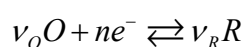


Electrochimie des solutions

série 2

Exercice n°1

On considère que l'équilibre électrochimique est atteint lorsque : $\Delta_r \tilde{G} = 0$. Soit l'équation générique suivante :



En se basant sur le fait qu'au cours de la réaction décrite ci-dessus, la charge se conserve, prouver que :

$$(\Delta \Phi_E)_{eq} = \Delta \Phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

Dans cette équation, $Q_{(T)}$ représente le quotient réactionnel à la température considérée.

On écrit l'expression de la variation d'enthalpie libre électrochimique de réaction en considérant que l'électrode est constituée d'un métal M_1 en contact avec un fil de connexion M_2 et d'une solution S

$$\begin{aligned} \Delta_r \tilde{G} &= \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i \quad \text{avec} \quad \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \\ \Delta_r \tilde{G} &= \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i \nu_i z_i F \Phi = \Delta_r G + \nu_R z_R F \Phi_{GC}^S - |\nu_O| z_O F \Phi_{GC}^S - n(-1) F \Phi^{M_1} \\ \Delta_r \tilde{G} &= \Delta_r G + F \Phi_{GC}^S (\nu_R z_R - |\nu_O| z_O) + n F \Phi^{M_1} \end{aligned}$$

En utilisant la conservation de la charge au cours de la réaction, on peut écrire :

$$-|\nu_O| z_O - n(-1) + \nu_R z_R = 0 \Rightarrow -n = \nu_R z_R - |\nu_O| z_O$$

En remplaçant dans l'équation précédente, on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta_r \tilde{G} &= \Delta_r G - nF \Phi_{GC}^S + nF \Phi^{M_I} \\ \Delta_r \tilde{G} &= \Delta_r G + nF (\Phi^{M_I} - \Phi_{GC}^S)\end{aligned}$$

A l'équilibre thermodynamique, on a :

$$\Delta_r \tilde{G} = \Delta_r G + nF (\Phi^{M_I} - \Phi_{GC}^S) = 0 \Rightarrow \Delta_r G = -nF (\Phi^{M_I} - \Phi_{GC}^S)$$

En utilisant la loi d'action de masse (relation de Guldberg et Waage), on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{(T)} \Rightarrow -nF (\Phi^{M_I} - \Phi_{GC}^S) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{(T)} \\ -nF (\Delta \Phi_E)_{eq} &= \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{(T)} \Rightarrow (\Delta \Phi_E)_{eq} = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}\end{aligned}$$

En posant par analogie que :

$$\Delta \Phi^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF}$$

il vient :

$$(\Delta \Phi_E)_{eq} = \Delta \Phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

En utilisant le potentiel d'électrode absolu, démontrer la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

Nous avons montré que :

$$(\Delta\Phi_E)_{eq} = \Delta\Phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

Or le potentiel absolu de l'électrode peut être exprimé en fonction du potentiel de Galvani qui s'établit entre l'électrode et l'espèce électro-active et le potentiel de Galvani qui s'établit entre l'électrode et son fil de connexion (M_1/M_2) :

$$E_{eq} = (\Delta\Phi_E)_{eq} + \Delta\Phi_{M_1/M_2} \quad \text{et} \quad E^0 = \Delta\Phi^0 + \Delta\Phi_{M_1/M_2}$$

On obtient finalement :

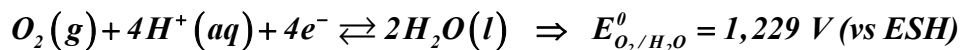
$$(\Delta\Phi_E)_{eq} = \Delta\Phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)} \Rightarrow E_{eq} - \Delta\Phi_{M_1/M_2} = E^0 - \Delta\Phi_{M_1/M_2} - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

Exercice n°2

a) Etude du couple O_2/H_2O sur une électrode de platine.

