

Electrochimie des solutions

Thermodynamique du transfert d'électron:
électrodes conductrices

Introduction

⇒ Pour comprendre la thermodynamique du transfert d'électron à l'interface électrode/solution, il faut:

⇒ Définir les conditions d'équilibre électrochimique

⇒ Etablir l'équation de Nernst qui régit l'équilibre électrode/espèce(s) électro-active(s)

⇒ Définir et savoir comment mesurer le potentiel standard d'un couple redox

⇒ Appréhender la notion de potentiel formel d'un couple redox

⇒ Décrire une électrode de référence

⇒ Décrire le potentiel de jonction liquide

⇒ Dans les équations de Nernst qui suivent, les coefficients stœchiométriques en puissance sont en valeur absolue (strictement positifs).

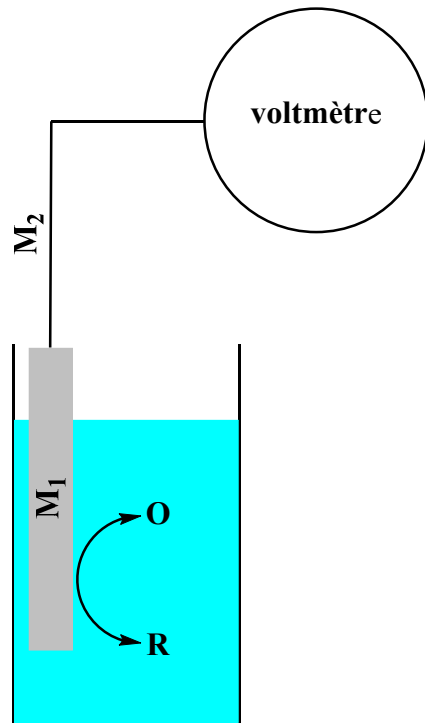
⇒ Lorsque l'on mesure le potentiel de Nernst à l'aide d'une électrode de référence, le courant qui circule entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence est tellement faible, dû à la présence d'un voltmètre (grande résistance interne) dans le circuit, que la composition de la solution électrochimique reste inchangée.

Equilibre électrochimique

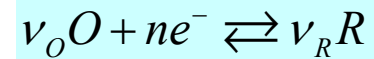
Equation de Nernst

Condition d'équilibre électrochimique

⇒ Considérons le système suivant:



⇒ L'équation générique à étudier est la suivante:



⇒ La condition d'équilibre électrochimique, constitue l'équilibrage des énergies de Fermi des électrons de l'électrode et du couple O/R en contact avec cette électrode.

⇒ La différence de potentiel de Galvani encore appelée tension de Galvani à l'électrode $\Delta\Phi_E$ s'écrit:

$$\Delta\Phi_E = (\Phi^{M_1} - \Phi_{GC}^S) = \left(\frac{E_F^{M_1} - E_F^{O/R}}{-e} \right) - \left(\frac{E_{F,0}^{M_1} - E_{F,0}^{O/R}}{-e} \right)$$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

↪ La condition d'équilibre électrochimique s'écrit:

$$E_F^{M_1} = E_F^{O/R} \Rightarrow (\Delta\Phi_E)_{eq} = (\Phi^{M_1} - \Phi_{GC}^S)_{eq} = \left(\frac{E_{F,0}^{O/R} - E_{F,0}^{M_1}}{-e} \right)$$

↪ Comme:

$$E_{F,0}^{M_1} = \frac{\mu_e^{M_1}}{N_A} \quad \text{et} \quad E_{F,0}^{O/R} = \frac{I}{N_A n} (\nu_R \mu_R - |\nu_O| \mu_O)$$

↪ Alors:

$$(\Delta\Phi_E)_{eq} = -\frac{I}{N_A n e} (\nu_R \mu_R - |\nu_O| \mu_O - n \mu_e) = \frac{-\Delta_r G}{nF}$$

↪ Une autre approche, basée sur l'enthalpie libre électrochimique de réaction conduit au même résultat en considérant que: $\Delta_r \tilde{G} = 0$ (voir exercices).

