT}{\mathcal{F}} \, ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right)$$

$t_+$ et $t_-$ sont les nombres de transport respectivement du cation et de l'anion. Deux cas particuliers méritent d'être discutés :

1. $t_+ = 1$ et $t_- = 0$ :
   On est dans le cas où seul le cation transporte le courant. On est dans un cas similaire à ce qui se passe dans le cas d'une membrane laissant passer sélectivement un seul ion, et on retrouve bien que le potentiel de jonction a alors la même expression que le potentiel de Donnan :

$$E_j = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \, ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right)$$

2. $t_+ = t_- = 0,5$ :
   Le cation et l'anion transportent le courant à part égales. Le potentiel de jonction prend alors une valeur nulle. Ceci explique pourquoi on utilise des ponts salins formés d'électrolytes dans lesquels le cation et l'anion qui conduisent le courant ont une mobilité voisine comme $KCl$ ou $KNO_3$.

L'état stationnaire décrit ici ne correspond pas à un état d'équilibre. En effet, si on laisse évoluer le système assez longtemps, le potentiel de jonction va diminuer jusqu'à s'annuler quand les concentrations de $A^+$ et $B^-$ se seront équilibrées dans les deux compartiments.

### 2.3.4 Prévision des réactions d'oxydo-réduction en solution

#### Enthalpie libre conventionnelle de demi-réaction rédox

Par extension avec ce qui a été vu dans le paragraphe 2.2.4, on peut associer à toute demi-équation rédox une enthalpie libre de réaction égale à celle d'une demi-pile constituée par ce couple rédox. On a donc, pour le couple $Ox/Red$, **dans le sens de la réduction** :

$$\alpha Ox + ne^- \rightleftarrows \beta Red \qquad \Delta_r G = -n\mathcal{F}E$$

où $E$ est le potentiel rédox du couple, qu'on peut calculer à partir de la formule de Nernst. Dans les conditions standards, on a : $\Delta_r G^0 = -n\mathcal{F}E^0$.

#### Prévision des réaction rédox

Considérons maintenant deux couples rédox $Ox_1/Red_1$ et $Ox_2/Red_2$ en solution, dont les demi-équations sont :

$$Ox_1 + n_1e^- \rightleftarrows Red_1 \qquad \Delta_r G_1 = -n_1\mathcal{F}E_1$$

$$Ox_2 + n_2e^- \rightleftarrows Red_2 \qquad \Delta_r G_2 = -n_2\mathcal{F}E_2$$

Si l'on met en contact ces deux couples, on aura donc l'équilibre suivant :

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightleftarrows n_2Red_1 + n_1Ox_2$$

dans lequel sont échangés $n = n_1n_2$ électrons. La question est de savoir comment prévoir le sens spontanné de cette réaction (direct ou indirect). D'après la loi de Hess, l'enthalpie libre de la réaction entre $Ox_1$ et $Red_2$ est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G_1 - \Delta_r G_2 = -n\mathcal{F}\left(E_1 - E_2\right)$$

La réaction dans le sens direct est spontanée si $\Delta_r G < 0$, donc si $E_1 > E_2$.

Les termes $E_1$ et $E_2$ sont calculés à l'aide de la formule de Nernst :

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{n_i\mathcal{F}}\, ln\left(\frac{a\,(Ox_i)}{a\,(Red_i)}\right)$$

En général, la correction logarithmique est faible devant le potentiel standard $E^0$. Pour prévoir si une réaction va avoir lieu spontanément, on peut donc en général se contenter de comparer les potentiels standards des deux couples, c'est-à-dire en calculant l'enthalpie libre standard de l'équilibre rédox :

$$\Delta_r G^0 = -n\mathcal{F}\left(E_1^0 - E_2^0\right)$$

La réaction sera donc spontannée si $E_1^0 > E_2^0$, ce qui aboutit à la fameuse règle du $\gamma$.

*Règle du gamma :*
*Si on place sur un axe des potentiels standards les couples rédox avec l'oxydant à gauche et le réducteur à droite, la réaction spontannée a lieu entre l'oxydant placé le plus haut à gauche et le réducteur placé le plus bas à droite. La réaction implique donc l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort, le potentiel standard du couple donnant une mesure du pouvoir rédox d'un couple.*

## 2.4 Étude des cellules électrochimiques

### 2.4.1 Cellule sans jonction

Une cellule sans jonction est formée de deux électrodes plongeant dans une même solution électrolytique (figure 2.5 a). La différence de potentiel entre les deux électrodes peut donc s'écrire :

$$fem = \Phi_2 - \Phi_1 = (\Phi_2 - \Phi_s) - (\Phi_1 - \Phi_s)$$

c'est-à-dire :

$$fem = E_2 - E_1$$

*Exemple : pile à amalgame de cadmium non soluble*
*Un amalgame est une solution d'un métal dans du mercure liquide. Un amalgame de cadmium est donc un composé de formule $Cd_xHg_{1-x}$. La pile à amalgame de cadmium, représentée sur la figure 2.5 b, est constituée de 2 électrodes d'amalgame de cadmium dans lesquelles la fraction molaire de cadmium est différente, plongées dans une solution d'ions $Cd^{2+}$. Le schéma général de cette pile est le suivant :*

$$Pt|Cd_{x_1}Hg_{1-x_1}|CdSO_4|Cd_{x_2}Hg_{1-x_2}|Pt$$

*La demi-réaction ayant lieu aux deux électrodes est donc :*

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd(amalgame)$$

*Et le potentiel de chacune des électrodes est :*

$$E = E^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left(\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd}}\right)$$

