

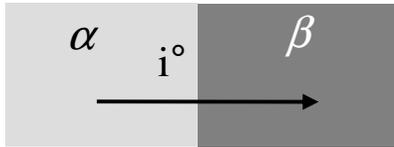
**Deuxième partie :**

**Thermodynamiques des interfaces  
électrochimiques en équilibre**

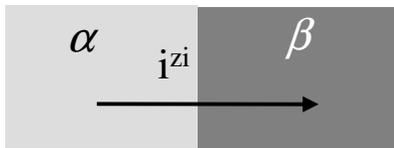
# Les différents types d'interphases et d'échanges

## I- Classification des interphases

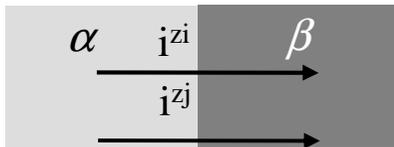
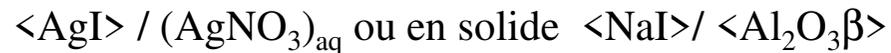
### A- Contact double : jonction



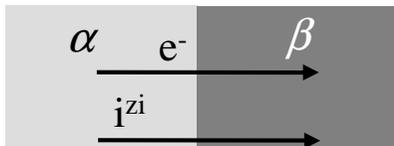
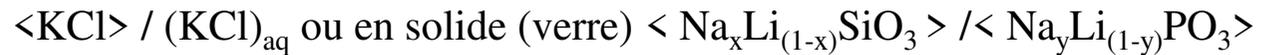
- Jonction imperméable aux espèces chargées pouvant être perméable à une ou plusieurs espèces neutres : jonction moléculaire (échange matière mais pas électricité) : par exemple de l'extraction liquide/liquide



- Jonction perméable à un type d'espèces chargées : ions, électrons ou trous d'électrons



- Jonction perméable à plusieurs types d'espèces chargées (mais de même nature) : par exemple des ions.



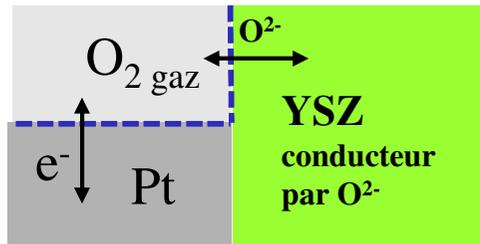
- Jonction mixte, à plusieurs types d'espèces chargées, entre deux phases homogènes ou délocalisée à l'intérieur d'une phase non-homogène (ex: matériau d'électrode à insertion : conducteur électronique et ionique)

## Les différents types d'interphases et d'échanges

### B- Contact triple : entre deux solides et un gaz

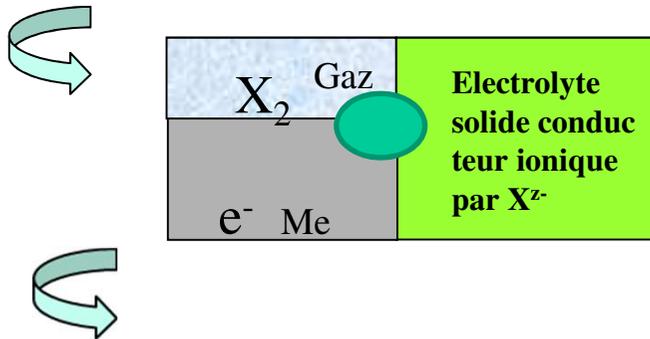
- Phases impliquées :
- un conducteur électronique (généralement un métal)
  - un conducteur ionique (électrolyte, ici solide)
  - le gaz considéré

**Illustration :** Compartiment cathodique d'un capteur à gaz ( $O_2$ ) constitué de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) et d'une électrode de platine :



Réaction cathodique ( $800^\circ C$ ) :  $1/2 O_2 + 2 e^- = O^{2-}$

Elle ne peut théoriquement n'avoir lieu que sur la ligne de contact triple entre les trois phases



selon la microstructure des matériaux et la géométrie du système : Etablissement d'un micro-système +/- étendu en surf. et vol. dans lequel a lieu la réaction de transfert

