

## 8 Chimie et électrochimie

### 8.1 Potentiel et réactions chimiques

Tout d'abord, une **réaction chimique** est une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les substances chimiques sont modifiées. Les substances chimiques initiales sont appelées les réactifs et les substances finales sont les produits, et l'on peut l'écrire comme cela:



Prenons une substance **électriquement neutre**  $A$  et son potentiel chimique associé  $\mu_A$ . **Sans réactions chimiques**,  $\dot{N}_A$  est dû aux transferts de matière décrite par  $P_C$ , ce qui n'est pas forcément le cas dans un système **avec des réactions chimiques**. On note  $\bar{\mu}_A$  le **potentiel électrochimique** d'une substance  $A$  chargé électriquement.

Les **coefficients stoechiométriques** de la réaction chimique 100 sont  $(\nu_{a1}, \nu_{a2}, \nu_{a3}) \stackrel{ici}{=} (-2, -1, 2)$ . on définit l'**avancement infinitésimal** comme:

$$d\xi_a = \frac{dN_1}{\nu_{a1}} = \frac{dN_r}{\nu_{ar}} \quad (101)$$

L'équilibre est atteint lorsque  $d\xi_a = 0$ . On peut alors introduire le **taux de réaction**  $\Omega_a = \dot{\xi}_a$ . En gros, on pourra écrire la variation de la quantité d'une substance  $A$  comme:

$$dN_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} d\xi_a \quad \dot{N}_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} d\Omega_a \quad (102)$$

On notera de plus les relations importantes suivantes:

$$\dot{N}_A(t) = N_A(0) + \sum_{a=1}^n \nu_{aA} \xi_a(t) \quad \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} = 0 \text{ (à l'équilibre)} \quad (103)$$

On peut aussi écrire l'**énergie libre de Gibbs** et l'**affinité** comme respectivement:

$$\Delta_a G \equiv \frac{\partial G}{\partial \xi_a} = \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad \mathcal{A}_a = -\frac{\partial G}{\partial \xi_a} \quad (104)$$

l'affinité peut s'apparenter à la notion de force conservatrice vu au premier semestre. Après quelques calculs, on trouve **énergie libre de Gibbs de la réaction** comme:

$$\Delta_a G = \Delta_a H - T \Delta_a S \quad (105)$$

Le sens de la réaction chimique à température  $T$  et pression  $p$  constante est déterminé par le signe de l'énergie libre de Gibbs de la réaction chimique.

On peut aussi écrire l'**enthalpie de la réaction** et la **chaleur de réaction**:

$$\Delta_a H = -T \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T} = T \Delta_a S = Q_a \quad (106)$$

## 8.2 Bilan de matière et quantités molaires

On peut écrire le **bilan énergétique de matière** comme

$$\sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = I_C - \sum_{a=1}^n \mathcal{A}_a \Omega_a \quad (107)$$

pour un système ouvert. pour un système fermé on aura bien sur le courant de matière  $I_C = 0$ . La **dissipation chimique** peut être définie comme:

$$\sum_S = \frac{1}{T} \sum_{a=1}^n \mathcal{A}_a \Omega_a \quad (108)$$

on peut calculer l'**enthalpie d'une réaction** en la décomposant en une séquence de réactions intermédiaires. L'enthalpie de la réaction globale est alors la somme des enthalpies des réactions considérées:

$$\Delta_a H = \frac{dH}{d\xi_a} \sum_{A=1}^{r+p} \frac{dH}{dN_a} \frac{dN_a}{d\xi_a} = \sum_{A=1}^{r+p} \nu_{aA} h_A \quad (109)$$

la **loi de Hess** nous dit que l'enthalpie d'une réaction chimique globale est indépendante de l'existence de réactions chimiques intermédiaires. Cette loi est une conséquence du fait que l'enthalpie est une fonction d'état. On peut calculer l'**enthalpie de formation** d'un composé  $C$  en décomposant la réaction chimique qui le produit en une séquence de réactions intermédiaires.

$$\Delta_f H = \sum_{A=1}^{r+1} \nu_{fA} h_A = h_C + \sum_{A=1}^r \nu_{fA} h_A \quad (110)$$

avec  $h_A$  l'enthalpie molaire.

