

# Chapitre 1 - Notions fondamentales - cellules électrochimiques

## I. Thermodynamique générale

### 1. Enthalpie libre de réaction - enthalpie libre standard

Considérons un système qui comporte un mélange de composés chimiques liés par une réaction chimique qui peut être écrite, d'une manière générale, selon :



Les réactifs  $R_i$  sont présents dans le membre de gauche et les produits  $D_j$  dans le membre de droite. Les coefficients stœchiométriques associés (grandeurs adimensionnelles) sont notés  $r_i$  et  $d_j$ .

On peut également adopter la notation plus synthétique (1.2) :



Dans cette écriture symbolique, l'indice  $k$  correspond à un constituant quelconque  $A_k$  du système ; le coefficient stœchiométrique  $\nu_k$  s'identifie à  $-r_i$  pour un réactif et à  $+d_j$  pour un produit.

A l'instant initial, les quantités de matière des réactifs et des produits sont notés  $a_i$  et  $b_j$  respectivement (et  $n_k$  pour un constituant quelconque). A un instant  $t$  quelconque, elles s'écrivent en fonction de l'avancement de la réaction, noté  $\xi$ . Cette grandeur, exprimée en mol, est positive si la réaction a lieu dans le « sens 1 », qui correspond à une consommation de réactifs et une génération de produits.

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, les variations des quantités de matière des réactifs,  $dn_i$ , et des produits,  $dn_j$ , sont liées par la relation (1.3) :

$$d\xi = -dn_i/r_i = +dn_j/d_j = +dn_k/\nu_k \quad (1.3)$$

Les quantités de matière pour le système à l'instant initial et pour un avancement  $\xi$  sont donnés dans le tableau 1.1 ci-dessous :

	Réactif $R_i$	Produit $D_j$	Composé $A_k$
Conditions initiales	$a_i$	$b_j$	$n_k$
Pour un avancement $\xi$	$a_i - r_i \xi$	$b_j + d_j \xi$	$n_k + \nu_k \xi$

Tableau 1.1 : quantités des réactifs  $R_i$  et produits  $D_j$ , exprimées en mol  
 $A_k$  est un composé quelconque (réactif ou produit)

L'enthalpie libre totale  $G_{\text{tot}}$ , dont l'expression est donnée par l'équation (1.4), est la somme des contributions de tous les constituants, qui font intervenir les potentiels chimiques  $\mu_i$  et  $\mu_j$ .

$$G_{\text{tot}} = \sum_i (a_i - r_i \xi) \mu_i + \sum_j (b_j + d_j \xi) \mu_j = \sum_k (n_k + v_k \xi) \mu_k \quad (1.4)$$

La dérivée partielle de l'enthalpie libre totale par rapport à l'avancement de la réaction est appelée enthalpie libre de réaction à T et p constantes, et notée  $\Delta rG$ . Elle est donnée par l'équation (1.5) :

$$\left( \frac{\partial G_{\text{tot}}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum_i r_i \mu_i + \sum_j d_j \mu_j = \sum_k v_k \mu_k = \Delta rG \quad (1.5)$$

Dans cette expression, on note que la contribution des réactifs est négative, alors que celle des produits est positive.

Le potentiel chimique,  $\mu_k$ , d'un constituant quelconque  $A_k$  d'un mélange s'exprime selon l'équation (1.6), dans laquelle  $\mu_k^\circ$  est le potentiel chimique standard et  $(A_k)$  son activité dans le mélange. Nous reviendrons sur la notion d'activité dans le chapitre 2.

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln (A_k) \quad (1.6)$$

En regroupant les termes constants (les potentiels chimiques standard) et ceux qui dépendent des activités, on obtient l'équation (1.7) :

$$\Delta rG = \Delta rG^\circ + RT \ln M \quad (1.7)$$

Dans cette expression,  $\Delta rG^\circ$  est l'enthalpie libre standard de réaction (qui regroupe les termes constants) et M le monôme des activités. On appelle parfois quotient réactionnel,  $Q$ , cette quantité qui est adimensionnelle puisque les activités sont sans dimension. Il vient :

$$\Delta rG^\circ = - \sum_i r_i \mu_i^\circ + \sum_j d_j \mu_j^\circ = \sum_k v_k \mu_k^\circ \quad (1.8)$$

$$M = \frac{\prod_j (D_j)^{d_j}}{\prod_i (R_i)^{r_i}} = \prod_k (A_k)^{v_k} \quad (1.9)$$