Etablissement de l'équation de Nernst

⇒ L'équation de Nernst s'établit à partir de la condition d'équilibre électrochimique en exprimant $\Delta_r G$:

$$\nu_O O + n e^- \rightleftharpoons \nu_R R \quad \Rightarrow \quad (\Delta\Phi_E)_{eq} = \frac{-\Delta_r G}{nF} = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i}{nF}$$

⇒ L'équilibre se passe en solution et donc l'électron ce qui se trouve dans la phase métallique n'intervient pas dans l'expression de $\Delta_r G$.

⇒ Le potentiel chimique d'une espèce i en solution, comme c'est le cas pour le couple O/R, est: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

⇒ D'où:

$$(\Delta\Phi_E)_{eq} = \frac{-\left(\sum_i \nu_i \mu_i^0 + \sum_i \nu_i RT \ln a_i\right)}{nF} = \frac{-\Delta_r G^0}{nF} - RT \ln \left(\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right)$$

⇒ En remplaçant $(\Delta\Phi_E)_{eq}$ par $-\Delta_r G/nF$, on retrouve une équation analogue à celle de Guldberg et Waage.

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ Par analogie avec $(\Delta\Phi_E)_{eq}$, on peut écrire:

$$\Delta\Phi^0 = \frac{-\Delta_r G^0}{nF} \Rightarrow (\Delta\Phi_E)_{eq} = \Delta\Phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right)$$

⇒ En introduisant le quotient réactionnel $Q_{(T)}$ de la réaction électrochimique:

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

⇒ Grâce à la définition du potentiel standard $E_{O/R}^0$ d'un couple O/R (voir, ci-après) et du potentiel absolu E de l'électrode, on peut montrer que la relation devient (voir exercices):

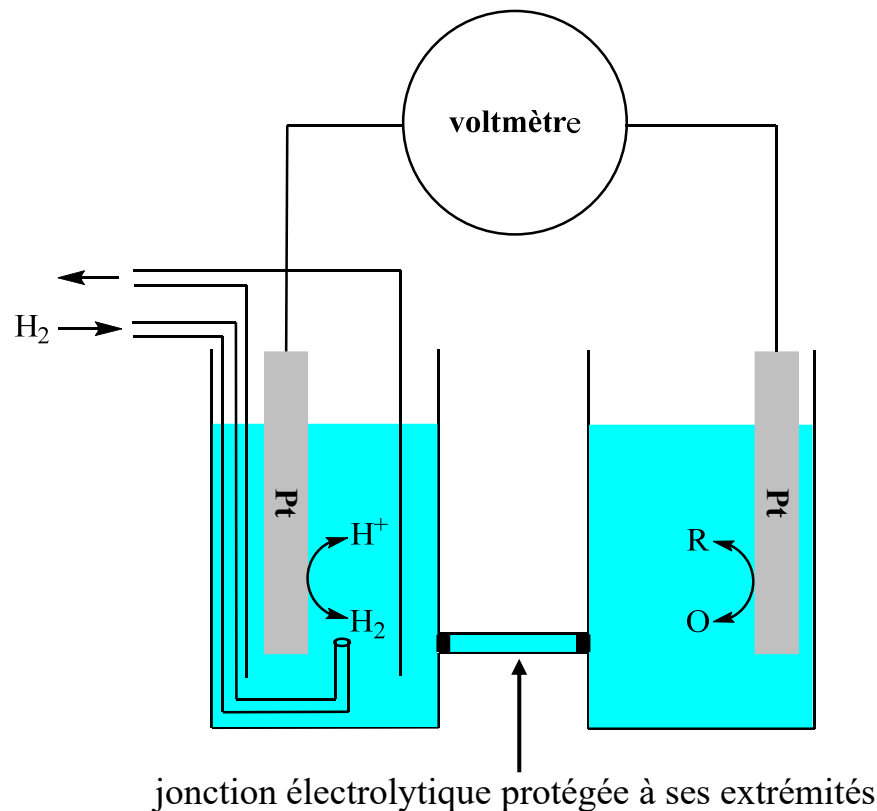
$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{(T)}$$

Potentiel standard et formel

Potentiel standard

Définition du potentiel standard

⇒ Pour définir le potentiel standard et pouvoir l'introduire dans l'équation de Nernst, il faut savoir comment on obtient ce potentiel et quelle est sa signification. Le potentiel standard est établi en construisant la cellule galvanique suivante:



⇒ La cellule galvanique est notée de gauche (compartiment 1) à droite (compartiment 2) par convention.

