

Enseignement

Initiation à l'étude expérimentale des potentiels de jonctions. Étude de piles non réversibles

par N. Baffier et P. Letellier

(Collaboration technique de D. Deville, Laboratoire de chimie physique enseignement, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)



N. Baffier



P. Letellier

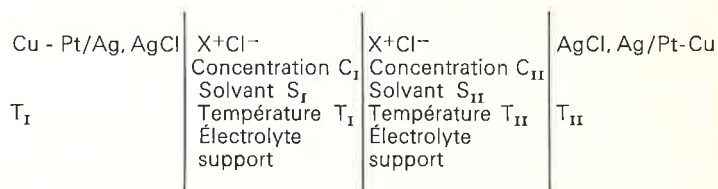
Introduction

L'illustration, en travaux pratiques, des différentes relations de la thermodynamique qui décrivent les interactions entre les solutés et les solvants, se borne en général à l'étude de quelques cas particuliers qui ne font intervenir que des systèmes réversibles.

Or, la grande majorité des montages électrochimiques utilisés au laboratoire, même sous leurs formes les plus simples, mettent en jeu des systèmes irréversibles, qui de ce fait, s'excluent des traitements habituels issus des relations de la thermodynamique classique.

Très souvent, dans un but de simplification, et ceci afin de garder aux manipulations leur aspect démonstratif, les montages électrochimiques, et en particulier les jonctions entre différentes phases conductrices, sont réalisés de manière à annuler ou à diminuer très fortement les effets des systèmes hors d'état d'équilibre (utilisation d'électrolyte support, de sels d'anion ou de cation équitransférants, de solutions saturées...) donnant ainsi à l'étudiant une fausse impression de simplicité et une confiance absolue dans la validité des chaînes électrochimiques utilisées.

Dans le but de conduire l'étudiant à prendre conscience de l'importance des phénomènes qui interviennent au niveau des jonctions liquides, nous avons réalisé au Laboratoire de Chimie Physique de 1^{re} année de l'E.N.S.C.P. une manipulation basée sur l'étude des piles schématisées dans le cas le plus général par la chaîne :



qui ne font pas intervenir de réactions au sens habituel du terme mais seulement des phénomènes de transfert (matière et chaleur). Ces piles peuvent être réunies sous le qualificatif de « piles de déséquilibre ».

L'intérêt de cette manipulation réside dans le fait qu'elle familiarise l'étudiant avec les problèmes pratiques qui accompagnent la réalisation d'une chaîne électrochimique et qu'elle le confronte avec les problèmes

A. Mode opératoire. Appareillage

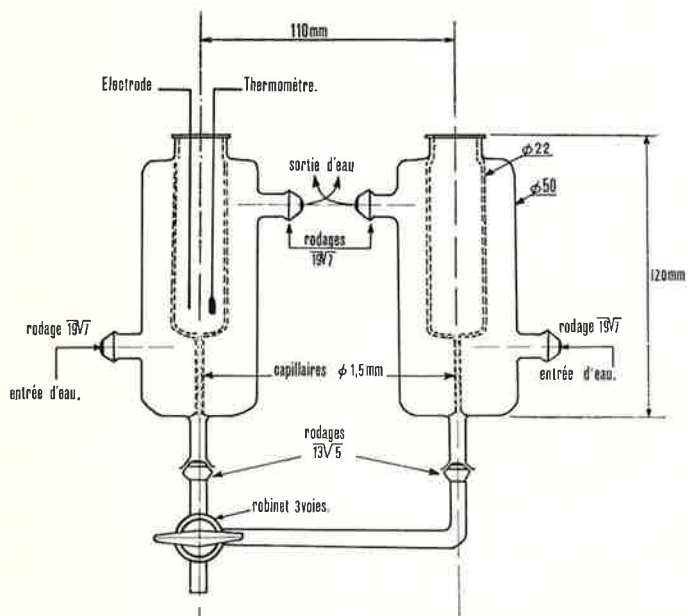


Figure 1. Schéma du montage utilisé. Coupe des deux cellules. (Réalisation par l'atelier de soufflage de verre de l'E.N.S.C.P.)

B. Cas des piles isothermes (T = 293 K)

1. Partie expérimentale

Les chaînes proposées aux étudiants sont de trois types :

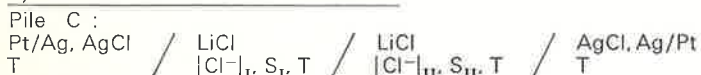
a) Pile de concentration



b) Pile de concentration avec électrolyte support



c) Pile de concentration intersolvant



La concentration de LiCl ($[\text{Cl}^-]_I$) du compartiment I restant fixe, l'étudiant mesure, pour plusieurs concentrations ($[\text{Cl}^-]_{II}$) en sel dans le compartiment II, la différence de potentiel aux bornes de la pile. Nous avons choisi le chlorure de lithium pour l'importance des phénomènes qu'il met en jeu.