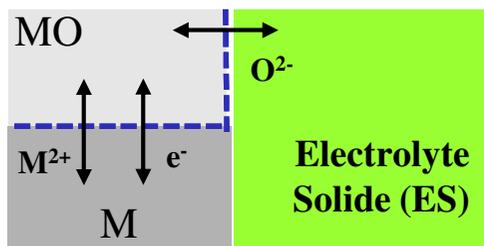
*Voir partie application « Capteurs à gaz » pour le développement analytique*

**Intérêt de développer des matériaux d'électrode à conduction mixte du type perovskite pour s'affranchir des limitations du contact triple (matériaux méso et microporeux)**

## Les différents types d'interphases et d'échanges

### C- Contact triple : entre trois solides

- Phases impliquées :
- un conducteur électronique M (généralement un métal)
  - son oxyde solide MO
  - un conducteur ionique (électrolyte solide conducteur par les porteurs  $O^{2-}$ ) tel que YSZ par exemple



Réaction cathodique :  $(1) MO + 2 e^- = M + O^{2-}$

Réaction d'électrode est fixée par le fait que l'échange entre MO et ES est une jonction ionique perméable uniquement aux ions oxydes (voir schéma)

*Voir partie application « Capteurs potentiométriques, jauge à oxygène » pour le développement analytique*

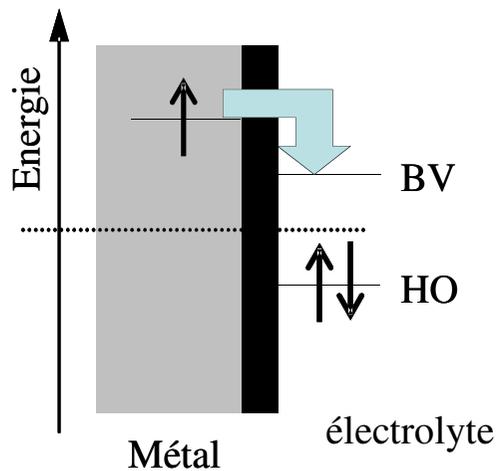
# Electrodes et interfaces

## La force motrice de la réaction électrochimique

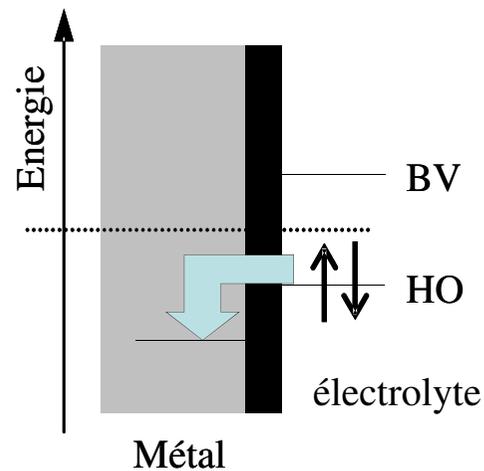
✓ *Le caractère donneur ou accepteur d'électrons d'une espèce (molécule en solution, phase métallique, ion dans un électrolyte ...) est fortement dépendant de l'énergie des orbitales frontières :*

HO : plus haute orbitale occupée

BV : plus basse orbitale vacante



■ réduction



■ oxydation

↪ Le caractère oxydant sera généralement associé à une orbitale BV basse en énergie.

*Oxydants usuels :*

- les cations métalliques multichargés ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ...);
- les composés à base d'éléments de transition électrodéficients ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ...);
- les peroxydes ;

↪ Le caractère réducteur sera associé à une orbitale HO haute en énergie.

*Réducteurs usuels :*

- les métaux lourds (Zn, Sn, Hg, Cd, ...), alcalins (Li, Na) et alcalino-terreux (Mg, Ca) ;
- le dihydrogène (sur Pt, Pd...);

↪ La réduction d'une espèce à l'interface M | électrolyte est d'autant plus facile que la BV de l'espèce est basse en énergie.

↪ L'oxydation est d'autant plus facile que la HO est haute en énergie.

## Electrodes et interfaces

La force motrice de la réaction électrochimique

### ■ Energie de Fermi et potentiel d'électrode absolu

✓ *Dans un métal, les électrons transférables possèdent tous la même énergie  $\mathcal{E}_F$  : celle du niveau de Fermi.*

↳ **Niveau de Fermi** : le niveau d'énergie correspondant à une probabilité égale à  $\frac{1}{2}$  d'y trouver un électron.