⇒ Les fils de connexion sont en cuivre et notés Cu₁ et Cu₂ pour les compartiments gauche et droite.

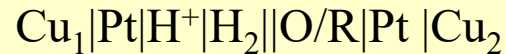
⇒ Les deux électrodes sont en platine.

⇒ Un interface entre deux phases α et β est noté: $\alpha|\beta$.

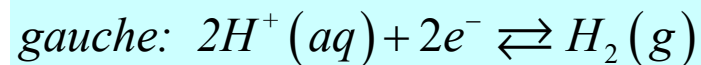
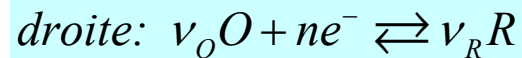
⇒ Une jonction liquide entre deux phases α et β est noté: $\alpha||\beta$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ La cellule est donc notée:



⇒ Le compartiment de droite contient le couple O/R en solution et le compartiment de gauche est constitué du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$ à $\text{pH} = 0$ avec H_2 à 1 Bar. La cellule galvanique est mesurée à 298,15 K.



⇒ La tension de la pile U est la différence de potentiel qui s'établit entre le compartiment de droite et celui de gauche par convention:

$$U = (\Phi^{\text{Cu}_2} - \Phi^{\text{Cu}_1}) = (\Delta\Phi_{E_{\text{droite}}})_{eq} - (\Delta\Phi_{E_{\text{gauche}}})_{eq} + \Delta\Phi^{S_1/S_2}$$

⇒ Dans cette expression $\Delta\Phi^{S_1/S_2}$ représente le potentiel de jonction liquide entre les deux compartiments 1 et 2.

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ Comme $\Delta\Phi^{S_1/S_2}$ est très petit (voir ci-après), on peut alors écrire:

$$U = \left(\Delta\Phi_{E_{droite}} \right)_{eq} - \left(\Delta\Phi_{E_{gauche}} \right)_{eq}$$

⇒ Ecrivons maintenant les expressions des tensions de Galvani des deux compartiments à l'équilibre:

$$\begin{aligned} \left(\Delta\Phi_{E_{droite}} \right)_{eq} &= \Delta\Phi_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{v_R}}{(a_O)^{|v_O|}} \right) \\ \left(\Delta\Phi_{E_{gauche}} \right)_{eq} &= \Delta\Phi_{H^+/H_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} / P^0}{(a_{H^+})^2} \right) \end{aligned}$$

⇒ Pour rappel, la pression de H_2 est de 1 Bar et le gaz est considéré comme parfait.

⇒ le pH de la solution est $pH = 0$ ce qui implique que l'activité $H^+(aq)$ vaut 1 car la solution est considérée comme idéale.

⇒ L'électrode gauche est appelée électrode standard à hydrogène ESH.

$$\left(\Delta\Phi_{E_{gauche}} \right)_{eq} = \Delta\Phi_{H^+/H_2}^0$$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ Comme les deux électrodes sont toutes les deux connectées à un fil de cuivre, on aura:

$$U = \left(\Delta\Phi_{E_{droite}} \right)_{eq} - \left(\Delta\Phi_{E_{gauche}} \right)_{eq} = \left(E_{droite} \right)_{eq} - \left(E_{gauche} \right)_{eq} = \left(E_{droite} \right)_{eq} - E_{ESH}$$

⇒ Ecrivons la tension de la cellule galvanique à l'équilibre électrochimique:

$$\left(E_{droite} \right)_{eq} - E_{ESH} = \Delta\Phi_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{v_R}}{(a_O)^{|v_O|}} \right) - \Delta\Phi_{H^+/H_2}^0 \Rightarrow E_{O/R}^0 (vs ESH) = \Delta\Phi_{O/R}^0 - \Delta\Phi_{H^+/H_2}^0$$

$$\left(E_{droite} \right)_{eq} - E_{ESH} = E_{O/R}^0 (vs ESH) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{v_R}}{(a_O)^{|v_O|}} \right)$$