## 2. Evolution spontanée d'un système

Si on se place à l'équilibre, le système n'évolue pas. L'enthalpie libre de réaction est alors nulle. Le monôme des activités à l'équilibre,  $M_{\text{eq}}$ , que l'on appelle « constante d'équilibre » et que l'on note généralement K, fait intervenir les valeurs des activités des constituants à l'équilibre. On a donc :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K = 0 \quad (1.10)$$

La valeur de la constante d'équilibre d'un système ne dépend que de T et elle est liée à la variation d'enthalpie libre standard de la réaction selon :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (1.11)$$

Cette constante K (sans dimension) peut donc être calculée à partir des potentiels chimiques standard, que l'on trouve dans les tables de données.

La combinaison des équations (1.7) et (1.11) donne :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln M = RT \ln (M/K) \quad (1.12)$$

Le deuxième principe de la thermodynamique stipule que l'évolution spontanée d'un système fermé à T et p constantes a lieu si  $\Delta_r G < 0$ .

Si  $\Delta_r G < 0$ , cela implique que le terme logarithmique est négatif, donc que  $M < K$ . Pour que le système tende vers l'équilibre, il faut que la valeur de M augmente. Cette augmentation aura lieu si les activités des produits augmentent et que, de manière concomitante, les activités des réactifs diminuent. Les termes  $dn_j$  seront donc positifs et les termes  $dn_i$  négatifs, ce qui implique que  $d\xi > 0$ . La réaction est favorisée dans le sens 1.

Inversement, si  $\Delta_r G > 0$ , la réaction ne peut pas avoir lieu spontanément dans le sens 1. On est dans le cas où  $M > K$ . Alors, la valeur du monôme des activités doit diminuer pour tendre vers celle de la constante d'équilibre. Les termes  $dn_j$  seront donc négatifs et les termes  $dn_i$  positifs, ce qui implique que  $d\xi < 0$ . La réaction est favorisée dans le sens 2.

### 3. Cas d'une réaction électrochimique à pression et température constantes

Considérons une réaction rédox qui fait intervenir un échange de n électrons.

Une variation infinitésimale de l'enthalpie libre s'écrit selon (voir Encadré 1.1) :

$$dG = \delta W_{\text{elec}} + Vdp - SdT \quad (1.13)$$

A pression et température constantes, ce qui est le cas pour beaucoup de circonstances expérimentales,  $dp = 0$  et  $dT = 0$  ; il reste :

$$dG = \delta W_{\text{elec}} = -(N_A e dn_{\text{el}}) \Delta E_{\text{th}} = -F \Delta E_{\text{th}} dn_{\text{el}} \quad (1.14)$$

Dans l'équation (1.14),  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), e la charge de l'électron ( $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ), F le Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $dn_{\text{el}}$  la variation de la quantité d'électrons consommés et  $\Delta E_{\text{th}}$  la différence de potentiel de Nernst pour les deux couples rédox considérés.

Dans une cellule électrochimique,  $dn_{\text{el}} = n d\xi$  et l'enthalpie libre de réaction vaut :

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = -nF \Delta E_{\text{th}} \quad (1.15)$$

Cette relation est aussi vérifiée dans les conditions standard, d'où :

$$\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E^\circ \quad (1.16)$$

D'après les équations (1.11) et (1.16), il existe donc, pour une réaction électrochimique, une relation entre la constante d'équilibre et la différence entre les potentiels standard,  $\Delta E^\circ$ , des deux couples rédox mis en jeu :

$$RT \ln K = nF \Delta E^\circ \quad (1.17)$$

Ainsi, les constantes d'équilibre associées aux réactions électrochimiques se calculent très facilement en utilisant les tables des potentiels standard.

### Encadré 1.1 : rappels de thermodynamique

Soit un système, qui peut échanger avec l'extérieur de l'énergie sous forme de chaleur ( $\delta Q$ ) ou de travail (travail mécanique,  $\delta W_{\text{mec}}$ , ou travail des forces électriques  $\delta W_{\text{elec}}$ ).