*En considérant les amalgames comme des solutions idéales, l'activité du cadmium dans l'amalgame est égale à sa fraction molaire, c'est-à-dire $x$. La $fem$ de cette cellule est donc :*

$$fem = E_2 - E_1 = \left(E^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left(\frac{a_{Cd^{2+}}}{x_2}\right)\right) - \left(E^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left(\frac{a_{Cd^{2+}}}{x_1}\right)\right)$$

$$fem = \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right)$$

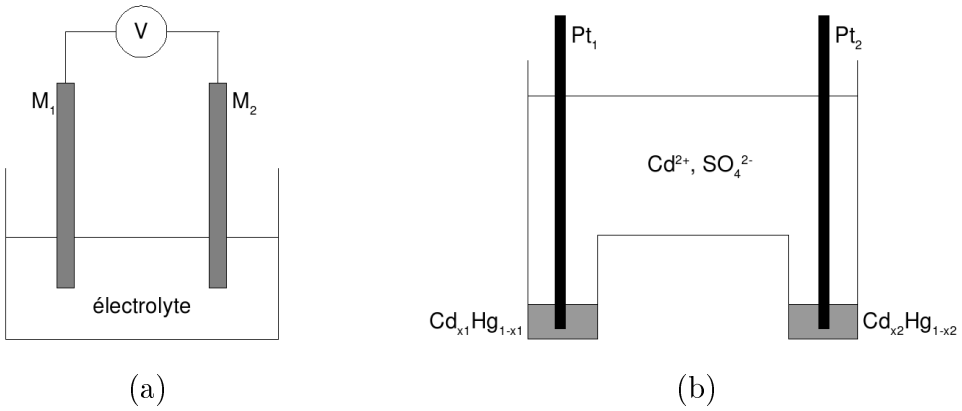


FIG. 2.5 – Cellules électrolytiques sans jonction. (a) : schéma général ; (b) : pile à amalgame de cadmium.

### 2.4.2 Cellule avec jonction

Il n'est pas toujours possible de plonger les deux électrodes dans la même solution. Dans ce cas, les deux électrodes sont plongées dans des solutions différentes qu'il faut relier par une jonction électrolytique (pont salin ou paroi poreuse) qui permet le passage du courant tout en empêchant le mélange des solutions (voir figure 2.6).

Le calcul de la $fem$ d'une telle cellule donne :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = (\Phi_2 - \Phi_{s_2}) + (\Phi_{s_2} - \Phi_{s_1}) - (\Phi_1 - \Phi_{s_1})$$

Le second terme du membre de droite est le potentiel de jonction, noté $E_j$, déjà vu au paragraphe 2.3.3. On a donc :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = (E_2 - E_1) + E_j$$

En pratique, on utilise des jonctions électrolytiques qui permettent de négliger le potentiel de jonction. On peut alors écrire :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = E_2 - E_1$$

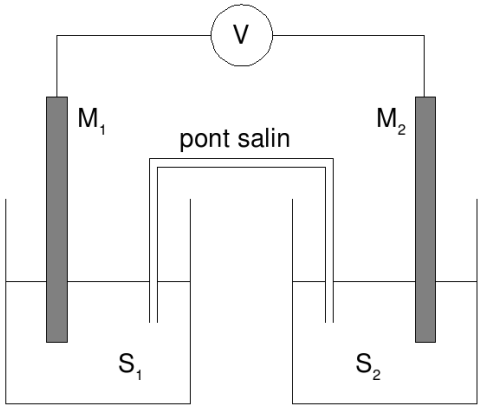


FIG. 2.6 – Cellule électrochimique avec jonction, symbolisée par un pont salin.

### 2.4.3 Cellules électrochimiques en fonctionnement

Jusqu'à présent, nous avons regardé les cellules électrochimiques en circuit ouvert, à l'équilibre. Dans ce paragraphe, nous allons aborder l'étude de ces mêmes cellules en circuit fermé, c'est-à-dire lorsque du courant circule. Pour ce faire, nous allons raisonner sur une cellule électrochimique de type pile Daniell, déjà vue au paragraphe 2.1.3. Pour rappel, cette pile est constituée d'une électrode de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc (compartiment 1) et d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (compartiment 2), les deux compartiments étant reliés par un pont salin.

*Attention : les lois vues jusqu'ici ne sont applicables en toute rigueur qu'à l'équilibre, c'est-à-dire quand l'intensité traversant le circuit est nulle, ce qui n'est plus le cas ici. Elles vont cependant nous renseigner de façon qualitative sur le sens de l'évolution ayant lieu. L'étude quantitative de l'évolution de la pile entre dans le champ d'applications d'autres disciplines comme la thermodynamique hors équilibre (ou thermodynamique des processus irréversibles) et la cinétique.*

*Données pour les applications numériques :*
- $E^0(Zn^{2+}/Zn) = E_1^0 = -0,76\,V$
- $E^0(Cu^{2+}/Cu) = E_2^0 = \ 0,34\,V$
- $[Zn^{2+}] = 0,1\,mol.L^{-1}$
- $[Cu^{2+}] = 0,1\,mol.L^{-1}$

#### Fonctionnement en générateur : piles

Lorsque l'on referme le circuit sur une résistance externe, la pile va débiter du courant de manière spontanée : on dit que la cellule est en fonctionnement générateur . Pour connaître le sens du courant, il faut déterminer le rôle de chacune des électrodes (pôles positifs et négatifs). Pour cela, on peut calculer la valeur de la $fem$ initiale de la pile, en appliquant

la relation de Nernst aux deux électrodes :

- Électrode de zinc : $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn(s)$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left[Zn^{2+}\right] = -0,82\,V$$

- Électrode de cuivre : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu(s)$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} ln\left[Cu^{2+}\right] = 0,28\,V$$

On a $E_1 < E_2$, donc l'électrode de cuivre est le pôle positif et l'électrode de zinc le pôle négatif, la $fem$ initiale étant égale à $1,10\,V$. On en déduit le sens de l'intensité et le sens de déplacement des électrons dans le circuit électrique (voir figure 2.7 a).

Les électrons arrivent sur l'électrode de cuivre. La réaction qui a lieu à cette électrode est donc une réaction de **réduction** : l'électrode de cuivre est la **cathode**.

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Au contraire, les électrons partent de l'électrode de zinc. Il y a donc **oxydation** à cette électrode qui est donc l'**anode**.

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Au final, le bilan de la pile est donc :

$$Cu^{2+} + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}$$

Au fur et à mesure que la pile débite, la concentration en ions $Cu^{2+}$ va donc baisser dans le compartiment 2, entraînant une baisse de $E_2$. Dans le même temps, la concentration en $Zn^{2+}$ dans le compartiment va augmenter, augmentant le potentiel de l'électrode de zinc $E_1$. La pile cessera de débiter lorsqu'on aura atteint un nouvel état d'équilibre caractérisé par $E_1 = E_2$ ou lorsqu'un des réactifs sera en défaut.