2. Interprétation des résultats

On adoptera le formalisme suivant :

${}^s\mu_i$, potentiel chimique de l'espèce i dans le milieu S ,
 ${}^s\tilde{\mu}_i$, potentiel électrochimique de l'espèce i de charge z dans le milieu S ,
 $\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF\Phi_x$
 Φ_x , potentiel interne de la phase x ,
 λ_i , conductibilité de l'espèce i ,
 t_{M^+} , t_{X^-} , nombres de transport du cation M^+ et de l'anion X^- dans la solution du sel MX ,

$$t_{M^+} = t_c = \frac{\lambda_{M^+}}{\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}}, \quad t_{X^-} = t_a = \frac{\lambda_{X^-}}{\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}}$$

L'actualité chimique - Mai 1976

posés par des systèmes qui échappent au domaine d'application de la thermodynamique classique. Un certain nombre d'équations de définition, et de résultats issus de la thermodynamique des processus irréversibles sont indiqués aux étudiants afin de leur permettre d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes piles qui leur sont proposées. Celles-ci sont des cas particuliers de la chaîne générale précédemment citée.

La pile est réalisée à partir de deux cellules en verre (I et II) thermostatées contenant les solutions à étudier. La jonction entre les deux compartiments est assurée par un robinet « 3 voies » (Figure 1) dont le rodage est rayé au moyen d'un couteau à verre. La fuite permanente des deux solutions qui en résulte, permet à la fois, un bon contact électrique entre les deux solutions au niveau de la fuite et, après mélange, l'élimination immédiate des liquides par écoulement.

Les électrodes, du type Ag, AgCl, sont préparées au laboratoire à partir d'électrodes de platine, par la méthode proposée par Bates (1). Leur réversibilité et leur potentiel d'asymétrie (généralement inférieur à 0,5 mV) sont vérifiés avant leur utilisation.

Les différences de potentiel entre les deux électrodes sont mesurées à l'aide d'un millivoltmètre digital METROHM dont la sensibilité est $\pm 0,5$ mV.

L'équilibre thermique des compartiments I et II est assuré par deux thermostats indépendants munis, d'une pompe à circulation, de résistances chauffantes et d'un thermostat. Les températures inférieures à l'ambiante sont obtenues en ajoutant de la glace au thermostat (voir piles non isothermes).

Les températures sont mesurées au sein de la solution par un thermomètre à alcool au 1/10 de degré.

Une seringue permet d'éliminer par aspiration les bulles qui se forment dans les capillaires lors du remplissage des cellules. Ceux-ci ont été introduits dans le but d'éviter toute perturbation, par diffusion, des solutions proches des électrodes.

$\gamma_i(i)$, coefficient d'activité de transfert de l'espèce i entre les sol-
 $S_I \rightleftharpoons S_{II}$ vants S_I et S_{II} .

$$\log \gamma_i(i) = \frac{{}^{S_{II}}\mu_i^0 - {}^{S_I}\mu_i^0}{2,3 RT} = \frac{\Delta G_i^0}{2,3 RT}$$

La simple différence des potentiels d'électrodes, pour LiCl, décrite par la relation de Nernst conduirait à une expression du type :

$$\Delta E = -\frac{2,3 RT}{F} \log \frac{[\text{Cl}^-]_{II}}{[\text{Cl}^-]_I} \quad \text{pour les piles A et B,}$$

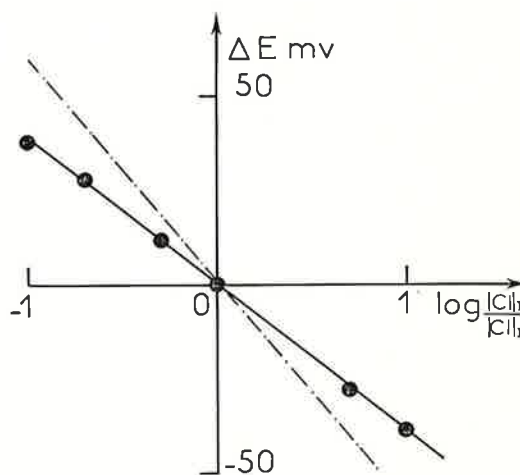


Figure 2.