Pour un système fermé, le premier principe de la thermodynamique affirme que l'énergie totale  $\delta W + \delta Q$  échangée au cours d'une transformation est indépendante du chemin suivi lors de cette transformation. Par conséquent,  $\delta W + \delta Q$ , qui est entièrement définie par les états initial (1) et final (2), peut être considérée comme la variation d'une fonction d'état, que l'on appelle énergie interne  $U$  :

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

On écrit une faible variation de  $U$ ,  $dU$ , avec « d » droit, qui signifie que  $U$  est une fonction d'état, dotée d'une différentielle totale exacte. Il n'en est pas de même pour  $W$  et  $Q$ . D'où la notation différente avec des «  $\delta$  » pour des variations infinitésimales de ces deux grandeurs.

On définit une autre fonction d'état appelée enthalpie  $H$  :

$$H = U + pV$$

Donc,  $dH = dU + p dV + V dp = \delta W_{\text{mec}} + \delta W_{\text{elec}} + \delta Q + p dV + V dp$

Le travail mécanique (travail des forces pressantes) est égal à  $-p dV$ .

Si une transformation a lieu dans des conditions réversibles, l'énergie calorifique est liée à la variation d'entropie  $dS$  :  $\delta Q = T dS$

Il reste :  $dH = \delta W_{\text{elec}} + T dS + V dp$

Enfin, la fonction d'état enthalpie libre,  $G$ , est définie par :

$$G = H - TS$$

De sorte que :  $dG = dH - T dS - S dT$

Il reste donc :

$$dG = \delta W_{\text{elec}} + V dp - S dT$$

## II. Chimie des solutions : équilibres chimiques

Dans ce paragraphe, on trouvera les rappels concernant les trois types d'équilibres chimiques souvent rencontrés en chimie des solutions : acido-basicité, complexation et solubilité. De plus, les notions de domaine de prédominance et de domaine d'existence seront introduites.

### 1. Equilibres d'acido-basicité

Dans cette partie, on ne considère que l'acido-basicité au sens de Brønsted en milieu aqueux. Le chapitre 6 détaillera les équilibres d'acido-basicité en milieux non aqueux.

#### a. Couples acide/base

Selon la définition de Brønsted, un acide est une espèce ionique ou moléculaire susceptible de céder un proton  $H^+$ . Une base est une espèce susceptible de fixer un proton. L'équilibre de dissociation d'un acide AH s'écrit selon :



L'ensemble constitué de l'acide AH et de sa base conjuguée  $A^-$  est appelé un couple acide/base. Il en existe plusieurs types dont les plus courants sont :

- $AH/A^-$  dans lequel l'acide est une molécule et sa base conjuguée un anion. Exemple : acide acétique  $CH_3COOH$ /ion acétate  $CH_3COO^-$ .
- $BH^+/B$  dans lequel l'acide est un cation et sa base conjuguée une molécule. Exemple : ion ammonium  $NH_4^+$ /ammoniac  $NH_3$ .
- $AH^-/A^{2-}$  dans lequel les deux espèces sont des anions. Exemple : hydrogénosulfure  $HS^-$ /sulfure  $S^{2-}$ .

Une espèce telle que  $HS^-$ , qui joue le rôle de base dans un couple acide/base ( $H_2S/HS^-$ ) et le rôle d'acide dans un deuxième couple ( $HS^-/S^{2-}$ ), est une espèce amphotère.

Toutefois, les protons libres n'existent pas dans l'eau. Un acide ne peut céder son proton que s'il trouve dans le milieu une base d'un autre couple qui peut l'accepter. Une réaction acide/base est un échange de protons entre deux couples acido-basiques. La dissociation d'un acide faible dans l'eau est une réaction acide/base particulière dans laquelle le solvant joue le rôle de la base 2 :



On fait ainsi apparaître l'ion hydronium  $H_3O^+$ , espèce la plus acide qui existe dans l'eau. C'est le proton solvaté (l'espèce la plus basique dans l'eau est l'ion hydroxyde  $OH^-$ ). La constante de l'équilibre (1.19) s'appelle constante d'acidité  $K_a$  du couple acide/base.

$$K_a = \frac{(A^-)(H_3O^+)}{(AH)(H_2O)} \quad (1.20)$$

L'activité du solvant  $H_2O$  est constante et peut être omise au dénominateur pour les solutions aqueuses diluées (on pose qu'elle est égale à 1). Enfin, on simplifie l'écriture en utilisant la notation  $H^+$  plutôt que  $H_3O^+$ , en étant conscient que cette notation correspond à un proton solvaté par l'eau. La constante  $K_a$  s'écrit alors :

$$K_a = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)} \quad (1.21)$$

On définit  $pK_a$ , qui est le co-logarithme de la constante d'acidité :  $pK_a = -\log K_a$ .

