

De l'électrochimie à la thermodynamique

I. — L'ELECTROCHIMIE A HAUTE TEMPERATURE

Les techniques utilisant l'électrochimie à haute température se sont développées de façon spectaculaire ces dernières années. En effet, la découverte de matériaux présentant des propriétés de conduction spécifique, a rendu possible la réalisation de chaînes électrochimiques à l'intérieur desquelles la conduction est assurée par des ions exclusivement.

Ces « conducteurs ioniques » jouant le rôle d'électrolyte, leur utilisation pour la mesure de forces électromotrices d'une pile galvanique réversible, aboutit à une méthode particulièrement précise de détermination des grandeurs thermodynamiques d'espèces chimiques dans un très large domaine de température.

Cette technique, d'un grand intérêt sur le plan des études théoriques et des applications, l'est également dans le domaine pédagogique. Elle permet en effet d'établir une liaison entre deux « matières » souvent enseignées de façon disjointe : l'électrochimie, qui étudie en détail les conséquences de relations pré-établies exprimant les constantes d'équilibre à une température facilement accessible (25°C), relation de NERNST par exemple, et la thermodynamique qui utilise les mêmes relations pour étudier plus spécialement leur évolution en fonction de la température.

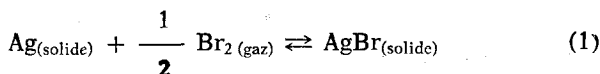
Nous décrirons tout d'abord les différents types de piles faisant appel à l'électrochimie à l'état solide et plus particulièrement les piles qui utilisent les conducteurs par ion oxygène en raison de leurs nombreuses applications.

I. PILES NE METTANT EN JEU QUE LES REACTANTS.

La mesure de la force électromotrice d'une pile est directement reliée à la variation d'enthalpie libre de la réaction chimique qui s'y produit. Par exemple dans la pile (I) :



a lieu la réaction (1) de formation de AgBr :



La force électromotrice E_1 de cette pile permet de calculer la variation d'enthalpie libre ΔG_1^0 lors de la formation de AgBr à partir des éléments pris dans leur état standard, suivant la relation générale :

$$\Delta G_1^0 = -n F E_1.$$

Pour cela, deux conditions sont à respecter :

- les équilibres électrochimiques doivent s'établir rapidement et de façon réversible,
- le produit de la réaction, ici AgBr , doit présenter une conductivité purement ionique, c'est-à-dire un nombre de transport ionique aussi proche que possible de l'unité.

Nombres de transport.

Soit un conducteur possédant plusieurs types de porteurs de charge, on appelle nombre de transport t_i du porteur i le rapport :

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

q_i étant la quantité d'électricité, portée par les porteurs du type i traversant une section du conducteur pendant un intervalle de temps donné.

Dans les solutions électrolytiques, les porteurs sont des ions.

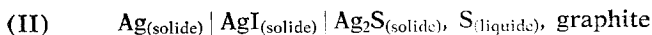
Dans les solides, les porteurs peuvent être des ions, des électrons libres, des défauts ponctuels...

La seconde condition n'est satisfaite que dans un nombre très limité de piles mettant en œuvre la formation d'un composé de conductivité ionique pure (cas des halogénures d'argent).

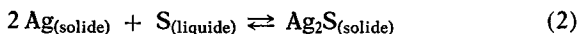
Cette difficulté peut être tournée par l'introduction dans la chaîne électrochimique d'un composé appelé « électrolyte » qui assure la conduction et le transport d'un des éléments mis en jeu dans la réaction. Cet élément peut être soit le cation, soit l'anion, ce qui nous amène à examiner deux types de piles suivant l'ion transporté.