Graphe $\Delta E_{\text{mv}} = f\left(\log \frac{[\text{Cl}^-]_{II}}{[\text{Cl}^-]_I}\right)$ pour une pile de concentration $[\text{Cl}^-]_I = 10^{-2}$ M. En pointillé, la droite de pente théorique.

et à :

$$\Delta E = -\frac{2.3 RT}{F} \left[\log \gamma_t(\text{LiCl}) + \log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}} \right] \text{ pour la pile C,}$$

avec :

$$\log \gamma_t(\text{M}^+) + \log \gamma_t(\text{X}^-) = \log \gamma_t(\text{MX}),$$

Pour cette raison nous demandons aux étudiants de tracer, pour les trois piles, les graphes :

$$\Delta E = f \left[\log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}} \right] \text{ (Figures 2, 3, 4).}$$

Les résultats nous permettent d'introduire de façon pratique la notion de potentiel de jonction. En effet, si pour la pile B, le graphe généralement obtenu correspond à une droite de pente 58 mV/Unité log (Figure 3) ($T = 293 \text{ K}$), les étudiants trouvent des droites, passant par l'origine pour la pile A, décalée pour C (Figures 2 et 4), mais dont les pentes sont très inférieures à celle attendue (Tableau I).

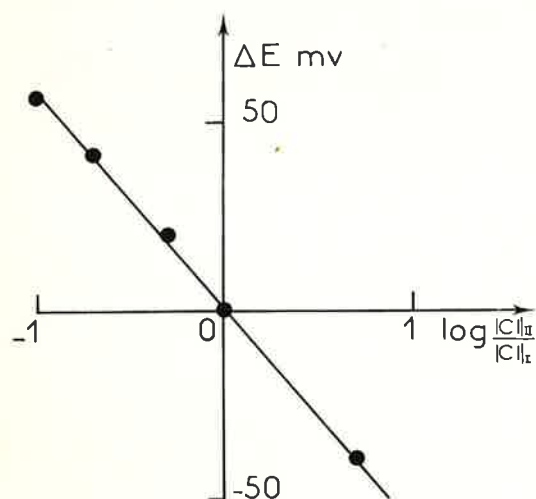


Figure 3.

Graphe $\Delta E_{\text{mV}} = f \left(\log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}} \right)$ pour une pile de concentration avec électrolyte support $|\text{Cl}^-|_{\text{I}} = 10^{-2} \text{ M}$.

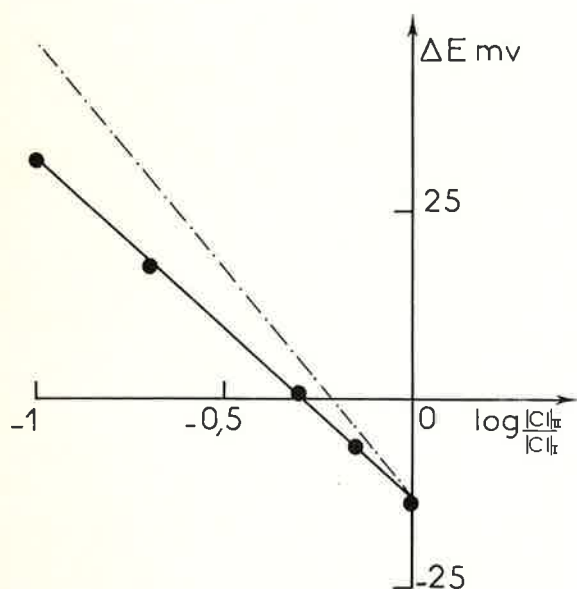


Figure 4.

Graphe $\Delta E_{\text{mV}} = f \left(\log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}} \right)$ pour une pile intersolvant eau/eau MeOH à 43,2 % en masse de MeOH, $|\text{Cl}^-|_{\text{I}} = 10^{-3} \text{ M}$. En pointillé, la droite de pente théorique.

Ceci permet d'affirmer qu'il existe, dans les chaînes électrochimiques A et C, une différence de potentiel supplémentaire linéaire avec $\log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}}$, qui n'apparaît pas dans la simple différence des potentiels d'électrode. L'écriture du potentiel de chaque phase le long de la chaîne électrochimique permet de la situer au niveau de la jonction des 2 liquides :

$$\Phi_{\text{électrode II}} - \Phi_{\text{électrode I}} = \underbrace{(\Phi_{\text{el,II}} - \Phi_{\text{II}})}_{\pi_{\text{II}}} + \underbrace{(\Phi_{\text{II}} - \Phi_{\text{I}})}_{E_j} - \underbrace{(\Phi_{\text{el,I}} - \Phi_{\text{I}})}_{\pi_{\text{I}}}$$

La différence de potentiel prend donc la valeur $\Delta E = \pi_{\text{II}} + E_j - \pi_{\text{I}}$ si π_{II} et π_{I} sont les caractéristiques de chaque demi-pile, telles qu'elles sont indiquées par la relation de Nernst.