On notera que les polyacides peuvent céder plusieurs protons. Par exemple, l'acide sulfhydrique  $H_2S$  est un diacide qui peut céder deux protons. Chaque proton cédé donne lieu à une constante d'équilibre distincte. Pour cet acide, il faut alors écrire deux équilibres de dissociation. Pour tous les diacides, la deuxième acidité est toujours plus faible que la première :  $K_{a2} < K_{a1}$ , ce qui implique :  $pK_{a2} > pK_{a1}$ .

### b. Domaine de prédominance des espèces en fonction du pH

Le niveau d'acidité d'une solution (potentiel Hydrogène) est défini par la relation :

$$pH = -\log (H^+) \quad (1.22)$$

Supposons que l'on puisse négliger les coefficients d'activité et raisonner avec des concentrations, notées  $[X]$ , au lieu des activités, notées  $(X)$ . On peut, à partir de l'équation (1.21), exprimer le pH de la solution selon :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (1.23)$$

- Si  $pH = pK_a$ , on déduit de l'équation (1.23) que le terme logarithmique est nul, ce qui signifie qu'il y a autant d'espèces  $A^-$  que d'espèces  $AH$  :  $[A^-] = [AH] = C_i/2$ ,  $C_i$  étant la concentration totale en acide faible (avec  $C_i = [A^-] + [AH]$ ).

- Lorsque  $pH > pK_a$ , l'espèce basique  $A^-$  est majoritairement présente. On parle de prédominance (ou de prépondérance) de cette espèce.

Par exemple, si  $pH = pK_a + 1$  ;  $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = 1$  ;  $[A^-] = 10 [AH]$ .

- Inversement, lorsque  $pH < pK_a$ , l'espèce acide  $AH$  est majoritairement présente. Ce domaine de pH correspond donc au domaine de prédominance de  $AH$ .

Par exemple, si  $pH = pK_a - 1$  ;  $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = -1$  ;  $[A^-] = \frac{1}{10} [AH]$ .

Au voisinage du  $pK_a$ , c'est-à-dire si  $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ , les espèces  $AH$  et  $A^-$  sont toutes les deux en quantités notables (voir la figure 1.1).

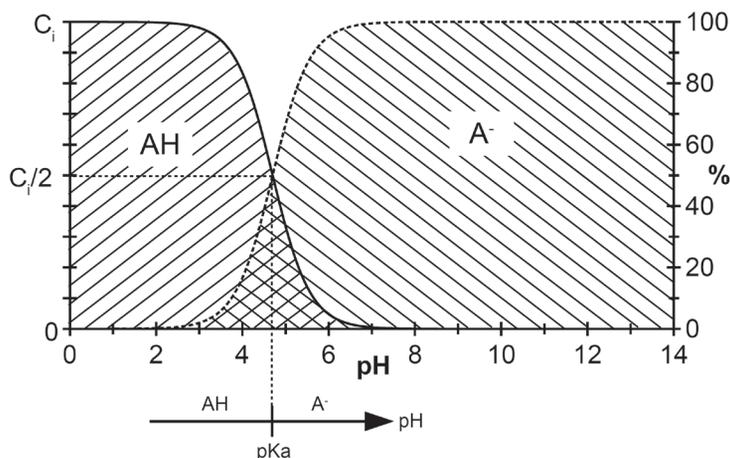


Figure 1.1 : prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH pour le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{pK}_a = 4,76$ )

## 2. Equilibres de complexation

Il s'agit d'équilibres homogènes en phase liquide. Les ions complexes métalliques sont des composés solubles qui résultent de l'association d'un cation métallique (que l'on notera M en omettant sa charge, pour simplifier) et d'un certain nombre d'espèces moléculaires ou ioniques que l'on appelle ligands ou coordinats (que l'on notera L en omettant la charge éventuelle).