II. PILES AVEC TRANSPORT CATIONIQUE.

Dans une pile du type (II) :

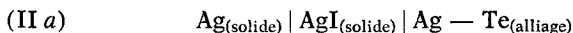


a lieu la réaction (2), entre 150 et 500°C :



Le transport des ions Ag^+ est assuré par AgI , conducteur ionique pur. Cet électrolyte présente en outre l'avantage d'éliminer la conduction électronique importante de Ag_2S . Seuls, les cations Ag^+ peuvent être transportés d'une électrode à l'autre au travers de AgI .

Cette propriété particulière permet donc de déterminer la variation d'enthalpie libre lors de la formation d'un composé à partir de ses éléments. Elle peut également être utilisée pour l'étude des activités d'un métal dans un alliage binaire (pile du type II a) ou d'un composé dans une solution solide (pile du type II b) :



Les électrolytes solides conducteurs cationiques sont malheureusement peu nombreux. A l'heure actuelle, les essais menés sur des halogénures associés à d'autres cations que Ag^+ n'ont guère donné de résultats satisfaisants.

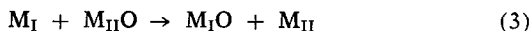
Seuls, des électrolytes solides conducteurs par ions alcalins, parmi lesquels les alumines β (composés non stoechiométriques du type M_2O , $11 \text{ Al}_2\text{O}_3$ où $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ou K) ont conduit à des applications pratiques intéressantes du fait de leurs propriétés conductrices à basse température.

III. PILES AVEC TRANSPORT ANIONIQUE.

La découverte relativement récente d'électrolytes conducteurs anioniques (en particulier par ions O^{2-}) a considérablement élargi le champ d'applications de l'électrochimie à l'état solide et à haute température.

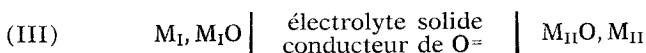
Les mesures de force électromotrice sont effectuées dans une pile de concentration dont l'électrolyte est un oxyde solide séparant deux compartiments contenant chacun un métal en équilibre avec un oxyde.

Pour une réaction globale (3) :



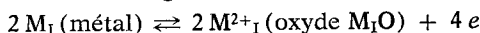
dans laquelle M_IO et M_{II}O sont les oxydes des métaux M_I et M_{II} , la variation d'enthalpie libre de la réaction peut être obtenue

directement par la mesure de la force électromotrice d'une pile du type :



La réaction complète peut être explicitée électrochimiquement en considérant les phénomènes au niveau des cations ou des anions dans chaque demi-pile. Pour le passage de 4 Faradays d'électricité, une représentation cationique et électronique des phénomènes aux électrodes se traduit par les réactions élémentaires de transfert de charges suivantes :

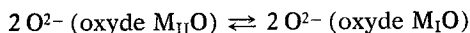
* à l'électrode gauche (anode), une oxydation :



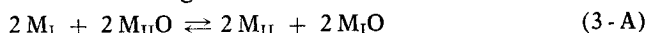
* à l'électrode droite (cathode), une réduction :



auxquelles s'ajoute le transfert de l'anion oxyde au travers de l'électrolyte solide :



conduisent à la réaction globale :



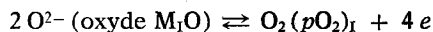
La force électromotrice obtenue en considérant la réaction (3-A) est donnée par :

$$E_A = - [\Delta G_f^\circ (M_I O) - \Delta G_f^\circ (M_{II} O)] / 2 F$$

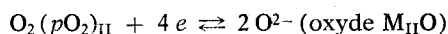
où ΔG_f° est l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde à la température de la mesure.

De même, une représentation anionique des phénomènes aux électrodes donne les réactions de transfert de charge :

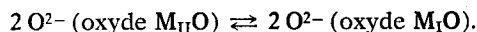
* à l'électrode gauche (anode) :



* à l'électrode droite (cathode) :



auxquelles s'ajoute le transfert de l'anion oxygène au travers de l'électrolyte solide comme précédemment :



La réaction de la pile devient alors :



dans laquelle $(pO_2)_I$ et $(pO_2)_{II}$ représentent les pressions partielles d'oxygène au contact des phases oxydées $M_I O$ et $M_{II} O$.