Ecrire le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple O_2/H_2O pour une pression de O_2 de 1 bar sur l'électrode étudiée.



$$E_{eq} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{(a_{H^+(aq)})^4 (a_{O_2(g)})}{(a_{H_2O(l)})^2} \right) = E_{O_2/H_2O}^0 - 0,059 pH + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{(a_{O_2(g)})}{(a_{H_2O(l)})^2} \right)$$

Le potentiel standard apparent $E_{O_2/H_2O}^{0''} = E_{O_2/H_2O}^0 - 0,059 \text{ pH} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$

Comme l'activité de l'eau liquide pure est de 1, on obtient :

$$E_{eq} = E_{O_2/H_2O}^0 - 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P_0} \right)$$

Avec une pression en oxygène, considéré comme un gaz parfait, généré de 1 Bar :

$$E_{eq} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$$

A quel pH est donné le potentiel standard du couple O_2/H_2O ?

Le potentiel standard du couple O_2/H_2O est donné à $\text{pH} = 0$.

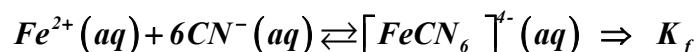
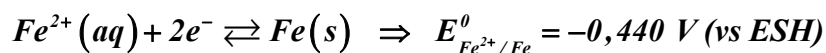
Quelle est la variation du potentiel d'équilibre E_{eq} lorsque le pH de la solution croît ?

Le potentiel d'équilibre E_{eq} diminue lorsque le pH augmente.

b) Soit une électrode de fer plongée dans une solution contenant des anions CN^- .

Ecrire le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple Fe^{2+}/Fe lorsque Fe^{2+} réagit en solution avec 6 anions CN^- . La constante d'équilibre associée à la réaction chimique sera notée K_f .

Les équations à considérer sont les suivantes :



On écrit le potentiel d'équilibre à l'électrode de fer :

$$E_{eq} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{(a_{Fe^{2+}(aq)})}{(a_{Fe(s)})} \right) = E_{eq} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} (a_{Fe^{2+}(aq)})$$

On doit à présent exprimer l'activité de $Fe^{2+}(aq)$ en fonction de l'équilibre qui s'établit entre ce dernier et les anions CN^- :

$$K_f = \frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq}}{(a_{Fe^{2+}(aq)})_{eq} \left((a_{CN^-(aq)})_{eq} \right)^6} \Rightarrow (a_{Fe^{2+}(aq)})_{eq} = \frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq}}{K_f \left((a_{CN^-(aq)})_{eq} \right)^6}$$

En remplaçant dans l'expression du potentiel d'équilibre de l'électrode de fer on obtient :

$$E_{eq} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq}}{K_f \left((a_{CN^-(aq)})_{eq} \right)^6} \right]$$

$$E_{eq} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0,0295 pK_f + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq}}{\left((a_{CN^-(aq)})_{eq} \right)^6} \right]$$

Pour une solution infiniment diluée, on aura :

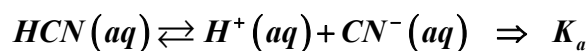
$$E_{eq} = -0,440 + 0,0295 pK_f + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{[FeCN_6]^{4-}(aq)_{eq}}{[CN^-(aq)]_{eq}^6} \right]$$

Est-ce que le potentiel d'équilibre dépend du pH de la solution d'anions cyanures ?

D'après l'équation ci-dessus non, mais attendu que CN^- provient de la dissociation de HCN qui est un acide, le potentiel d'équilibre doit dépendre du pH de la solution aqueuse.

Sachant que le pK_a de HCN est de 9,21 et que $K_f = 10^{35}$, donner la valeur du potentiel standard apparent en fonction de pH de la solution aqueuse.