### Fonctionnement en récepteur : électrolyseurs

Lorsqu'on referme le circuit sur un générateur imprimant une tension assez forte, c'est le générateur qui va imposer le sens du courant. Si on s'arrange pour que le courant circule dans le sens inverse à celui observé en mode générateur, on va pouvoir réaliser des réactions thermodynamiquement défavorables : la cellule fonctionne alors en mode récepteur. Le cas de la pile Daniell fonctionnant en mode récepteur est schématisé sur la figure 2.7 b.

Cette fois-ci, les électrons arrivent sur l'électrode de zinc. Il y a donc **réduction** sur cette électrode, qui est alors la **cathode**.

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$$

Les électrons partent de l'électrode de cuivre, qui est donc le lieu d'une **oxydation** : c'est **l'anode** dans ce circuit.

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Au final, le bilan de la "pile" Daniell fonctionnant en mode récepteur est donc :

$$Zn^{2+} + Cu(s) \longrightarrow Zn(s) + Cu^{2+}$$

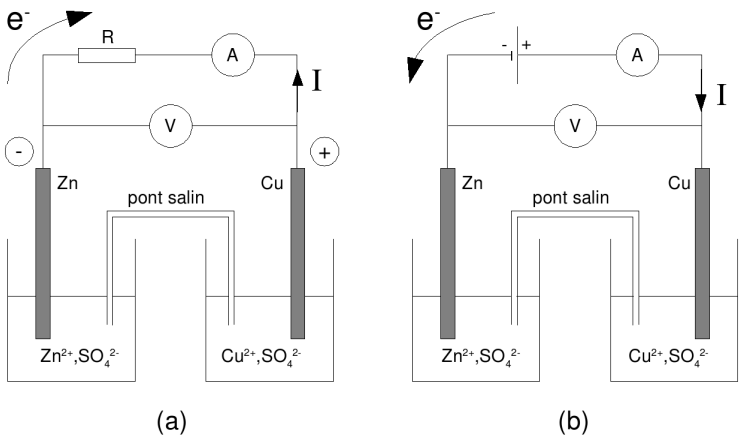


FIG. 2.7 – Pile Daniell en fonctionnement générateur (a) et récepteur (b).

### 2.4.4 Applications des mesures de forces électromotrices

#### Détermination de grandeurs de réaction

On considère la réaction entre deux couples $Ox_1/Red_1$ et $Ox_2/Red_2$, symbolisée par :

$$\alpha_1 Ox_1 + \beta_2 Red_2 \rightleftarrows \beta_1 Red_1 + \alpha_2 Ox_2$$

Il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques associées à cette réaction en mesurant la $fem$ de cellules électrochimiques constituées des deux demi-piles rédox correspondant à ces couples, dans les conditions standards. Les demi-équations correspondantes pour cette cellule électrochimiques sont :

- électrode 1 : $\alpha_1 Ox_1 + ne^- \rightleftarrows \beta_1 Red_1$ $\quad \Delta_r G_1^0 = -n\mathcal{F}E_1^0$
- électrode 2 : $\alpha_2 Ox_2 + ne^- \rightleftarrows \beta_2 Red_2$ $\quad \Delta_r G_2^0 = -n\mathcal{F}E_2^0$

D'après ce qui a été vu précédemment, la mesure de la $fem$ de la pile (qui est ici la $fem$ standard) donne directement accès à l'enthalpie libre standard de la réaction à la température $T$, puisque :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 = -n\mathcal{F}\left(E_2^0 - E_1^0\right) = -n\mathcal{F}fem^0$$

On peut dès lors appliquer les relations existant entre les grandeurs de réaction, vues dans le chapitre de thermodynamique :

1. La constante d'équilibre est obtenue en utilisant la formule :

$$K^0 = exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

2. On obtient $\Delta_r S^0$ en utilisant :

$$\Delta_r S^0 = -\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T}\right)_P = n\mathcal{F}\frac{d(fem^0)}{dT}$$

$\frac{d(fem^0)}{dT}$ est appelé le **coefficient de température** de la pile.

3. $\Delta_r H^0$ est ensuite obtenue en utilisant :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 - T\Delta_r S^0 = n\mathcal{F}\left(T\frac{d(fem^0)}{dT} - fem^0\right)$$

Les deux grandeurs $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$ sont donc obtenues en étudiant les variations de la $fem$ standard de la pile avec la température.

### Détermination d'un produit de solubilité

Prenons l'exemple de la détermination du produit de solubilité de $AgCl$. L'équilibre de solubilisation de $AgCl$ s'écrit :

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad K_s = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right]$$

Pour calculer $K_s$, on va réaliser la pile suivante, qu'on laisse débiter :

$$Ag(s)|Ag^+||Cl^-|AgCl(s)|Ag(s)$$

Les potentiels standards des couples $Ag^+/Ag$ et $AgCl(s)/Ag$ sont respectivement $0,8\,V$ et $0,222\,V$. Les demi-réactions aux électrodes sont donc, d'après la règle du gamma :

- électrode 1 : $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag(s)$ $\qquad E^0(Ag^+/Ag) = E_1^0 = 0,8\,V$
- électrode 2 : $Ag(s) + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s) + e^-$ $\qquad E^0(AgCl/Ag) = E_2^0 = 0,222\,V$

La réaction-bilan du fonctionnement de la pile est alors :

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s) \qquad K^0 = \frac{1}{K_s}$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction peut être calculée grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 = \mathcal{F}\left(E_2^0 - E_1^0\right) = \mathcal{F} fem^0$$