La force électromotrice E_B obtenue en considérant la réaction (3-B) est donnée par :

$$E_B = \frac{R T}{4 F} \log_e [(pO_2)_I / (pO_2)_{II}].$$

La pile apparaît alors comme une pile de concentration d'oxygène et la réaction (3-B) ne traduit que le transfert de l'oxygène du compartiment où sa pression est la plus élevée vers celui où elle est la plus faible. Les éléments constitutifs des électrodes (métaux, oxydes) sont alors considérés comme inertes.

Les deux expressions E_A et E_B ne représentent bien sûr la même force électromotrice que dans le cas où les pressions partielles d'oxygène sont celles des équilibres métal-oxyde.

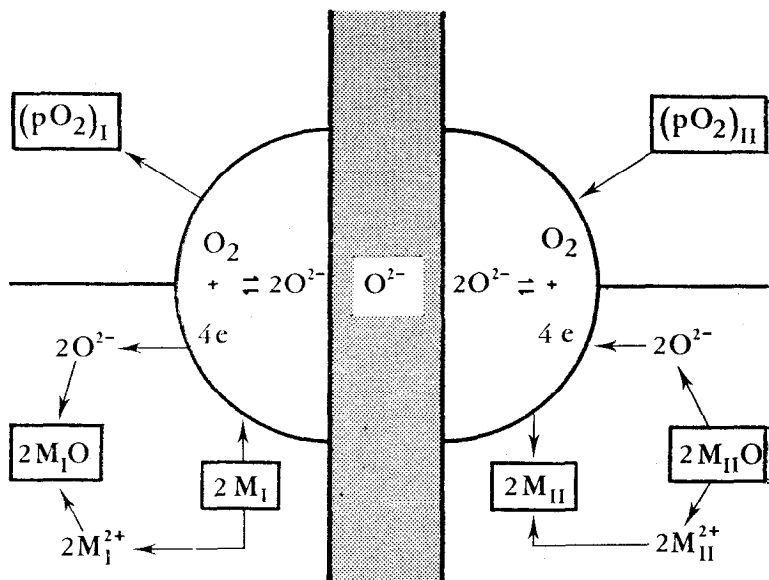
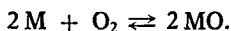


Fig. 1. — Schéma des interactions et des échanges au niveau des électrodes.

L'expression de E_B est facilement convertie en celle de E_A par l'introduction de la relation classique donnant l'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde :

$$\Delta G_f^\circ(MO) = -\frac{1}{2} R T \ln (pO_2)_{ca}$$

$(pO_2)_{eq}$ représente la pression partielle d'oxygène à l'équilibre :



L'ensemble des échanges et interactions au niveau des électrodes peut être ramené à un système en équilibre à la fois avec les produits réactionnels (métaux, oxydes), l'atmosphère environnante et l'électrolyte (fig 1).

IV. L'ELECTROLYTE.

Les équations précédentes sont établies en admettant que le nombre de transport des ions oxygène dans l'électrolyte solide est égal à l'unité. Dans ce cas, le schéma de la pile utilisée, considérée comme une pile de concentration d'oxygène peut se simplifier de la façon suivante :

électrode de référence (activité d'oxygène connue)	oxyde conducteur (électrolyte)	électrode de mesure (activité d'oxygène à déterminer)
$\mu_{O_2}^{ref}$		μ_{O_2}

$\mu_{O_2}^{ref}$ et μ_{O_2} représentant les potentiels chimiques de l'oxygène dans chacun des compartiments de la pile.

Dans tout électrolyte, en considérant une couche élémentaire, la diffusion des anions et des cations a lieu proportionnellement à leur nombre de transport t_i . Le travail effectué lors du transfert d'une quantité infinitésimale d'électricité dF est égal à l'augmentation d'enthalpie libre :

$$dG = -dF \cdot dE$$

où dE représente la différence de potentiel relative à la zone considérée.