Il faut aussi prendre en compte que CN^- est en équilibre avec HCN car il s'agit d'un acide faible :



$$K_a = \frac{(a_{H^+(aq)})_{eq} (a_{CN^-(aq)})_{eq}}{(a_{HCN(aq)})_{eq}} \Rightarrow (a_{CN^-(aq)})_{eq} = \frac{K_a (a_{HCN(aq)})_{eq}}{(a_{H^+(aq)})_{eq}}$$

En remplaçant dans l'expression de la constante d'équilibre, il vient :

$$K_f = \frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq}}{(a_{Fe^{2+}(aq)})_{eq} \left((a_{CN^-(aq)})_{eq} \right)^6} \Rightarrow (a_{Fe^{2+}(aq)})_{eq} = \frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq}}{K_f \left((a_{CN^-(aq)})_{eq} \right)^6}$$

$$(a_{Fe^{2+}(aq)})_{eq} = \frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq}}{K_f \left(\frac{K_a (a_{HCN(aq)})_{eq}}{(a_{H^+(aq)})_{eq}} \right)^6} = \frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq} \left((a_{H^+(aq)})_{eq} \right)^6}{K_f K_a^6 \left((a_{HCN(aq)})_{eq} \right)^6}$$

$$E_{eq} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)})_{eq} \left((a_{H^+(aq)})_{eq} \right)^6}{K_f K_a^6 \left((a_{HCN(aq)})_{eq} \right)^6} \right]$$

$$E_{eq} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - 0,177 \text{ pH} + 0,0295 \text{ pK}_f + 0,177 \text{ pK}_a + 0,0295 \log \left[\frac{\left(a_{[FeCN_6]^{4-}(aq)} \right)_{eq}}{\left(\left(a_{HCN(aq)} \right)_{eq} \right)^6} \right]$$

Pour une solution infiniment diluée, on aura :

$$E_{eq} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - 0,177 \text{ pH} + 0,0295 \text{ pK}_f + 0,177 \text{ pK}_a + 0,0295 \log \left[\frac{\left[[FeCN_6]^{4-}(aq) \right]_{eq}}{\left([HCN(aq)]_{eq} \right)^6} \right]$$

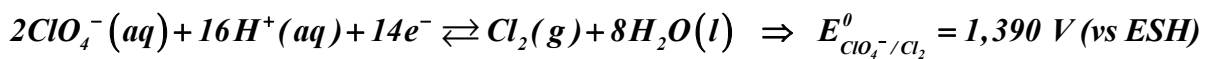
$$\begin{aligned} E_{[Fe(CN)_6]^{2+}/Fe}^{0''} &= E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0,177 \text{ pK}_a + 0,0295 \text{ pK}_f - 0,177 \text{ pH} \\ E_{[Fe(CN)_6]^{2+}/Fe}^{0''} &= 0,157 - 0,177 \text{ pH} \end{aligned}$$

A quel pH doit-on réaliser l'oxydation du fer en présence de CN^- ?

On doit faire cette oxydation à $pH \geq pK_a + 2$ au minimum pour ne pas générer de $HCN(aq)$ qui viendrait freiner la réaction d'oxydation favorisée par la complexation de Fe^{2+} avec CN^- . Le pH doit être au minimum de 11,2.

c) Etude du couple ClO_4^-/Cl_2 sur une électrode de platine.

Ecrire le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple ClO_4^-/Cl_2 sur l'électrode étudiée.



En considérant que l'activité de l'eau pure est de 1, on obtient :

$$E_{eq} = E_{ClO_4^-/Cl_2}^0 + \frac{0,059}{14} \log \left(\frac{\left(a_{H^+(aq)} \right)^{16} \left(a_{ClO_4^-(aq)} \right)^2}{\left(a_{Cl_2(g)} \right) \left(a_{H_2O(l)} \right)^8} \right) = E_{ClO_4^-/Cl_2}^0 - 0,068 \text{ pH} + \frac{0,059}{14} \log \left(\frac{\left(a_{ClO_4^-(aq)} \right)^2}{\left(a_{Cl_2(g)} \right)} \right)$$

Pour une solution infiniment diluée, on aura :

$$E_{eq} = E_{ClO_4^-/Cl_2}^0 - 0,068 pH + \frac{0,059}{14} \log \left(\frac{[ClO_4^-(aq)]^2 P^0}{P_{Cl_2(g)} (C^0)^2} \right)$$

$$E_{ClO_4^-/Cl_2}^{0''} = E_{ClO_4^-/Cl_2}^0 - 0,068 pH$$

$$E_{ClO_4^-/Cl_2}^{0''} = 1,390 - 0,068 pH$$

Le pH de la solution a-t-il une influence sur ce potentiel d'équilibre ?