D'où on déduit le produit de solubilité :

$$K_s = \frac{1}{K^0} = exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = exp\left(\frac{\mathcal{F} fem^0}{RT}\right)$$

$$K_s = exp\left(\frac{\mathcal{F}(0,222 - 0,8)}{RT}\right) = 1,67.10^{-10}$$

*Remarques :*

- *On pourrait faire le raisonnement inverse, à savoir : connaissant le $K_s$, il est possible de retrouver la valeur du potentiel standard du couple $AgCl(s)/Ag$.*
- *On peut obtenir le même résultat en raisonnant sur l'unique demi-pile contenant le précipité $AgCl(s)$ en écrivant l'unicité du potentiel de l'électrode d'argent, qui peut être calculé à l'aide des couples $Ag^+/Ag$ et $AgCl(s)/Ag$.*
- *On peut de même déterminer la constante de formation d'un complexe.*
- *Le potentiel standard du couple $AgCl(s)/Ag$ est inférieur à celui du couple $Ag^+/Ag$. La précipitation de $Ag^+$ a donc permis de baisser le pouvoir oxydant de l'espèce $Ag(I)$. On retiendra (cela se démontre aisément avec l'équation de Nernst), que la stabilisation de l'oxydant (respectivement du réducteur) par précipitation ou complexation, diminue son pouvoir oxydant (respectivement réducteur), c'est-à-dire que le potentiel standard du couple est diminué (respectivement augmenté).*

### Détermination du pH

La détermination du pH s'effectue à l'aide d'une électrode de verre, dont le potentiel varie en fonction de l'activité des ions $H^+$. L'électrode de verre est constituée d'une membrane de verre très mince qui sépare la solution dont on veut connaître le pH et une solution tampon au sein de l'électrode. La membrane est composée de silice $SiO_2$ et de silicates $Na_2SiO_3$ et $CaSiO_3$ en quantités bien connues.

Contrairement à ce qu'on pourrait imaginer, les ions $H^+$ ne traversent pas la membrane de verre, mais vont s'échanger avec les ions sodium inclus dans la membrane :

$$H^+ + SiO^-, Na^+ \rightleftarrows SiOH + Na^+$$

L'écriture des équilibres électrochimiques à chacune des interfaces de la membrane permet d'obtenir la différence de potentiel de la membrane sous la forme :

$$\Delta E_m = \frac{RT}{\mathcal{F}} \left( \frac{a_{H^+}^{sol}}{a_{H^+}^{tampon}} \right)$$

Le potentiel de cette électrode va donc varier comme :

$$E_m = A - 59,1\, pH$$

ce qui permet, connaissant $A$ en calibrant l'électrode avec des solutions de pH connu, de déterminer le pH d'une solution.

*Remarques :*

- *Il faut toujours une deuxième électrode de référence par rapport à laquelle s'effectue la mesure du potentiel de l'électrode de verre. Souvent, cette électrode est intégrée dans l'électrode de verre, ce qui donne l'impression de n'utiliser qu'une électrode, ce qui est évidemment faux.*
- *Avant chaque utilisation, il faut calibrer l'électrode de verre, car les utilisations préalables ont pu modifier quelque peu la composition de la membrane et de la silice.*

# Chapitre 3

# Thermodynamique des processus irréversibles

## Introduction

La thermodynamique permet de déterminer les propriétés des systèmes à l'équilibre, mais également de prévoir le sens d'évolution spontané d'un système à l'aide des potentiels thermodynamiques (notamment l'enthalpie libre à $T$ et $P$ constantes). Néanmoins, malgré ces apports importants, son champ d'action reste limité à l'étude des équilibres.

La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) permet de compléter les informations fournies par la thermodynamique en traitant spécifiquement des systèmes hors équilibre, donnant lieu à des transformations irréversibles. On distingue deux domaines d'application de la TPI :

- La thermodynamique au voisinage de l'équilibre. Ce développement est dû essentiellement à Onsager (1931), Casimir et Callen. Son but est de généraliser les lois linéaires empiriques telles que les lois de Fourier ou de Fick, et de les insérer dans un formalisme plus général.
- La thermodynamique loin de l'équilibre. Dans certains cas, loin de l'équilibre, on voit apparaître un certain ordre, comme des phénomènes oscillants, dont l'un des exemples est la réaction de Belousov-Zhabotinsky.

Dans ce chapitre, nous ne traiterons que des systèmes proches de l'équilibre.

Parmi les phénomènes dont la TPI permet l'étude, les phénomènes de transport (d'énergie thermique, de matière, de charges) jouent un rôle très important en électrochimie, et nous intéresseront tout particulièrement dans ce chapitre. Lorsqu'il existe un gradient d'une variable intensive ($T$, $\Phi$, $\mu$,...), il apparaît un flux[1] de la grandeur extensive associée (chaleur, charges,...), qui tend à s'opposer au gradient : c'est ce que l'on nomme un phénomène de transport.

[1] un flux (plus précisément densité de flux est une quantité (de chaleur, de charges,...) qui traverse une surface par unité de temps. Il s'exprime en $u.m^{-2}.s^{-1}$, où $u$ est l'unité de la quantité considérée

Deux situations peuvent alors être envisagées :
- On laisse le système évoluer vers son état d'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, les gradients sont nuls et les phénomènes de transport s'arrêtent.
- On maintient artificiellement les gradients. Après un certain temps de relaxation, on atteint un état stationnaire dans lequel les variables intensives deviennent indépendantes du temps.

## 3.1 Relations phénoménologiques

Dans cette partie, nous allons rappeler quelques lois phénoménologiques utiles à l'étude des phénomènes de transport.

### 3.1.1 Processus élémentaires

#### Transport de chaleur : loi de Fourier

Il existe trois modes principaux pour le transfert de chaleur :
- la conduction : c'est un échange d'énergie avec contact quand il existe un gradient de température. C'est typiquement ce qui se passe dans un solide : la vibration des atomes "chauds" autour de leur position d'équilibre se transmet de proche en proche (si on porte un bout d'une barre de cuivre à une température élevée, la chaleur va se propager dans la barre par conduction). Dans un fluide, l'énergie se propage par contact direct **sans** déplacement notable de molécules.
- la convection : c'est un transfert d'énergie qui s'accompagne de mouvement de molécules dans un fluide. Par exemple, lorsqu'on souffle sur du café pour le refroidir, il s'agit d'un phénomène de convection.
- le rayonnement : c'est un transfert d'énergie sans matière réalisé par l'intermédiaire d'un rayonnement électromagnétique (il peut donc se réaliser dans le vide). Le réchauffement de la Terre par le soleil est basé sur le phénomène de rayonnement.