✓ *L'énergie de Fermi dépend du potentiel électrostatique interne  $\Phi_M$  de la phase métallique.*

↳ La relation entre  $\mathcal{E}_F$  et  $\Phi_M$  s'obtient en calculant le travail nécessaire pour amener une charge  $-e$  de l'infini dans le vide (où, par convention,  $\Phi = 0$ ) dans la phase de potentiel  $\Phi_M$ . On obtient :

$$\mathcal{E}_F = -e\Phi_M + \mathcal{E}_{F,0}$$

$\mathcal{E}_{F,0}$  : énergie de Fermi à  $\Phi = 0$

✓ *Par analogie, on peut également définir une énergie de Fermi redox  $\mathcal{E}_F^{\text{redox}}$  pour l'électron de l'espèce électroactive dans l'électrolyte.*

↳  $\mathcal{E}_F^{\text{redox}}$  correspond au travail qu'il faut fournir pour amener cet électron du vide ( $\Phi = 0$ ) jusqu'à l'endroit de l'électrolyte où se produit le transfert d'électrons et où existe un potentiel électrostatique interne  $\Phi_S$  :

$$\mathcal{E}_F^{\text{redox}} = -e\Phi_S + \mathcal{E}_{F,0}^{\text{redox}}$$

# Electrodes et interfaces

La force motrice de la réaction électrochimique

■ **Energie de Fermi et potentiel d'électrode absolu**

$$\mathcal{E}_F = -e\Phi_M + \mathcal{E}_{F,0}$$

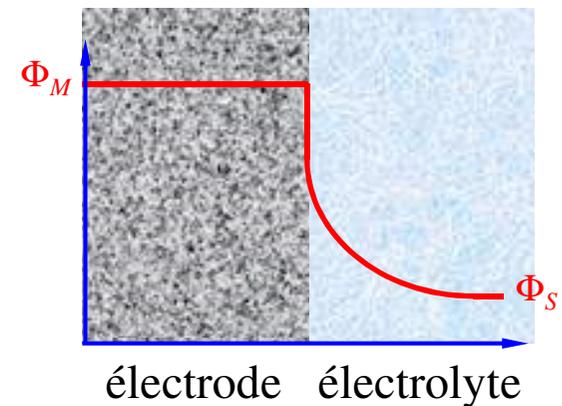
$$\mathcal{E}_F^{redox} = -e\Phi_S + \mathcal{E}_{F,0}^{redox}$$

$$(\Phi_M - \Phi_S) = \left( \frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_F^{redox}}{-e} \right) - \left( \frac{\mathcal{E}_{F,0} - \mathcal{E}_{F,0}^{redox}}{-e} \right)$$

