Electrochimie des solutions
série 2

Exercice n°1

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

$$\nu_O O + ne^- \rightleftarrows \nu_R R$$

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

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

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

$$\Delta_r \widetilde{G} = \sum_i \nu_i \widetilde{\mu}_i \quad \text{avec} \quad \widetilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi$$

$$\Delta_r \widetilde{G} = \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i \nu_i z_i F \Phi = \Delta_r G + \nu_R z_R F \Phi^S_{GC} - |\nu_O| z_O F \Phi^S_{GC} - n(-1) F \Phi^{M_1}$$

$$\Delta_r \widetilde{G} = \Delta_r G + F \Phi^S_{GC} \left(\nu_R z_R - |\nu_O| z_O\right) + nF\Phi^{M_1}$$

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

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

En remplaçant dans l'équation précédente, on obtient :

$$\Delta_r\widetilde{G} = \Delta_r G - nF\Phi^S_{GC} + nF\Phi^{M_1}$$
$$\Delta_r\widetilde{G} = \Delta_r G + nF\left(\Phi^{M_1} - \Phi^S_{GC}\right)$$

A l'équilibre thermodynamique, on a :

$$\Delta_r\widetilde{G} = \Delta_r G + nF\left(\Phi^{M_1} - \Phi^S_{GC}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G = -nF\left(\Phi^{M_1} - \Phi^S_{GC}\right)$$

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT\, ln Q_{(T)} \quad \Rightarrow \quad -nF\left(\Phi^{M_1} - \Phi^S_{GC}\right) = \Delta_r G^0 + RT\, ln Q_{(T)}$$

$$-nF\left(\Delta\Phi_E\right)_{eq} = \Delta_r G^0 + RT\, ln Q_{(T)} \quad \Rightarrow \quad \left(\Delta\Phi_E\right)_{eq} = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} ln Q_{(T)}$$

En posant par analogie que :

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

il vient :

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

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 :

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

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) :

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

On obtient finalement :

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

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

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.

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O(l) \;\Rightarrow\; E^0_{O_2/H_2O} = 1,229\ V\ (vs\ ESH)$$

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

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

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

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

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

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

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 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 :

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Fe(s) \;\Rightarrow\; E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 \text{ V (vs ESH)}$$

$$Fe^{2+}(aq) + 6CN^-(aq) \rightleftarrows [FeCN_6]^{4-}(aq) \;\Rightarrow\; K_f$$

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

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

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^- :

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

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

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

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

Pour une solution infiniment diluée, on aura :

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

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 :

$$HCN(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + CN^-(aq) \quad \Rightarrow \quad K_a$$

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

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

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

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

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

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

Pour une solution infiniment diluée, on aura :

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

$$E^{0''}_{[Fe(CN)_6]^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + 0,177\,pK_a + 0,0295\,pK_f - 0,177\,pH$$
$$E^{0''}_{[Fe(CN)_6]^{2+}/Fe} = 0,157 - 0,177\,pH$$

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

On doit faire cette oxydation à pH ≥ pKa + 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.

$$2ClO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 14e^- \rightleftarrows Cl_2(g) + 8H_2O(l) \;\Rightarrow\; E^0_{ClO_4^-/Cl_2} = 1,390\ V\ (vs\ ESH)$$

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

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

Pour une solution infiniment diluée, on aura :

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

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

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^+ : $1,96 \times 10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ et de Cl^- : $2,03 \times 10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$, 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 :

$$t_{K^+} K^+(aq,1) + t_{Cl^-} Cl^-(aq,2) \rightleftarrows t_{K^+} K^+(aq,2) + t_{Cl^-} Cl^-(aq,1)$$

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

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = t_{K^+}\left(\mu^0_{K^+}(2) - \mu^0_{K^+}(1) \right) + t_{Cl^-}\left(\mu^0_{Cl^-}(1) - \mu^0_{Cl^-}(2) \right) = 0$$

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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

En effet, ce potentiel est bien négligeable car il vaut – 1,74 mV.