En 1822, Fourier a établi expérimentalement l'expression du flux de chaleur $\overrightarrow{J_Q}$ (exprimé en $J.m^{-2}.s^{-1}$) par conduction :

$$\overrightarrow{J_Q} = -\lambda \, \overrightarrow{grad} \, T$$

$\lambda$ est le coefficient de diffusion thermique, qui dépend du milieu qui conduit la chaleur, ainsi que de la température.

#### Transport de matière : loi de Fick

Considérons une plaque de fer portée à haute température dans l'air. On va tout d'abord assister à une oxydation du fer en surface. La présence d'oxygène en surface et non au centre de la plaque va créer un gradient de concentration en oxygène. Au fur et à mesure, on va voir apparaître un flux d'oxygène vers le centre de la plaque. C'est ce qu'on appelle la diffusion chimique.

En 1855, Fick propose, sur le modèle de la loi de Fourier que le flux de de matière $\overrightarrow{J_i}$ d'un constituant $i$ (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) est proportionnel au gradient de concentration :

$$\overrightarrow{J_i} = -D_i \overrightarrow{grad}\, C_i$$

$D_i$ est le coefficient de diffusion, qui s'exprime en $m^2.s^{-1}$. Il dépend de $i$, du milieu dans lequel $i$ diffuse, de la température et éventuellement de la concentration.

### Transport de courant : loi d'Ohm

La loi d'Ohm s'écrit souvent sous la forme $U = RI$. Il est cependant possible de l'écrire sous une forme analogue aux lois de Fourier et de Fick. Pour cela, on va réécrire cette formule en introduisant de nouvelles notations et grandeurs. On raisonne sur un cylindre élémentaire de surface $S$ et de longueur $dz$, traversé par un courant unidirectionnel selon l'axe $z$ :

- $U$ est une différence de potentiel, que l'on peut donc écrire $U = d\Phi$.
- $R$ est la résistance. Elle peut s'exprimer selon :

$$R = \frac{\rho L}{S} = \frac{L}{\sigma S}$$

  où $\rho$ est la résistivité du milieu, et $\sigma$ sa conductivité.
- $I$ est l'intensité, c'est-à-dire une quantité de charge par unité de temps. En considérant notre cylindre et en définissant le flux $\overrightarrow{J_e}$ de charge traversant la surface de ce cylindre par unité de temps (en $C.m^{-2}.s^{-1}$), on peut écrire :

$$I = \left|\overrightarrow{J_e}\right| S$$

La loi d'Ohm peut alors s'énoncer ainsi :

$$\left|\overrightarrow{J_e}\right| = \sigma \frac{d\Phi}{dz}$$

On peut généraliser cette écriture en trois dimensions, en introduisant le gradient :

$$\overrightarrow{J_e} = -\sigma \overrightarrow{grad}\, \Phi$$

Le signe "-" dans cette expression provient du fait que les charges positives vont dans le sens des potentiels décroissants.

### Bilan

Les trois relations de Fourier, de Fick et d'Ohm sont remarquablement similaires et s'écrivent toutes sous la forme :

$$\overrightarrow{J} = -K \overrightarrow{grad}\, Y$$

où $K$ est une constante positive, et $Y$ une variable intensive.

On note ainsi que :
- les gradients sont la cause de la création du flux. Par exemple, c'est le gradient de concentration qui crée le flux de diffusion.
- le signe "-" indique que les flux sont créés de telle façon qu'ils s'opposent aux gradients, c'est-à-dire à la cause qui leur a donné naissance (ceci rappelle la loi de modération de Le Châtelier).
- ces lois sont valables dans le domaine linéaire, c'est-à-dire lorsque les gradients ne sont pas trop importants, auquel cas on peut appliquer l'hypothèse d'équilibre local.

### 3.1.2 Processus complexes

En réalité, il est très rare de pouvoir découpler les différents phénomènes de transport. En effet, l'existence d'un gradient va la plupart du temps induire l'apparition de nouveaux gradients, mélant ainsi plusieurs types de transport : on parle alors de couplage entre les différents flux observés. On peut notamment citer les exemples suivants :
- *Ségrégation thermique : couplage entre flux de chaleur et flux de matière*
  Il est possible de séparer des mélanges de gaz en appliquant un gradient de température, les gaz lourds se déplaçant vers la partie froide et les plus légers vers la partie chaude. Ce phénomène est par exemple utilisé dans le traitement de minerais radioactifs, pour séparer les isotopes 235 et 238 de l'uranium (sous la forme d'hexéfluorures d'uranium).
- *Effets thermoélectriques : couplage entre flux de chaleur et de charges*
  La présence d'un gradient de température engendre un flux de charges : c'est l'effet Seebeck. Par exemple, si l'on soude deux métaux ensemble à leur deux extrémités et que l'on porte ces deux soudures à des températures différentes, il apparaît une différence de potentiel entre ces deux points et donc le passage d'un courant dans le circuit (voir figure 3.1). Le phénomène inverse (gradient de température induit par le passage d'un courant) est nommé effet Peltier. Ces deux phénomènes ont de nombreuses applications pratiques, comme la mesure de température (dans les thermocouples) ou le refroidissement thermoélectrique (en électronique, en médecine,...).
- *Couplage entre flux de charges et flux de matière*
  C'est un phénomène particulièrement important en électrochimie. Dans un conducteur ionique, lorsqu'il existe un gradient de potentiel chimique, il y a apparition d'un gradient de potentiel électrique. Nous avons déjà vu ce phénomène au paragraphe 2.3.3 et nous y reviendrons par la suite.

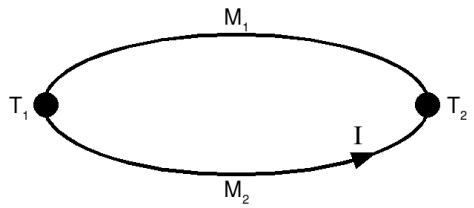


FIG. 3.1 – Effet thermoélectrique.