ou tension de Galvani

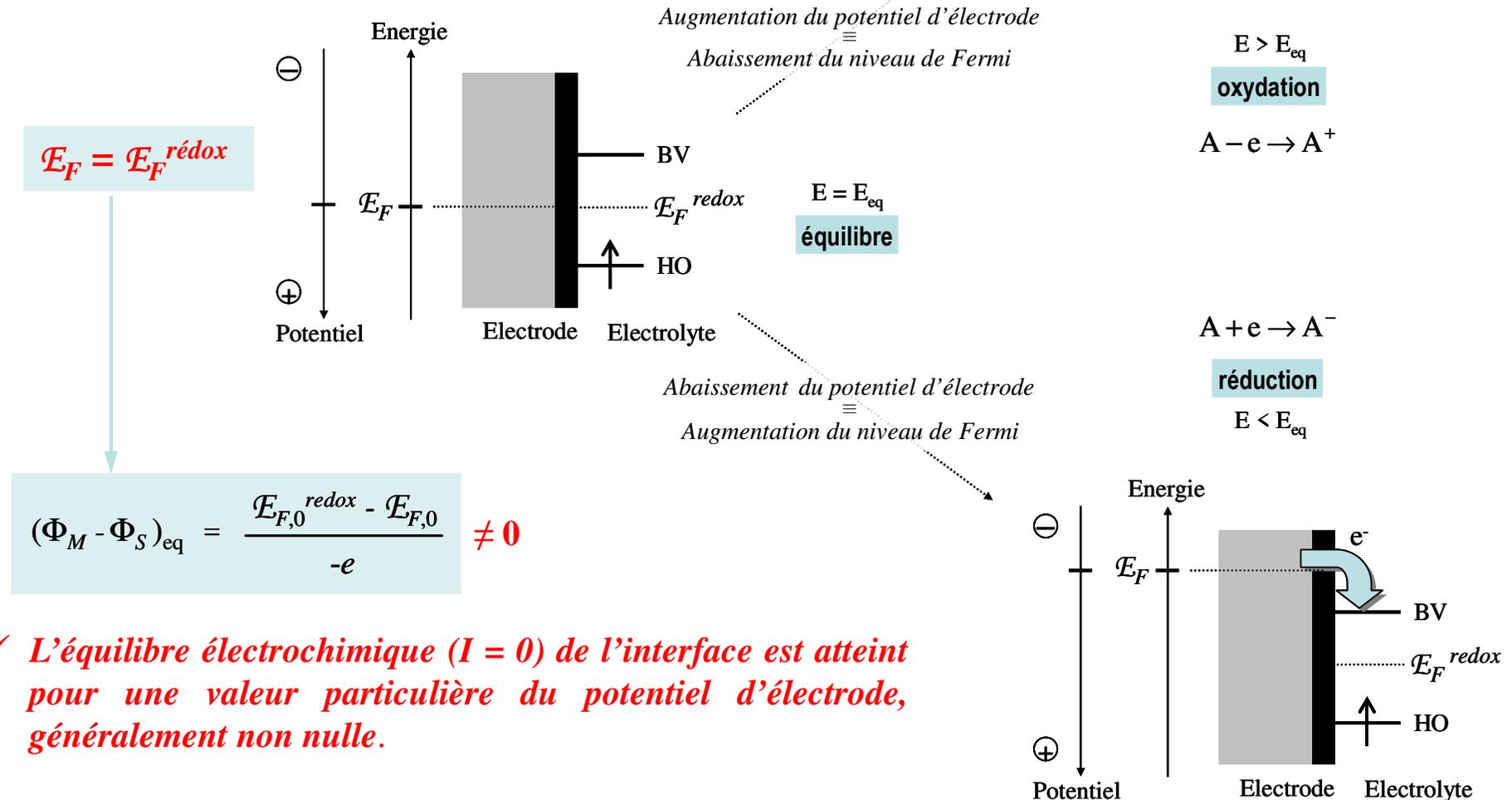
⇒ Le potentiel d'électrode varie de manière opposée à la différence des énergies de Fermi de part et d'autre de l'interface M | électrolyte

Une différence de potentiel  $\Delta E$ , exprimée en volts (V), correspond à la même valeur numérique de la différence ( $\Delta \mathcal{E}_F$ ) des énergies de Fermi correspondantes, exprimée en électron-volts (eV).



# La réaction électrochimique interfaciale

✓ Une expérience d'électrochimie consiste à modifier un milieu conducteur à travers sa mise en contact avec une électrode dont on contrôle le potentiel. Modifier le potentiel de l'électrode équivaut à modifier l'énergie des électrons de l'électrode même.



✓ L'équilibre électrochimique ( $I = 0$ ) de l'interface est atteint pour une valeur particulière du potentiel d'électrode, généralement non nulle.

## La réaction électrochimique interfaciale

Potentiel d'électrode ( $\Phi_M - \Phi_S$ )	Etat thermodynamique	Energies de Fermi	Réaction électrochimique	Electrode	Courant
$E = E_{\text{éq}}$ (relation de Nernst)	équilibre	$\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_F^{\text{redox}}$	-	-	$I = 0$
$E > E_{\text{éq}}$ (positif)	hors équilibre	$\mathcal{E}_F < \mathcal{E}_F^{\text{redox}}$	oxydation	anode	$I > 0$
$E < E_{\text{éq}}$ (négatif)	hors équilibre	$\mathcal{E}_F > \mathcal{E}_F^{\text{redox}}$	réduction	cathode	$I < 0$

- ✓ *L'abaissement du potentiel d'électrode par rapport à la valeur d'équilibre entraîne une réaction de réduction de l'espèce chimique à l'interface.*
  - En portant l'électrode à des potentiels plus négatifs, l'énergie des électrons est accrue et ils peuvent éventuellement atteindre un niveau d'énergie suffisant pour occuper des positions vacantes qui existent sur certaines espèces dans l'électrolyte. Il en résulte un **transfert d'électrons de l'électrode vers l'électrolyte**.
  