⇒ Par convention, on considère que $E_{ESH} = 0$, ce qui entraîne:

$$\left(E_{droite} \right)_{eq} - E_{ESH} = \left(E_{droite} \right)_{eq} = E_{O/R}^0 (vs ESH) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{v_R}}{(a_O)^{|v_O|}} \right)$$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ L'équation de Nernst pour un couple O/R en contact avec une électrode est:

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 \text{ (vs ESH)} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{v_R}}{(a_O)^{|v_O|}} \right)$$

⇒ Pour l'ESH, on peut donc écrire:

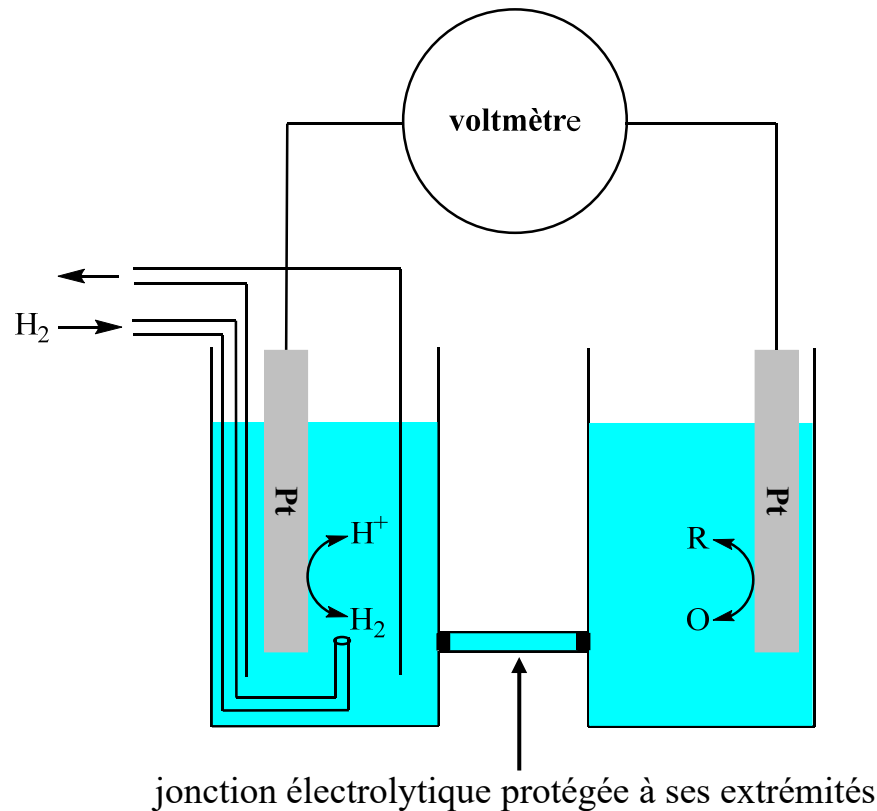
$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2}^0 \text{ (vs ESH)} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} / P^0}{(a_{H^+})^2} \right) = E_{H^+/H_2}^0 \text{ (vs ESH)} = 0$$

⇒ Le potentiel standard du couple H^+/H_2 vaut 0 V à 298,15 K.

⇒ Lorsque l'on exprimera la valeur du potentiel standard, il faudra préciser avec quelle électrode de référence il a été mesuré (voir ci-après). Si il n'y a pas de précision alors, il s'agira de l'ESH et l'on écrira l'équation de Nernst comme:

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{v_R}}{(a_O)^{|v_O|}} \right)$$

Mesure du potentiel standard



⇒ En considérant la cellule galvanique ci-contre on définit:

▶ Le compartiment de référence qui contient l'ESH ($pH = 0$).

▶ Le compartiment de mesure qui contient l'électrode de mesure (électrode de travail) en métal inerte.

⇒ Une électrode de référence est une électrode idéalement non polarisable: son potentiel ne varie pas lorsqu'un courant la traverse.