## 3.2 Théorie d'Onsager

Dans ce chapitre, nous allons poser les bases du formalisme de la TPI, et notamment relier les phénomènes de transport avec la production d'entropie.

### 3.2.1 Équilibre local

#### Hypothèse de l'équilibre local

Lors d'une transformation réelle, on est évidemment pas à l'équilibre. Néanmoins, par la suite, on va considérer que l'équilibre est localisé localement, c'est-à-dire qu'en chaque élément de volume du système considéré, on est à l'équilibre.

Cette condition qui peut paraître réductrice est en fait très largement vérifiée. Par exemple, si on considère un gaz enfermé dans une enceinte et soumis à un gradient de température (la température restant proche de la température ambiante) sous une pression de 1 bar, le nombre de collisions est de l'ordre du milliard par seconde et une molécule ne parcourt que quelques centaines d'Å entre deux chocs. Or chaque choc permet aux molécules d'une zone donnée d'homogénéiser leurs énergies cinétiques : on peut donc considérer que l'équilibre local est vérifié.

#### Équation de Gibbs locale

L'équation de Gibbs est une réécriture de la différentielle de l'énergie interne en favorisant la fonction entropie (en l'isolant dans le premier membre). Dans le cas d'un système soumis à un travail électrique, on a :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \Phi dq$$

L'équation de Gibbs est donc :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} + -\frac{\sum_i \mu_i dn_i}{T} - \frac{\Phi dq}{T}$$

En raison de l'hypothèse d'équilibre uniquement local dans le cadre de la TPI, on va utiliser des variables locales pour décrire le système : $a = \frac{A}{d\tau}$, où $d\tau$ est un volume élémentaire. On écrira ainsi l'équation de Gibbs locale :

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv - \frac{1}{T}\sum_i \frac{\mu_i dn_i}{d\tau} - \frac{\Phi}{T}\frac{dq}{d\tau}$$

### 3.2.2 Production d'entropie

Raisonnons sur le cas simple, déjà vu au paragraphe 1.2.2, d'un système $\Sigma$ isolé constitué de deux corps $\Sigma_1$ et $\Sigma_2$ qui n'échangent entre eux que de la chaleur de manière réversible. Nous avons montré qu'on pouvait écrire :

$$dS = \delta_i S = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

On en déduit la création d'entropie par unité de temps et de volume en divisant par $dt$ et $d\tau = Adz$ :

$$\frac{\delta_i s}{dt} = \frac{1}{Adz} \times \frac{\delta Q}{dt} \times d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Le terme de droite peut se décomposer en un produit de deux termes :

- un flux de chaleur (en $J.m^{-2}.s^{-1}$) :

$$\left|\overrightarrow{J_Q}\right| = \frac{1}{A}\frac{\delta Q}{dt}$$

- un gradient le long de l'axe $z$ :

$$\left|\overrightarrow{grad}\left(\frac{1}{T}\right)\right| = \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dz}$$

La production d'entropie s'exprime donc comme le produit d'un flux $\overrightarrow{J_Q}$ par un gradient $\overrightarrow{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$, à l'origine de ce flux :

$$\frac{\delta_i s}{dt} = \overrightarrow{J_Q}.\overrightarrow{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$$

On pourrait ainsi montrer, en analysant tous les termes de l'équation de Gibbs locale, que la production d'entropie peut s'écrire :

$$\frac{\delta_i s}{dt} = \overrightarrow{J_Q}.\overrightarrow{grad}\left(\frac{1}{T}\right) - \overrightarrow{J_e}.\frac{\overrightarrow{grad}\,\Phi}{T} - \sum_i \overrightarrow{J_i}.\frac{\overrightarrow{grad}\,\mu_i}{T} + \upsilon.\frac{\mathcal{A}}{T}$$

*Remarque : le dernier terme $\upsilon.\frac{\mathcal{A}}{T}$ représente la production d'entropie due à une réaction chimique (il provient directement de l'égalité $\mathcal{A}d\xi = T\delta_i S$ démontrée au paragraphe 1.4.2). La vitesse $\upsilon = \frac{d\xi}{dt}$ de la réaction n'est pas un flux, mais plutôt un courant (qui s'exprime en $mol.s^{-1}$), et la cause de cette réaction est l'affinité $\mathcal{A}$.*

### 3.2.3 Forces et flux

On voit que la production d'entropie peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\delta_i s}{dt} = \sum_i J_i X_i$$

où $J_i$ est un flux et $X_i$ est appelée force conjuguée au flux $J_i$. Les forces conjuguées aux différents flux (ou courant dans le cas de la vitesse de réaction) rencontrés précédemment sont répertoriés dans le tableau 3.1.

| Flux | Force conjuguée |
|---|---|
| chaleur : $\overrightarrow{J_Q}$ | $\overrightarrow{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$ |
| charges : $\overrightarrow{J_e}$ | $-\frac{1}{T}\ \overrightarrow{grad}\ \Phi$ |
| matière : $\overrightarrow{J_i}$ | $-\frac{1}{T}\ \overrightarrow{grad}\ \mu_i$ |
| réaction : $\upsilon$ | $\frac{\mathcal{A}}{T}$ |

TAB. 3.1 – Flux et forces conjuguées

Dans les relations de Fourier, Fick et Ohm, les flux sont reliés aux gradients leur ayant donné naissance par une simple relation linéaire. Lorsqu'on reste dans un domaine proche de l'équilibre, on va généraliser ces lois en exprimant les flux linéairement en fonction des forces, tout en faisant apparaître les phénomènes de couplage. On écrira ainsi :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j = L_{ii} X_i + \sum_{j \neq i} L_{ij} X_j$$

Les coefficients $L_{ij}$ sont appelés coefficients phénoménologiques. Les $L_{ii}$ peuvent être reliés à des grandeurs rencontrées précédemment comme par exemple la conductivité thermique ou la conductivité électrique, tandis que les $L_{ij}$ décrivent le couplage de deux processus irréversibles. Ces lois de proportionnalité, énoncées par Onsager en 1931, sont cohérentes avec deux observations expérimentales :

1. à l'équilibre, lorsque tous les gradients sont nuls, les flux sont nuls également.
2. toute force peut, en principe, donner naissance à n'importe quel flux (phénomène de couplage).