## 8.3 Mélange de gaz parfaits

Le **potentiel chimique** pour un **gaz parfait pur** puis pour un **mélange de gaz** est décrit par:

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_0) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad \mu_A(T, p, c_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \quad (111)$$

où  $c_A$  est la concentration de l'espèce  $A$  dans le mélange. De même, l'**entropie molaire** d'un mélange de gaz peut être décrit par:

$$s_A(T, p, c_A) = s_A(T, p) - R \ln(c_A) \quad (112)$$

On va définir une **constante d'équilibre** de la réaction chimique  $a$  à température  $T$  et à pression  $p$ :

$$K_a = \exp \left( - \frac{1}{RT} \right) \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \mu_A T p \quad (113)$$

On peut ensuite définir la **loi d'action de masse**, ou la **loi de Guldberg et Waage**:

$$K_a = \prod_{A=1}^r c_A^{\nu_{aA}} \quad (114)$$

Cette loi peut être utilisée pour estimer l'énergie libre de Gibbs d'un mélange à l'aide de mesures des concentrations molaires de ses constituants à l'équilibre chimique.

Cette loi pour chaque réaction chimique  $a$  entre les substances  $A$  dans les phases  $\alpha$  peut alors se généraliser comme:

$$K_a = \prod_{\alpha=1}^m \prod_{A=1}^r (c_A^\alpha)^{\nu_{aA}} \quad (115)$$

On peut énoncer ce que nous appellerons la **règle des phases** qui nous donne le nombre de degré de liberté du système:

$$f = r - m - n + 2 \quad (116)$$

avec  $n$  réactions chimiques  $a$  lient les concentrations molaires  $c_A^\alpha$  des  $r$  substances  $A$  dans les  $m$  phases  $\alpha$ .

## 8.4 Osmose

Un **système osmotique** est constitué de 2 sous systèmes simples séparés par une paroi semi-perméable immobile comme illustré dans la figure 13. La cellule contient une solution de solvant de concentration  $1 - c$  et d'un soluté de concentration  $c$ .

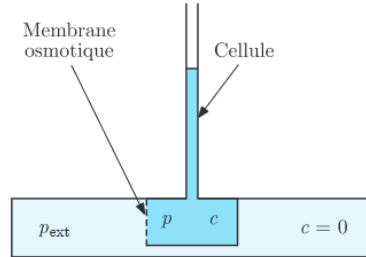


Figure 13: schéma système osmotique

Une **membrane osmotique** est une membrane permettant de laisser passer le solvant mais pas le soluté. **L'osmose** est le phénomène de diffusion de la matière caractérisé par le passage de molécules de solvant d'une solution vers une autre à travers la membrane osmotique qui sépare ces deux solutions dont les concentrations en soluté sont différentes. **L'osmose est due** à un déséquilibre des potentiels chimiques entre les 2 systèmes. L'osmose s'arrête lorsque l'équilibre chimique est atteint, ainsi la différence finale de pression entre la cellule et le récipient est  $p_f - p_{ext}$  qui est la **pression osmotique**.

Ainsi en utilisant les équations de la partie précédente (8.3), on trouvera la **différentiel de potentiel chimique** comme:

$$\mu_f(T, p_f) - \mu(T, p_{ext}) = cRT \quad (117)$$

Ainsi il est possible d'écrire la **loi de van't Hoff** qui décrit l'équilibre chimique final:

$$v(p_f - p_{ext}) = cRT \quad (118)$$

## 8.5 Électrochimie

Ici, on définit le **potentiel électrochimique**  $\bar{\mu}_A$  qui généralise le potentiel chimique  $\mu_A$  pour tenir compte de l'énergie électrostatique de la substance électriquement chargée  $A$ . On peut aussi introduire la **constante de Faraday**  $F_F = -\mathcal{N}_A e = 96487 C \text{ mol}^{-1}$ . Le **nombre de Valance**  $z$ , ou le **nombre d'électrons de Valance** est le nombre d'électrons à donner ou retirer à chaque ions afin de les rendre électriquement neutres. Ainsi, le **potentiel électrochimique** peut s'écrire comme:

$$\bar{\mu} = \mu + q\varphi = zF_F\varphi \quad (119)$$

Une **réaction électrochimique** est une réaction qui transforme une substance neutre en une substance chargée **oxydation**, et inversement **réduction**.

**réaction d'oxydation:**



**réaction de réduction:**



Il y a 2 types d'électrodes: **l'anode** où a lieu l'oxydation, et **la cathode** où a lieu la réduction.

On peut écrire la **condition d'équilibre électrochimique** comme:

$$\sum_{A=1}^r \nu_{aA} \bar{\mu}_A = 0 \quad (122)$$

Ainsi nous pouvons introduire le **Potentiel de Nernst**:

$$U = \Delta\varphi \equiv \varphi_e^{(+)} - \varphi_e^{(-)} = \frac{RT}{2F_F} \ln \left( \frac{c^+}{c^-} \right) \quad (123)$$

Avec  $c^+$  la concentration d'ions  $Cu^{2+}$  dans la cellule (+), et  $c^-$  la concentration d'ions  $Cu^{2+}$  dans la cellule (-).