Le calcul de π fait intervenir l'équilibre électrochimique ($\Delta \tilde{G} = 0$) des espèces à l'électrode et en solution, et obéit parfaitement aux conditions imposées par les définitions de la thermodynamique classique. E_j , en revanche, est une différence de potentiel dont l'origine est liée à la mise en contact de deux solutions conductrices différentes et qui résulte du déséquilibre impliqué par leur asymétrie (solvant, nature et concentration des sels). Elle s'établit par diffusion des espèces ioniques et prend une valeur fixe qui correspond à l'égalité des vitesses de diffusion de l'anion et du cation. L'évolution normale d'un tel système est l'homogénéisation des deux solutions ce qui correspond à une évolution irréversible (2).

Nous examinons cependant avec les étudiants le calcul classique qui suppose un fonctionnement réversible de l'ensemble de la pile (hypothèse de la quasi réversibilité) pour la réaction :



et qui conduit à une force électromotrice aux bornes de la pile égale à :

$$\Delta E = -t_c \cdot \frac{2.3 RT}{F} \left[\log \gamma_t(\text{LiCl}) + 2 \log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}} \right] \quad 1$$

où t_c est le nombre de transport de Li^+ dans LiCl .

La relation 1 permet de calculer, pour les piles A et C, les nombres de transport de Li^+ , et pour la pile C, l'enthalpie libre normale de transfert (ΔG_t^0) de LiCl entre les milieux S_{I} et S_{II} par simple mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine ΔE_0 des droites :

$$\Delta E = \Delta E_0 + \rho \log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}}$$

$$\rho = -2t_c \times 0,058 \quad T = 293 \text{ K}$$

$$\Delta E_0 = -t_c \times 0,058 \log \gamma_t(\text{MX})_{S_{\text{I}} \rightarrow S_{\text{II}}} \text{ soit } \log \gamma_t = \frac{2 \Delta E_0}{\rho}$$

La pile B fait intervenir un électrolyte support KNO_3 1 M qui assure la quasi totalité du transport des charges à travers la jonction, et la différence de potentiel aux bornes de la pile s'identifie à la simple différence des potentiels de demi-piles

$$\Delta E = \pi_{\text{II}} - \pi_{\text{I}}, \quad E_j = 0.$$

Nous avons reporté dans le tableau I les résultats expérimentaux obtenus par les étudiants pour les piles A et C lorsque le transfert est relatif au milieu eau-méthanol à 43,2 % en masse de solvant organique.

Tableau I.

	Pile A	Pile B	Pile C
Pente moyenne mV/unité log	36	58	37
t_c moyen	0,31	—	0,32
t_c théorique	0,33	—	—
ΔG_t^0 cal.	—	—	950

Les nombres de transport obtenus pour les piles C diffèrent peu de ceux trouvés pour l'eau, ce qui confirme l'observation générale de la faible influence du solvant sur ces grandeurs et qui permet d'accéder à une valeur de t_c bien définie pour une pile intersolvant.

La relation 1 rend donc possible la détermination simple et rapide de $\log \gamma_t(\text{MX})$ (et ΔG_t^0) ce qui en constitue une application immédiate. En effet, si pour les molécules, les grandeurs de transfert sont

relativement aisées à déterminer par mesure de solubilité, il n'en est pas de même pour les sels.

La mesure de tension de vapeur au-dessus d'une solution électrolytique conduit à des résultats précis (3), mais est très longue à mettre en œuvre. La méthode que nous proposons aux étudiants, par le biais de cette étude de piles, présente l'avantage d'être très rapide et générale pour les halogénures de cations minéraux ou organiques.

Le principal reproche que l'on puisse adresser aux conditions d'obtention de la relation 1 est l'hypothèse selon laquelle le transfert de matière au niveau de la jonction s'effectue de manière réversible.

C'est pourquoi, après avoir bien insisté sur ce fait, nous montrons aux étudiants que le potentiel de jonction dans le cas le plus général peut toujours être calculé, *indépendamment du système de mesure utilisé*, à partir de la relation établie en thermodynamique des processus irréversibles (relation 2) :

$$E_j = -\frac{1}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\mu_i \quad 2$$

où t_i désigne le nombre de transport de l'espèce i de charge z_i et de potentiel chimique μ_i .

Le calcul direct de E_j n'est pas traité intégralement aux étudiants, car il nécessite un certain nombre d'hypothèses d'intégration dont certaines (particulièrement pour les transitions qui intéressent le solvant) dépassent le cadre de l'enseignement de thermodynamique en 1^{re} année de l'École. Nous indiquons seulement que la méthode usuelle revient à admettre la proportionnalité entre la vitesse v_i de chaque ion i dans le domaine intermédiaire et le gradient de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$ (lois linéaires de non équilibre).