*Remarque : cas des ions*
*Les ions peuvent se déplacer sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique ou d'un gradient de potentiel électrostatique. Le flux d'un ion i s'accompagne alors d'un flux de charge de telle sorte que $\overrightarrow{J_e} = z_i \mathcal{F} \overrightarrow{J_i}$, car une mole d'ions porte une charge $z_i \mathcal{F}$. La production d'entropie peut donc se réécrire (en ne tenant compte que du flux d'ions) :*

$$\frac{\delta_i s}{dt} = -\overrightarrow{J_i} \left( \frac{z_i \mathcal{F}\ \overrightarrow{grad}\ \Phi + \overrightarrow{grad}\ \mu_i}{T} \right)$$

*En introduisant le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \Phi$, on obtient :*

$$\frac{\delta_i s}{dt} = -\overrightarrow{J_i} \left( \frac{\overrightarrow{grad}\ \tilde{\mu}_i}{T} \right)$$

*Pour un ion, on peut donc considérer que la force conjuguée au flux de matière $\overrightarrow{J_i}$ est $-\frac{1}{T}\ \overrightarrow{grad}\ \tilde{\mu}_i$.*

### 3.2.4 Relation de réciprocité

Cette relation de réciprocité (établie en 1931 par Onsager) relie les coefficients phénoménologiques des processus couplés :

$$L_{ij} = L_{ji}$$

## 3.3 Identification des constantes phénoménologiques

### 3.3.1 Processus élémentaires

Dans ce paragraphe, nous allons nous placer dans l'hypothèse où il n'existe qu'une seule force, et nous allons ainsi identifier certaines constantes phénoménologiques $L_{ii}$.

#### Transport de chaleur

On se place dans le cas où seul un gradient de chaleur existe. On peut alors écrire :

$$\overrightarrow{J_Q} = L_{QQ}\ \overrightarrow{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Si le gradient de température est faible, on peut écrire : $\overrightarrow{grad}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\overrightarrow{grad}\ T}{T^2}$, ce qui donne :

$$\overrightarrow{J_Q} = -\frac{L_{QQ}}{T^2}\ \overrightarrow{grad}\ T$$

Par identification avec la loi de Fourier, on en déduit :

$$L_{QQ} = \lambda T^2$$

*Remarque : en réalité, un gradient de température "pur" n'existe pas, puisqu'il entraîne l'apparition d'un gradient de potentiel électrique. La relation établie ci-dessus n'est donc valable qu'aux tous premiers instants suivant la mise en place du gradient de température.*

#### Migration électrique pure

*Cas d'un matériau :*

Dans le cas où le système n'est soumis qu'à un gradient de potentiel électrique, on a d'une part :

$$\overrightarrow{J_e} = \frac{L_{ee}}{T}\ \overrightarrow{grad}\ \Phi$$

et d'autre part, d'après la loi d'Ohm :

$$\overrightarrow{J_e} = -\sigma\ \overrightarrow{grad}\ \Phi$$

Par identification, on obtient donc :

$$L_{ee} = \sigma T$$

*Cas où le courant est porté par un ion :*

Dans le cas où le courant est porté par un ion $i$, on a, puisque $\overrightarrow{grad}\ \mu_i = \overrightarrow{0}$ dans notre hypothèse de découplage des processus de transport :

$$\overrightarrow{J_i} = -L_{ii}\ \frac{\overrightarrow{grad}\ \tilde{\mu}_i}{T} = -\frac{L_{ii} z_i \mathcal{F}}{T}\ \overrightarrow{grad}\ \Phi$$

La loi d'Ohm s'écrit $\overrightarrow{J_e} = -\sigma_i\ \overrightarrow{grad}\ \Phi$, $\sigma_i$ étant la conductivité due à l'ion $i$ (donnée par $\sigma_i = \lambda_i C_i$). De plus, une mole d'ions portant la charge $z_i\mathcal{F}$, on a $\overrightarrow{J_e} = z_i\mathcal{F}\overrightarrow{J_i}$. On peut donc écrire le flux de l'ion $i$ selon :

$$\overrightarrow{J_i} = -\frac{\sigma_i}{z_i\mathcal{F}}\ \overrightarrow{grad}\ \Phi$$

L'identification des deux expressions de $\overrightarrow{J_i}$ donne :

$$L_{ii} = \frac{\sigma_i T}{z_i^2 \mathcal{F}^2}$$

**Diffusion pure**

Dans le cas de la diffusion pure, il n'existe qu'un gradient de potentiel chimique, qui est la cause d'un déplacement de particules. Le flux de particules $i$ s'écrit :

$$\overrightarrow{J_i} = -\frac{L_{ii}}{T}\ \overrightarrow{grad}\ \mu_i$$

Considérons une solution pour laquelle il est possible d'exprimer le potentiel chimique sous la forme $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$ (c'est le cas si on considère un soluté par exemple). On a alors :

$$\overrightarrow{J_i} = -\frac{L_{ii}}{T}\ \overrightarrow{grad}\,(RT\ lnC_i)$$

soit, puisque $\frac{\partial(lnC_i)}{\partial z} = \frac{1}{C_i}\frac{\partial C_i}{\partial z}$ :

$$\overrightarrow{J_i} = -\frac{RL_{ii}}{C_i}\ \overrightarrow{grad}\ C_i$$

Par identification avec la loi de Fick, on trouve :

$$L_{ii} = \frac{D_i C_i}{R}$$

### 3.3.2 Processus complexes

Dans ce chapitre, nous verrons l'apport de la TPI dans le cadre de l'étude de deux processus couplés dont l'importance est capitale en électrochimie :

1. couplage entre diffusion chimique et migration ionique.
2. couplage de la diffusion de deux espèces ioniques.