- ✓ *L'augmentation du potentiel d'électrode au-delà du niveau d'équilibre entraîne une réaction d'oxydation de l'espèce chimique à l'interface.*
  - Des électrons issus d'espèces électroactives de l'électrolyte trouvent des conditions d'énergie plus favorables dans l'électrode. Il en résulte un **transfert d'électrons de l'électrolyte vers l'électrode**, afin de ramener le niveau de Fermi redox au même niveau que le niveau de Fermi dans le métal.

## Potentiel et Equilibre

✓ Le mot **potentiel**, utilisé dans différents domaines de la physique et de la chimie, désigne toujours une énergie par unité de quantité liée à la matière (nombre, masse, charge...).

✓ Ici nous nous intéressons particulièrement à l'énergie électrique et l'énergie chimique.  
On parlera donc de :

- **potentiel électrique**

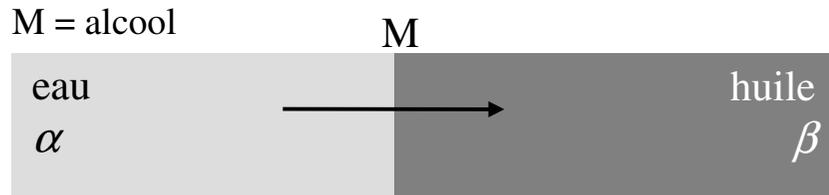
*en prenant pour unité de quantité le coulomb (C, unité de charge)  
on obtient un potentiel électrique qui s'exprime en volts ( $V = J.C^{-1}$ )*

- **potentiel (électro)chimique**

*en prenant pour unité de quantité la mole (mol, unité de quantité de matière)  
on obtient un potentiel chimique qui s'exprime en  $J.mol^{-1}$ .*

■ Equilibre thermodynamique d'une interface réactive mettant en jeu une seule réaction entre espèces non-chargées

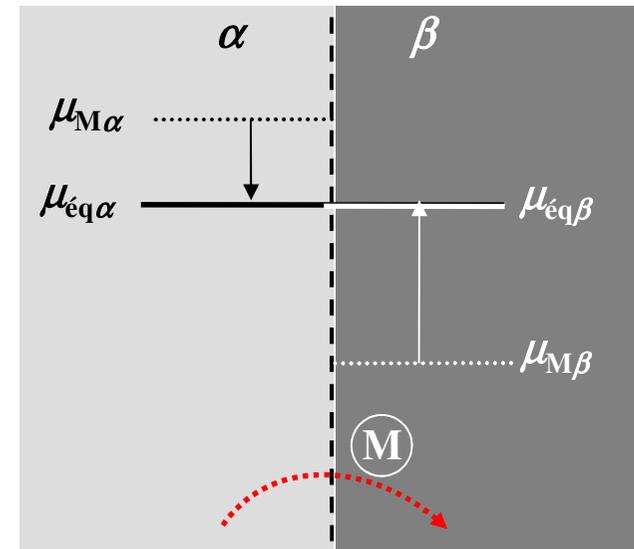
Echange d'une espèce non-chargée entre deux phases non-miscibles



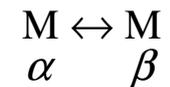
✓ Condition initiale :  $\mu_{M\alpha} > \mu_{M\beta}$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i C_i$$

évolution



✓ Transfert de matière :



lors de la mise en contact du système, on observe un déplacement des molécules M de la solution de plus haut potentiel chimique ( $\alpha$ ) vers la solution de plus bas potentiel chimique ( $\beta$ ).

✓ L'équilibre thermodynamique, dans ce cas, est réalisé lorsque les solutions de part et d'autre de l'interface ont le même potentiel chimique :

$$\Delta_r G = \mu_{M\beta} - \mu_{M\alpha} = 0$$

## Potentiel électrochimique et énergie de Fermi

⇒ *L'état des systèmes électrochimiques dépend d'un paramètre supplémentaire :*  
*le potentiel Galvani,  $\Phi$ .*

✓ *La notion de potentiel électrochimique constitue l'équivalent de la notion de potentiel chimique, dans le cas où l'on a à faire à des espèces chargées soumises à un champ électrique  $\Phi$  :*

▪ En effet, les espèces de charge  $z$  présentes au voisinage de l'interface M | S possèdent chacune une **énergie potentielle électrostatique  $\mathcal{E}_{el}$**  que l'on peut exprimer sous la forme :

$$\mathcal{E}_{el} = z/e/\Phi$$

avec :  $e$  la charge élémentaire de l'électron ( $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$  C)