Différents développements, portant sur le profil de diffusion du sel MX à l'interface S_I, S_{II} , ont été proposés et nous avons retenu celui de Henderson (4) tel qu'il a été adapté par Gaboriaud (5) pour inclure les changements de solvant et qui présente l'avantage d'être simple et général.

Dans le cas où la transition ne porte que sur les solutés (solvants identiques), l'intégration de la relation 2 conduit à :

$$E_j = -\frac{2,3 RT}{F} \frac{B_{II} - B_I}{A_{II} - A_I} \log \frac{A_{II}}{A_I} \quad 3$$

avec :

$$A = \sum_i |z_i| \lambda_i C_i, \quad B = \sum_i \frac{z_i}{|z_i|} \lambda_i C_i$$

L'application de cette relation aux différentes concentrations de LiCl utilisées dans la pile A, permet de retrouver les résultats expérimentaux

$$E_j = -\frac{2,3 RT}{F} \frac{\lambda_{Li^+} - \lambda_{Cl^-}}{\lambda_{Li^+} + \lambda_{Cl^-}} \log \frac{|Cl^-|_{II}}{|Cl^-|_I} \quad 4$$

Tableau II.

$\lambda_{Li^+} = 38,69$ (6)	$\lambda_{Cl^-} = 76,34$ (6)	$ Cl^- _I = 10^{-2}$ M				
$ Cl^- _{II}$	10^{-3} M	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$5 \cdot 10^{-3}$ M	10^{-2} M	$5 \cdot 10^{-2}$ M	10^{-1} M
E_j calc.	-19,2	-13,4	-5,8	0	13,4	19,2
E_j exp.	-20	-13	-5,4	0	13	20

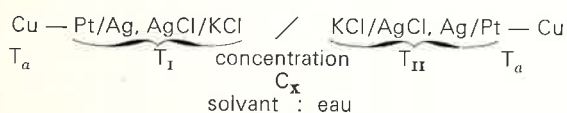
Dans le cas où le déséquilibre porte uniquement sur la nature des

C. Cas des piles non isothermes

La majorité des études électrochimiques proposées aux étudiants concernent des systèmes isothermes, afin de rester dans le cadre de la thermodynamique classique ou d'y revenir au moyen d'hypothèses de fonctionnement qui supposent la réversibilité.

Il nous a paru intéressant de sortir totalement de ces limites et de montrer aux étudiants que l'on pouvait parfaitement envisager des piles fonctionnant entre deux températures et même imaginer leur utilisation comme thermocouple de haute sensibilité.

La chaîne électrochimique proposée a fait l'objet d'un grand nombre d'études (7) et peut être schématisée par :



L'actualité chimique - Mai 1976

solvants, Gaboriaud montre que le potentiel de jonction peut s'exprimer sous la forme générale :

$$E_j = -2,3 \frac{RT}{F} \frac{1}{A_{II} - A_I} \left[H_{II} - H_I + \frac{A_{II} H_I - A_I H_{II}}{A_{II} - A_I} \log \frac{A_{II}}{A_I} \right] \quad 5$$

$$\text{avec } H = \sum_i \frac{z_i}{|z_i|} \lambda_i C_i \log \gamma_{i_{S_I \rightarrow S_{II}}} (i)$$

La pile C fait intervenir une transition qui porte simultanément sur le soluté et le solvant. Le potentiel de jonction est donc issu de ces deux phénomènes et peut se décomposer en E_{j1} dû à l'emploi de 2 solvants différents et E_{j2} dû à la différence de concentration en LiCl. Si l'on admet que les nombres de transport sont peu affectés par les solvants en présence, les relations précédentes se simplifient :

$$E_{j1} = \frac{2,3 RT}{F} [t_a \log \gamma_{i_{S_I \rightarrow S_{II}}} (Cl^-) + t_c \log \gamma_{i_{S_I \rightarrow S_{II}}} (Li^+)] \quad 6$$

$$E_{j2} = \frac{2,3 RT}{F} (t_c - t_a) \log \frac{|Cl^-|_{II}}{|Cl^-|_I} \quad 7$$

Les relations 6 et 7 permettent de donner une valeur approchée de la force électromotrice de la pile C qui s'identifie alors à la relation 1 :

$$\Delta E \approx -\frac{2,3 RT}{F} t_c \left[\log \gamma_{i_{S_I \rightarrow S_{II}}} (LiCl) + 2 \log \frac{|Cl^-|_{II}}{|Cl^-|_I} \right]$$

3. Applications

a. Pont salin

Ces relations présentent l'intérêt de conduire au calcul d'un potentiel de jonction, sans faire intervenir la nature du système électrochimique employé, entre des solutions (ou des phases) qui ne contiennent pas le même électrolyte. Ainsi le potentiel de jonction introduit par un pont salin, que l'on peut schématiser par :



peut être facilement calculé. Son expression montre qu'il ne peut avoir un fonctionnement satisfaisant $E_j \neq 0$ que si les 2 conditions suivantes sont remplies simultanément :

a) La concentration du sel $M_3 X_3$ à l'intérieur du pont salin doit être très supérieure à celles de $M_1 X_1$ et $M_2 X_2$.
b) Le sel $M_3 X_3$ doit être un sel à anion et cation équitransférant $\lambda_{M_3} = \lambda_{X_3}$ (par exemple KNO_3 , KCl).