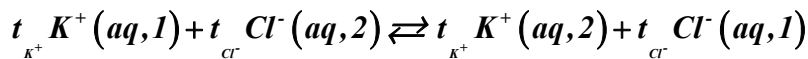
Oui car le potentiel d'équilibre possède une composante dépendante du pH.

Exercice n°3

En considérant les coefficients de diffusion de K^+ : $1,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de Cl^- : $2,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, calculer le potentiel de jonction liquide entre une électrode de référence $Ag(s)|AgCl(s)|KCl(aq, 3M)$ et une solution électrochimique dont l'électrolyte support est KCl à 0,1 M.

Pensez-vous que ce potentiel est négligeable ?

On considère l'équation de répartition de KCl de l'interface entre les compartiments 1 et 2 :



$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i + \sum_i \nu_i z_i F \Phi = 0$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = t_{K^+} (\mu_{K^+}^0(2) - \mu_{K^+}^0(1)) + t_{Cl^-} (\mu_{Cl^-}^0(1) - \mu_{Cl^-}^0(2)) = 0$$

$$RT \sum_i \nu_i \ln a_i = RT \left(t_{K^+} \ln \left(\frac{a_{K^+}(2)}{a_{K^+}(1)} \right) + t_{Cl^-} \ln \left(\frac{a_{Cl^-}(1)}{a_{Cl^-}(2)} \right) \right)$$

$$\sum_i \nu_i z_i F \Phi = t_{K^+} F (\Phi_2^S - \Phi_1^S) + t_{Cl^-} F (\Phi_2^S - \Phi_1^S)$$

$$RT \left(t_{K^+} \ln \left(\frac{a_{K^+}(2)}{a_{K^+}(1)} \right) + t_{Cl^-} \ln \left(\frac{a_{Cl^-}(1)}{a_{Cl^-}(2)} \right) \right) + (t_{K^+} + t_{Cl^-}) F (\Phi_2^S - \Phi_1^S) = 0$$

$$RT (t_{K^+} - t_{Cl^-}) \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right) + F (\Phi_2^S - \Phi_1^S) = 0$$

Le potentiel de jonction $\Delta\Phi^{S_1/S_2}$ s'écrit:

$$\Delta\Phi^{S_1/S_2} = (\Phi_2^S - \Phi_1^S) = (t_{K^+} - t_{Cl^-}) \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)$$

On doit dès à présent trouver les nombres de transport de K^+ et de Cl^- à l'aide de leurs coefficients de diffusion :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad \text{et} \quad \sigma_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i$$

Sachant que les concentrations de K^+ et Cl^- sont les mêmes car c'est un électrolyte 1:1, alors le rapport de leurs nombres de transport est :

$$\frac{t_{K^+}}{t_{Cl^-}} = \frac{\sigma_{K^+}}{\sigma_{Cl^-}} = \frac{D_{K^+}}{D_{Cl^-}} = \frac{1,96 \times 10^{-9}}{2,03 \times 10^{-9}} = 0,966$$

Par ailleurs, on a :

$$t_{K^+} + t_{Cl^-} = 1$$

En résolvant le système d'équations, on obtient :

$$t_{K^+} = 0,49 \quad \text{et} \quad t_{Cl^-} = 0,51$$

$$\Delta\Phi^{S_1/S_2} = (t_{K^+} - t_{Cl^-}) \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = (0,49 - 0,51) \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{3}{0,1}\right) = -0,00174 \text{ V}$$

En effet, ce potentiel est bien négligeable car il vaut $-1,74 \text{ mV}$.