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ Dans le compartiment de mesure, on dissout le couple O/R en concentrations identiques ainsi qu'un électrolyte support pour suppléer le transport par migration.

⇒ A l'électrode de travail, on peut écrire:

$$E_{\text{mesuré}} = E_{eq} = E_{O/R}^0 (vs \ ESH) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{\nu_R}}{(a_O)^{|\nu_O|}} \right)$$

⇒ Pour se situer dans le cas des solutions idéales, on se place dans des conditions extrêmement diluées et par conséquent les activités des espèces O et R sont égales à leurs concentrations:

$$E_{\text{mesuré}} = E_{O/R}^0 (vs \ ESH) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_R)^{\nu_R}}{(C_O)^{|\nu_O|}} (C^0)^{(|\nu_O| - \nu_R)} \right)$$

⇒ Les concentrations étant identiques on obtient:

$$E_{\text{mesuré}} = E_{O/R}^0 (vs \ ESH)$$

Potentiel formel

Solutions non idéales

⇒ Dans le cas des solutions non idéales, on ne peut pas assimiler les activités de O et R à leurs concentrations.

⇒ On doit exprimer la loi de Nernst en faisant apparaître les coefficients d'activité γ : $a_i = \gamma_i C_i$.

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{\nu_R}}{(a_O)^{|\nu_O|}} \right) = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\gamma_R)^{\nu_R} (C_R)^{\nu_R}}{(\gamma_O)^{|\nu_O|} (C_O)^{|\nu_O|}} (C^\theta)^{(|\nu_O| - \nu_R)} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\gamma_R)^{\nu_R}}{(\gamma_O)^{|\nu_O|}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_R)^{\nu_R}}{(C_O)^{|\nu_O|}} (C^\theta)^{(|\nu_O| - \nu_R)} \right)$$

⇒ Les coefficients d'activité γ sont difficiles à obtenir dans le cas des molécules neutres et sont assez facilement accessibles dans le cas des ions grâce à des modèles comme ce lui de Debye-Hückel par exemple.

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ On définit le potentiel formel comme:

$$E_{O/R}^{0'} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\gamma_R)^{\nu_R}}{(\gamma_O)^{|\nu_O|}} \right) \rightarrow E_{O/R}^{0'} = E_{O/R}^0 \text{ si : } \frac{(\gamma_R)^{\nu_R}}{(\gamma_O)^{|\nu_O|}} \rightarrow 1$$

↪ Il s'agit en réalité du potentiel que l'on mesure dans des conditions réelles (O et R assez concentrés) et souvent avec une électrode de référence différente de l'ESH.

⇒ L'équation de Nernst s'écrit donc:

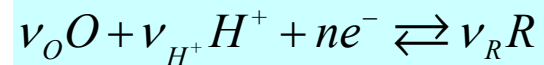
$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_R)^{\nu_R}}{(C_O)^{|\nu_O|}} (C^0)^{(|\nu_O| - \nu_R)} \right) = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_O)^{|\nu_O|}}{(C_R)^{\nu_R}} (C^0)^{(\nu_R - |\nu_O|)} \right)$$

ou

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{(C_O)^{|\nu_O|}}{(C_R)^{\nu_R}} (C^0)^{(\nu_R - |\nu_O|)} \right) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Potentiel formel en fonction de la nature de la solution électrochimique

► Réaction redox avec échange de protons



$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{\nu_R}}{(a_O)^{|\nu_O|} (a_{H^+})^{|\nu_{H^+}|}} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\gamma_R)^{\nu_R} (C_R)^{\nu_R}}{(\gamma_O)^{|\nu_O|} (C_O)^{|\nu_O|} (\gamma_{H^+})^{|\nu_{H^+}|} (C_{H^+})^{|\nu_{H^+}|}} (C^0)^{(|\nu_O| + |\nu_{H^+}| - \nu_R)} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} + \frac{|\nu_{H^+}| RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{H^+}}{C^0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_R)^{\nu_R}}{(C_O)^{|\nu_O|}} (C^0)^{(|\nu_O| - \nu_R)} \right)$$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} - \frac{2,3|v_{H^+}|RT}{nF} pH - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_R)^{v_R}}{(C_O)^{|v_O|}} (C^0)^{(|v_O| - v_R)} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} - \frac{2,3|v_{H^+}|RT}{nF} pH + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_O)^{|v_O|}}{(C_R)^{v_R}} (C^0)^{(v_R - |v_O|)} \right)$$