L'utilisation assez générale des ponts salins en électrochimie est ressentie au niveau étudiant comme une solution universelle à tous les problèmes posés par le contact entre deux solutions. Nous insistons donc particulièrement sur les risques d'erreurs que comporte l'utilisation de systèmes qui n'auraient pas les caractéristiques précédentes.

b. Électrodes de référence

Nous faisons également remarquer aux étudiants que les électrodes de référence du type $Ag, AgCl/KCl$ sat., $Hg, Hg_2Cl_2/KCl$ sat., $Hg, Hg_2SO_4/K_2SO_4$ sat., etc..., font intervenir au niveau de la jonction, solution saturée-milieu réactionnel, une différence de potentiel qui change avec la nature de ce dernier (nature et concentration des sels, solvants...).

Les mesures effectuées par rapport à une électrode de référence de ce type cessent d'être comparables si elles le sont dans des milieux différents. Ce problème rejoint celui de la comparaison des grandeurs thermodynamiques mesurées dans des milieux non identiques.

1. Appareillage. Mode opératoire

L'appareillage utilisé est identique à celui employé pour les piles isothermes; seuls les deux compartiments sont portés à des températures différentes. Pour cela, la température du compartiment I est maintenue constante à l'aide du premier thermostat (environ 20 °C), la température du compartiment II est variable. Elle est tout d'abord fixée à 3 °C environ en ajoutant de la glace au thermostat et en utilisant exclusivement la pompe à circulation. Le réchauffement progressif (un degré toutes les minutes) jusqu'à 50 °C du compartiment II est assurée par la mise en circuit des résistances chauffantes dans le thermostat (l'utilisation d'un cryostat est actuellement envisagée pour cette opération).

L'étudiant mesure pour chaque température du compartiment II la force électromotrice de la pile et dresse un tableau contenant les valeurs de ΔE et de $\Delta T = T_{II} - T_I$.

2. Interprétation des résultats

De même que pour les piles isothermes, l'écriture du potentiel de chaque phase le long de la chaîne électrochimique met en évidence l'intervention de deux potentiels de demi-piles décrits par la relation de Nernst et un potentiel de jonction issu du gradient thermique dont l'expression ne peut être établie dans le cadre strict de la thermodynamique classique :

$$\Delta E_{\text{pile}} = \varphi_{\text{el,II}} - \varphi_{\text{el,I}} = \underbrace{(\varphi_{\text{el,II}} - \varphi_{\text{II}})}_{\pi_{\text{TII}}} + \underbrace{(\varphi_{\text{II}} - \varphi_{\text{I}})}_{E_j} - \underbrace{(\varphi_{\text{el,I}} - \varphi_{\text{I}})}_{\pi_{\text{TI}}}$$

$$\Delta E = \pi_{\text{TII}} - \pi_{\text{TI}} + E_j$$

La mesure de la force électromotrice aux bornes de la pile s'effectue au moyen de fils conducteurs en cuivre à la température ambiante T_a , ce qui introduit une différence de potentiel supplémentaire due aux contacts Cu — Pt — Ag portés à des températures différentes.

Nous avons vérifié que l'influence de cet effet restait faible (moins de 3%) par rapport à l'importance du phénomène global et qu'il pouvait être négligé en première approximation.

La différence $\Delta E_{\text{el}} = \pi_{\text{TII}} - \pi_{\text{TI}}$ peut être calculée directement en supposant que les entropies normales des différentes espèces mises en jeu dépendent peu de la température.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{el}} &= \pi_{\text{TII}} - \pi_{\text{TI}} \\ &= \frac{\Delta S^\circ}{F} (T_{\text{II}} - T_{\text{I}}) - \frac{2,3R}{F} (-T_{\text{I}} \log |\text{Cl}^-|_{\text{I}} + T_{\text{II}} \log |\text{Cl}^-|_{\text{II}}) \end{aligned}$$

où $\Delta S^\circ = S^\circ(\text{Cl}^-) + S^\circ(\text{Ag}^+) - S^\circ(e^-) - S^\circ(\text{AgCl})$.