#### Diffusion et migration - Relation de Nernst-Einstein

Nous avons vu au paragraphe 3.2.3 que le flux d'un ion $i$ pouvait avoir pour origine un gradient de potentiel chimique et/ou un gradient de potentiel électrique. Ainsi, on peut écrire :

$$\overrightarrow{J_i} = -\frac{L_{ii}}{T}\left(\overrightarrow{grad}\ \tilde{\mu}_i\right) = -\frac{L_{ii}}{T}\left(\overrightarrow{grad}\ \mu_i + z_i\mathcal{F}\ \overrightarrow{grad}\ \Phi\right)$$

Lors de l'étude des processus simples de diffusion pure ($\overrightarrow{grad}\ \Phi = \overrightarrow{0}$) et de migration électrique pure ($\overrightarrow{grad}\ \mu_i = \overrightarrow{0}$), nous avons obtenu deux expressions pour le coefficient phénoménologique $L_{ii}$ :

$$L_{ii} = \frac{D_i C_i}{R} = \frac{\sigma_i T}{z_i^2 \mathcal{F}^2}$$

On obtient donc une expression de la conductivité $\sigma_i$ due à l'ion $i$ en fonction du coefficient de diffusion :

$$\sigma_i = \frac{D_i C_i z_i^2 \mathcal{F}^2}{RT}$$

Or nous avons également vu au paragraphe 2.3.3, que la conductivité se mettait sous la forme :

$$\sigma_i = \lambda_i C_i = u_i z_i \mathcal{F} C_i$$

On peut alors en déduire la relation de Nernst-Einstein, qui relie la mobilité de l'ion et son coefficient de diffusion :

$$u_i = D_i \frac{z_i \mathcal{F}}{RT}$$

#### Migration de deux ions - Potentiel de diffusion

Nous avons étudié qualitativement au paragraphe 2.3.3 le potentiel de jonction dans le cas où les deux ions portaient des charges égales respectivement à 1 et (-1). Nous allons maintenant traiter quantitativement ce phénomène en généralisant au cas d'un cation $A$ et d'un anion $B$ portant des charges égales et opposées (mais non forcément égales à 1), telles que $z_A = -z_B = z$. La concentration en sel est $C_1$ dans le compartiment de gauche et $C_2$ dans le compartiment de droite, les deux compartiments étant séparés par une membrane d'épaisseur $L$. Pour simplifier les notations, nous supposerons également que le déplacement des ions se fait selon une direction $x$.

Chaque ion ayant tendance à se déplacer en entraînant son environnement, le gradient de potentiel électrochimique d'un ion agit également sur l'autre ion. On a ainsi couplage entre les flux des deux ions, de telle façon que :

$$J_A = -\frac{L_{AA}}{T}\frac{d\tilde{\mu}_A}{dx} - \frac{L_{AB}}{T}\frac{d\tilde{\mu}_B}{dx}$$

$$J_B = -\frac{L_{BA}}{T}\frac{d\tilde{\mu}_A}{dx} - \frac{L_{BB}}{T}\frac{d\tilde{\mu}_B}{dx}$$

avec, selon la loi de réciprocité, $L_{AB} = L_{BA}$.

Il est possible d'établir une relation entre les nombres de transport des ions et les coefficients phénoménologiques. En effet, les nombres de transport sont définis comme la fraction de courant porté par chaque ion à gradient nul de potentiel chimique. On a donc :

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{I_A}{I_B} = \left(\frac{J_A}{J_B}\right)_{d\mu=0}$$

Dans le cas où les gradients de potentiel chimique sont nuls, les gradients de potentiel électrochimiques $\frac{d\tilde{\mu}_A}{dx}$ et $\frac{d\tilde{\mu}_B}{dx}$ se réduisent respectivement à $z\mathcal{F}\frac{d\Phi}{dx}$ et $-z\mathcal{F}\frac{d\Phi}{dx}$. On a donc, après simplification :

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{L_{AA} - L_{AB}}{L_{BB} - L_{AB}}$$

En utilisant le fait que $t_A + t_B = 1$, on aboutit à :

$$t_A = \frac{L_{AA} - L_{AB}}{L_{AA} + L_{BB} - 2L_{AB}}$$

$$t_B = \frac{L_{BB} - L_{AB}}{L_{AA} + L_{BB} - 2L_{AB}}$$

Comme nous l'avons déjà remarqué par ailleurs, la condition d'électroneutralité impose une contrainte très forte, qui se caractérise, dans le cas du déplacement conjugué d'ions par $J_A = J_B$. Après simplifications, cette égalité des flux de $A$ et $B$ se réduit à :

$$-\frac{d\Phi}{dx} = \frac{t_A}{z\mathcal{F}}\frac{d\mu_A}{dx} - \frac{t_B}{z\mathcal{F}}\frac{d\mu_B}{dx}$$

Dans le cas de solutions idéales, pour lesquelles on peut confondre les activités avec les concentrations, on obtient, après intégration au sein de la membrane (de largeur $L$) :

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{z\mathcal{F}}(t_A - t_B)\, ln\, \frac{C(x=L)}{C(x=0)}$$

Dans le cas où les solutions sont bien homogénéisées de part et d'autre de la membrane, on retrouve l'expression du potentiel de jonction (équation de Henderson), que nous avions admise dans le paragraphe 2.3.3 :

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{z\mathcal{F}}(t_A - t_B)\, ln\, \frac{C_2}{C_1)}$$

# Bibliographie


[1] PW Atkins. *Chimie Physique.* De Boeck, 1998.

[2] G. Boureau. *Poly de cours : Thermodynamique Chimique - module 302.*

[3] R. Dider and P. Grécias. *Chimie Spé. PC*, PC.* Tec&Doc, 1998.

[4] A. Durupthy, C. Mesnil, and T. Zobiri. *HPrépa - Thermodynamique chimique - 2e année PC/PC*.* Hachette, 1996.

[5] P. Grécias and JP. Migeon. *Bio Véto - Chimie BCPST 2.* Tec&Doc, 2000.

[6] JF. Marucco. *Chimie des solides.* EDP Sciences, 2004.

[7] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault. *Électrochimie - Des concepts aux applications.* Dunod, 2005.

[8] I. Prigogine. *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles.* Jacques Gabay, 1996.

[9] R. Roux. *Thermodynamique chimique et électrochimique.* Dunod, 2002.

[10] R. Tétot. *Poly de cours : Thermodynamique chimique et électrochimique - introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversibles.*