Pour le transfert d'un Faraday, la sommation étant étendue à tous les ions présents :

$$-F dE = \sum \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$$

où z_i est la valence de l'ion i affectée de son signe et μ_i le potentiel chimique de cet ion.

D'où l'expression de la différence de potentiel :

$$E = -\sum \int_{\mu_i^{ref}}^{\mu_i} \frac{t_i}{z_i F} d\mu_i.$$

Dans les électrolytes conducteurs d'ions oxyde, les mobilités des espèces cationiques sont négligeables par rapport à celle de O^{2-} . De plus, il n'est pas possible d'éliminer totalement la contribution des électrons au transfert des charges. Les nombres de transport électronique t_e et ionique t_i sont reliés par :

$$t_i = 1 - t_e.$$

L'expression de E se simplifie donc en :

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}^{ref}}^{\mu_{O_2}} (1 - t_e) d\mu_{O_2}$$

soit, après intégration :

$$E = (1 - t_e) \frac{4F}{RT} \log_e (p_{O_2}/p_{O_2(ref)}).$$

En l'absence de toute conduction électronique ($t_e = 0$), cette équation se simplifie en l'équation établie précédemment.

Le critère de choix essentiel de l'électrolyte sera donc son nombre de transport ionique, celui-ci devant être aussi proche que possible de l'unité, dans les domaines de température et de pression d'oxygène considérés.

L'électrolyte le plus couramment utilisé est une solution solide de zircone dopée à l'oxyde de calcium, de composition proche de : $0,85 \text{ ZrO}_2 - 0,15 \text{ CaO}$, connue pour ses propriétés réfractaires sous le nom de zircone stabilisée. Une telle solution solide présente une structure lacunaire en sites anioniques. L'existence de ces lacunes combinée à la dilatation de la maille par élévation de température rend ce matériau conducteur des ions O^{2-} et lui confère donc un grand intérêt pour les applications électrochimiques.

Cependant, pour des pressions d'oxygène très faibles ou pour des températures trop basses, apparaît une conductivité électronique partielle. L'expérience montre que le fait de négliger de faibles contributions électroniques mène rapidement à des résultats erronés. La limite inférieure admissible du nombre de transport ionique est généralement fixé à $t_{O^{2-}} = 0,99$. Sur la base de ce critère, la zircone stabilisée est utilisable à partir de 800°C et pour un domaine de pressions d'oxygène allant de 1 à 10^{-20} atmosphère.

D'autres solutions solides d'oxydes ont des domaines d'utilisation vers de plus basses pressions d'oxygène, telles que les solutions solides $0,92 \text{ ThO}_2 - 0,08 \text{ Y}_2\text{O}_3$, employées jusqu'à 10^{-40} atmosphère.

V. APPLICATIONS.

Les applications potentielles de l'électrochimie à l'état solide sont très nombreuses et appelées à un grand développement. Cette technique est en effet employée pour la réalisation de générateurs d'électricité tels les batteries sodium, alumine β , soufre, les piles à haute température utilisant les différences de potentiel d'oxygène entre deux gaz (air et mélange $H_2 - H_2O$, par exemple), le problème du stockage de l'énergie pouvant être résolu dans ce dernier cas grâce à l'hydrogène.

D'autre part, les propriétés de conduction sélective des électrolytes solides pour les ions O^{2-} ont permis la construction de jauges à oxygène utilisées principalement pour l'analyse des gaz.

L'électrochimie à l'état solide est également d'un intérêt fondamental en thermodynamique. En effet, les mesures de forces électromotrices d'une pile à concentration d'oxygène sont un outil de choix dans la détermination précise des grandeurs thermodynamiques.

L'application d'une telle pile à un problème simple, dans le cadre de Travaux Pratiques, fera l'objet de la seconde partie de cet article.

G. POUILLARD, P. CONFLANT et J. CANONNE,

*(Ecole Nationale Supérieure de Chimie
de Lille).*