L'utilisation d'une même concentration de sel de part et d'autre du gradient thermique permet de simplifier l'expression précédente en :

$$\Delta E_{\text{el}} = \frac{\Delta T}{F} [\Delta S^\circ - 2,3 R \log |\text{Cl}^-|]$$

L'existence d'un gradient de température imposé au système ne permet plus l'écriture simple d'un bilan de fonctionnement de la pile. De ce fait un calcul basé sur les relations issues de la thermodynamique classique ne peut être envisagé.

Le calcul de E_j doit donc s'appuyer sur les définitions de la thermodynamique des processus irréversibles. Le potentiel de jonction apparaît lors de la mise en contact des deux solutions conductrices à T_{I} et T_{II} et se trouve lié à la vitesse de diffusion des ions au niveau du contact, et à l'amplitude du gradient thermique imposé au système. Il est important de remarquer que le système est en déséquilibre permanent mais adopte un état stationnaire (état stationnaire de non équilibre) où les variables d'état sont parfaitement définies en tout point du système.

L'introduction d'une quantité de chaleur de transfert Q^* associée au flux de diffusion, d'une espèce i à travers une surface σ_m à la séparation des deux phases et l'hypothèse de l'existence d'un état stationnaire réalisé dans le domaine de transition, conduisent à une expression simple de E_j :

$$E_j = -\frac{1}{F} \int_{T_{\text{I}}}^{T_{\text{II}}} \frac{1}{T} \sum \frac{t_i}{z_i} Q_i^* dT \quad 8$$

L'application directe de cette relation au cas particulier de la chaîne étudiée permet d'obtenir (8) :

$$E_j = -\frac{1}{F} (t_{\text{K}^+} Q_{\text{K}^+}^* - t_{\text{Cl}^-} Q_{\text{Cl}^-}^*) \log \frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}}$$

Cette expression montre que E_j varie de manière logarithmique avec le rapport $\frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}}$. Cependant lorsque $\Delta T = T_{\text{II}} - T_{\text{I}}$ reste faible (moins de 50°) la valeur de $\log \frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}}$ est pratiquement une fonction linéaire de T :

$$\left(\log \frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}} \approx 3,36 \cdot 10^{-3} \Delta T \approx \frac{\Delta T}{T_0} \text{ avec } T_0 = 298,298 < T_{\text{I}}, T_{\text{II}} < 318 \right)$$

soit :

$$E_j = -\frac{t_{\text{K}^+} Q_{\text{K}^+}^* - t_{\text{Cl}^-} Q_{\text{Cl}^-}^*}{F} \frac{\Delta T}{T_0}$$

La force électromotrice des piles précédentes s'écrit alors :

$$\Delta E = \frac{1}{F} \left[\Delta S^\circ - \frac{t_{\text{K}^+} Q_{\text{K}^+}^* - t_{\text{Cl}^-} Q_{\text{Cl}^-}^*}{T_0} - R \log |\text{Cl}^-| \right] \Delta T$$

ou encore :

$$\Delta E = \left[\text{Cte} - \frac{2,3 R}{F} \log |\text{Cl}^-| \right] \Delta T \quad 9$$

La force électromotrice de cette pile varie linéairement avec la température imposée au compartiment II. Le système étudié s'apparente donc formellement à un thermocouple dont l'une des deux branches serait liquide.

Le but de la manipulation proposée aux étudiants est la vérification expérimentale de cette relation pour deux concentrations différentes en KCl (10^{-1} et 10^{-2} M) et la détermination des caractéristiques du thermocouple.

Les graphes $\Delta E = f(\Delta T)$ obtenus pour différentes valeurs de $|\text{Cl}^-|$ (figure 5), conduisent en général à d'excellentes droites.

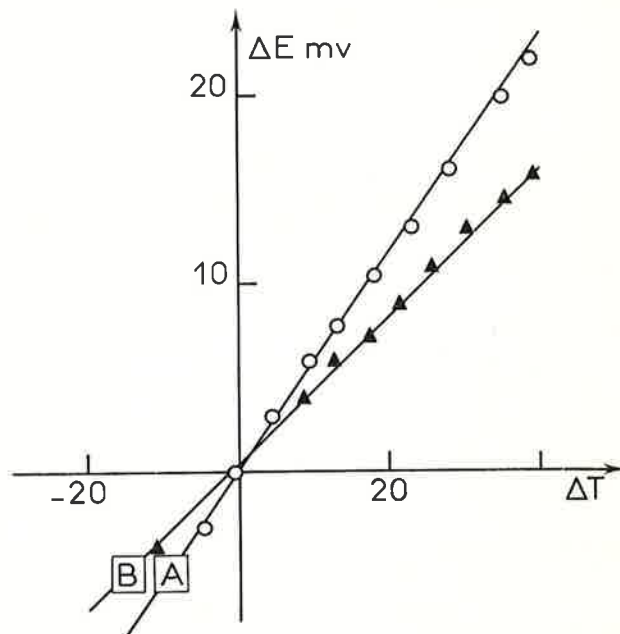


Figure 5.