La mise en solution dans l'eau correspond parfois à la formation d'un complexe. Ainsi, le sulfate de cuivre(II) engendre l'ion tétraaqua cuivre(II)  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ , responsable de la couleur bleue de la solution. Ces hydrates sont des composés définis, stables, de géométrie bien connue, qui peuvent eux-mêmes être solvatés par des molécules d'eau. En revanche, certains cations se contentent d'attirer autour d'eux des molécules d'eau de solvation, plus ou moins fortement, mais sans que cela corresponde à la formation d'un complexe (c'est le cas des cations alcalins).

En général, en chimie des solutions aqueuses, on omet le coordinat  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'écriture des complexes : on écrit  $\text{Fe}^{3+}$  et non pas  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  alors que c'est l'ion hexaqua fer(III) qui est présent en solution.

Enfin, en chimie de coordination, les espèces complexes sont parfois notées entre crochets. Par exemple, pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en solution aqueuse, on aurait  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . C'est une notation que nous n'adopterons pas car nous avons choisi d'écrire les concentrations molaires entre crochets. Nous voulons ainsi éviter des lourdeurs d'écriture telles que  $[[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}]$  pour désigner la concentration de l'ion cuivre(II) en solution aqueuse.

### a. Constantes de complexation

Les réactions de complexation sont des réactions réversibles, auxquelles on peut associer des constantes d'équilibre.

La constante globale de formation du complexe  $ML_n$ , associée à l'équilibre (1.24), est notée  $\beta_n$  :



$$\beta_n = \frac{(ML_n)}{(M) (L)^n} \quad (1.25)$$

Il est possible d'avoir des complexes polynucléaires de formule  $M_mL_n$ .

Dans le cas de complexes successifs, on définit des constantes de dissociation « pas à pas »  $Kd_i$  ( $i$  variant de 1 à  $n$ ), en considérant des équilibres ne mettant en jeu qu'un seul ligand. Par exemple, la dissociation du complexe d'ordre  $n$  s'écrit :



avec :

$$Kd_n = \frac{(ML_{n-1})(L)}{(ML_n)} \quad (1.27)$$

et  $pKd_n = -\log Kd_n$ .

La constante globale de formation  $\beta_n$  s'exprime en fonction de ces constantes :

$$\beta_n = \frac{1}{Kd_1 \times Kd_2 \times \dots \times Kd_n}$$

d'où :  $\log \beta_n = pKd_1 + pKd_2 + \dots + pKd_n$ .

### b. Domaine de prédominance des complexes successifs

On peut, à partir de l'équation (1.27), exprimer le  $pL$  de la solution (par définition,  $pL = -\log (L)$ ) selon :

$$pL = pKd_n + \log \frac{(ML_{n-1})}{(ML_n)} \quad (1.28)$$

Ici encore, supposons que l'on puisse négliger les coefficients d'activité et raisonner avec des concentrations.

- Si  $pL = pKd_n$ , on a :  $[ML_{n-1}] = [ML_n]$ . Les deux complexes sont en quantité identique.

- Si  $pL < pKd_n$ , c'est-à-dire pour le domaine des plus fortes concentrations en  $L$ , l'équilibre (1.26) est favorisé dans le sens 2, vers la formation de  $ML_n$ .  $ML_n$  sera donc le complexe majoritairement présent en solution. Par exemple, l'équation (1.28) montre que pour  $pL = pKd_n - 1$ , on a :  $[ML_{n-1}] = [ML_n] / 10$ . On parle du domaine de prédominance de  $ML_n$ .

- Inversement, si  $pL > pKd_n$ ,  $ML_{n-1}$  est majoritaire. Ainsi, pour  $pL = pKd_n + 1$ , on a :  $[ML_{n-1}] = 10 [ML_n]$ . On est dans le domaine de prédominance de  $ML_{n-1}$ .

La distribution des espèces complexes en fonction de  $pL$  est donnée dans la figure 1.2, où  $C_i$  représente la concentration totale en cation  $M$  (sous toutes ses formes).