▪ A l'échelle molaire, il en résulte une **contribution supplémentaire au potentiel chimique égale à  $zF\Phi$** , où  $F = eN_A$  est la constante de Faraday, qui représente la charge (en valeur absolue) d'une mole d'électrons :

$$F = |e| N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Potentiel électrochimique et énergie de Fermi

- On peut ainsi définir le *potentiel électrochimique* de l'espèce  $i$  par la relation :

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

potentiel chimique

contribution purement électrostatique liée à la charge  $z$  de l'espèce et au potentiel électrostatique  $\Phi$  de la phase où elle se trouve

✓ Si  $z = 0$  :  $\tilde{\mu}_i = \mu_i$

✓ Si  $z > 0$  :  $\tilde{\mu}_i > \mu_i$

✓ Si  $z < 0$  :  $\tilde{\mu}_i < \mu_i$

✓ *potentiel électrochimique de l'électron* :

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F \Phi_M$$

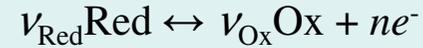
l'équation s'applique à toutes les espèces participant à l'équilibre

avec :

$z_i$	la charge de l'espèce $i$
$F$	la constante de Faraday [C.mol <sup>-1</sup> ]
$\Phi$	potentiel électrostatique de la phase où l'espèce $i$ se trouve (Galvani)

# L'équilibre électrochimique aux interfaces

## Condition d'équilibre électrochimique.



$$\checkmark \Delta_r \tilde{G} = \sum_i v_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi_S$$

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F\Phi_M$$

$$\sum_i v_i \tilde{\mu}_i = \sum_i v_i \mu_i + F \left( \underbrace{\sum_{i \neq e^-} v_i z_i \Phi_S}_{\text{contribution électrostatique liée aux espèces ioniques électroactives}} + \underbrace{n\Phi_M}_{\text{contribution électrostatique liée à l'électron}} \right) = 0$$

contribution électrostatique liée aux espèces ioniques électroactives

contribution électrostatique liée à l'électron

✓ La conservation de la charge au cours de la réaction électrochimique impose :

$$\left( \sum_{i \neq e^-} v_i z_i \right) + n = 0$$

$$\underbrace{\sum_i v_i \mu_i}_{\Delta_r G} = -nF(\Phi_M - \Phi_S)_{\text{éq}}$$

$\Delta_r G$       potentiel d'électrode absolu

$$(\Phi_M - \Phi_S)_{\text{éq}} = \frac{-\Delta_r G}{nF} = \frac{-\sum_i v_i \mu_i}{nF}$$

Loi de Nernst !

## L'équilibre électrochimique aux interfaces

### ■ Condition d'équilibre électrochimique

✓ L'équilibre de l'interface est atteint pour une valeur particulière du potentiel d'électrode  $E_{éq}$ , appelée **potentiel d'équilibre**, et telle que la variation d'énergie (molaire) d'origine électrostatique ( $-nFE_{éq}$ ) compense exactement la variation d'énergie (molaire) d'origine « chimique » ( $\Delta_r G$ ).

$$(\Phi_M - \Phi_S)_{éq} = \frac{-\Delta_r G}{nF} = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i}{nF}$$

## Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre électrochimique : Loi de Nernst

### ■ Etablissement de la loi de Nernst.

✓ Condition d'équilibre électrochimique :

$n$  = nombre d'électrons échangés dans la réaction rédox

$$\Delta_r G = -nFE_{\text{éq}}$$

$$(\Phi_M - \Phi_S)_{\text{éq}} = \frac{-\Delta_r G}{nF} = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i}{nF}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$E_{\text{éq}} = (\Phi_M - \Phi_S)_{\text{éq}} = E_{\text{éq}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

▪ **Tension de Galvani standard** du couple Ox/Red considéré :

$$E_{\text{éq}}^0 = -\left( \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} \right)$$

✓ *La loi de Nernst illustre la caractéristique majeure des réactions électrochimiques : la relation entre la tension de Galvani et les concentrations (ou les activités) des espèces en solution.*

*Ainsi, pour une réaction rédox sur une électrode, on peut fixer les concentrations en solution des espèces électroactives et imposer, de facto, la tension de Galvani ou bien fixer expérimentalement la tension de Galvani (à l'aide d'un potentiostat) et donc imposer des concentrations en solution.*