Graph $\Delta E_{\text{mV}} = f(\Delta T)$ pour une pile isotherme et pour 2 concentrations en KCl, A = 10^{-2} M et B = 10^{-1} M. La température de référence a été fixée à 16 °C.

Les coefficients de température moyens $C_T = \frac{\Delta E}{\Delta T}$ obtenus par les étudiants pour $|\text{Cl}^-| = 10^{-1}$ M et $|\text{Cl}^-| = 10^{-2}$ M sont 400 $\mu\text{V/K}$ et 600 $\mu\text{V/K}$ et montrent que l'on trouve une variation de C_T de l'ordre de 200 $\mu\text{V/K}$ (valeur théorique 198 $\mu\text{V/K}$) lorsque la concentration en Cl^- est divisée par 10. Des valeurs légèrement supérieures à $\frac{2,3 R}{F}$

ont été obtenues et peuvent être attribuées aux termes d'activité dont on n'a pas tenu compte dans les calculs. Des concentrations inférieures à $\text{Cl}^- = 10^{-3}$ M ne peuvent être cependant employées, la conductibilité des solutions devenant trop faible.

L'utilisation d'intervalles de température $T_{\text{I}}, T_{\text{II}}$ nettement supérieurs à ceux usuellement utilisés (5 à 10°) permet une simplification des techniques expérimentales mettant ces manipulations à la portée des étudiants. Des forces électromotrices plus importantes peuvent être atteintes avec d'autres systèmes : 2 mV par degré avec le système ferrocyanure-ferricyanure (9).

La comparaison des coefficients de température obtenus pour ces piles et ceux donnés pour les meilleurs thermocouples commerciaux montre que les piles non isothermes peuvent être utilisées comme un moyen de mesure thermométrique très supérieur en sensibilité (plus de 10 fois) aux thermocouples métalliques. Cette application, non encore mise au point industriellement à notre connaissance, s'intègre parfaitement au type de formation que nous tentons de donner aux étudiants.

Conclusion

L'étude des trois piles isothermes et des deux piles non isothermes fait l'objet d'une manipulation d'une journée ce qui permet une importante discussion théorique avec les étudiants, la partie expérimentale étant réalisée assez rapidement (3 h).

L'intérêt de cette série d'études réside dans le fait qu'elle permet à l'étudiant de prendre conscience d'un certain nombre de problèmes, tant pratiques, que théoriques dans la réalisation d'une chaîne électrochimique.

La mise en évidence de potentiels de jonction de l'ordre de plusieurs dizaines de millivolts lui montre que ceux-ci ne peuvent être négligés et qu'ils interviennent parfois pour près de la moitié de l'amplitude du phénomène observé.

L'impossibilité d'utiliser les équations de la thermodynamique classique dans la résolution mathématique des systèmes proposés, contrairement à son habitude, constitue à notre avis une étape impor-

tante dans la formation de l'étudiant en thermodynamique chimique. Il découvre, en effet, à travers les exemples que nous lui donnons, que quantité de systèmes chimiques (piles de déséquilibre, transport à travers les membranes, systèmes chimiques oscillants...) et la quasi totalité des phénomènes biologiques ne peuvent se décrire par les relations de la thermodynamique classique qui reste avant tout attachée à l'état d'équilibre. Le développement que prend actuellement la thermodynamique des processus irréversibles comme moyen d'investigation surtout en biologie, nous a semblé suffisamment important pour qu'elle soit abordée d'une manière pratique et simple au niveau d'un enseignement de travaux pratiques.

Nous remercions M. Gaboriaud, Chargé du cours de thermodynamique chimique à l'E.N.S.C.P., pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à la réalisation de cette manipulation.

Bibliographie

- (1) R. G. Bates, Determination of pH, éd. Wiley, 1973, New York.
- (2) I. Prigogine, Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Desoer, Liège, 1947.
- (3) C. Treiner, J. F. Bocquet et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 1973, **3**, 472.
- (4) P. Henderson, *Z. Phys. Chem.*, 1907, **59**, 118 et 1908, **63**, 325.

- (5) R. Gaboriaud, *J. Chim. Phys.*, 1975, **3**, 347.
- (6) B. E. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier, 1952, London.
- (7) J. Chanu, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 390.
- (8) R. Gaboriaud et P. Letellier, *J. Chim. Phys.*, 1975, **3**, 357.
- (9) G. Milazzo, M. Sotto et C. Devillez, *Z. Phys. Chem.*, 1967, **54**, 1 et 1968, **62**, 47.