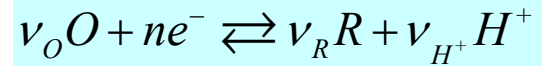
$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} - \frac{|v_{H^+}|}{n} 0,059 pH + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{(C_O)^{|v_O|}}{(C_R)^{v_R}} (C^0)^{(v_R - |v_O|)} \right) \text{ à } 25^\circ C$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0''} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{(C_O)^{|v_O|}}{(C_R)^{v_R}} (C^0)^{(v_R - |v_O|)} \right) \text{ à } 25^\circ C$$

➡ Dans ce cas, on définit un potentiel standard apparent comme:

$$E_{O/R}^{0''} = E_{O/R}^{0'} - \frac{|v_{H^+}|}{n} 0,059 pH \text{ à } 25^\circ C$$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices



$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_R)^{\nu_R} (a_{H^+})^{\nu_{H^+}}}{(a_O)^{|\nu_O|}} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(\gamma_R)^{\nu_R} (C_R)^{\nu_R} (\gamma_{H^+})^{\nu_{H^+}} (C_{H^+})^{\nu_{H^+}}}{(\gamma_O)^{|\nu_O|} (C_O)^{|\nu_O|}} (C^0)^{(|\nu_O| - \nu_R - \nu_{H^+})} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} - \frac{\nu_{H^+} RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{H^+}}{C^0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_R)^{\nu_R}}{(C_O)^{|\nu_O|}} (C^0)^{(|\nu_O| - \nu_R)} \right)$$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} + \frac{2,3\nu_{H^+}RT}{nF} pH - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_R)^{\nu_R}}{(C_O)^{|\nu_O|}} (C^\theta)^{(|\nu_O| - \nu_R)} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} + \frac{2,3\nu_{H^+}RT}{nF} pH + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(C_O)^{|\nu_O|}}{(C_R)^{\nu_R}} (C^\theta)^{(\nu_R - |\nu_O|)} \right)$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} + \frac{\nu_{H^+}}{n} 0,059 pH + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{(C_O)^{|\nu_O|}}{(C_R)^{\nu_R}} (C^\theta)^{(\nu_R - |\nu_O|)} \right) \text{ à } 25^\circ C$$

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0''} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{(C_O)^{|\nu_O|}}{(C_R)^{\nu_R}} (C^\theta)^{(\nu_R - |\nu_O|)} \right) \text{ à } 25^\circ C$$

➡ Dans ce cas, on définit un potentiel standard apparent comme:

$$E_{O/R}^{0''} = E_{O/R}^{0'} + \frac{\nu_{H^+}}{n} 0,059 pH \text{ à } 25^\circ C$$

► Réaction redox avec réaction chimique associée

⇒ Si une réaction chimique affecte O ou R voire les deux, alors la concentration de O et celle de R à reporter dans l'équation de Nernst seront à écrire en fonction des constantes d'équilibre des équations chimiques qui affectent O et R.

⇒ Des exemples précis montrant l'influence du pH, de réactions de précipitation, de complexation... sur une réaction redox seront étudiées dans des cas précis comme lors de la construction du diagramme de Pourbaix ($E_{eq} = f(\text{pH})$) d'une espèce redox en solution.

► Influence de la température de la solution

⇒ L'influence de la température intervient principalement sur le facteur RT/nF .

⇒ En second lieu, l'influence de la température intervient le potentiel standard à travers l'enthalpie libre de réaction standard telle que:

$$E_{O/R}^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} = \frac{-\Delta_r H^0 + T\Delta_r S^0}{nF} \Rightarrow \frac{\partial E_{O/R}^0}{\partial T} = \frac{\Delta_r S^0}{nF}$$

⇒ Si $\Delta_r S^0$ ne varie pas significativement dans l'intervalle de températures considéré alors ne prévaut que le facteur RT/nF soit une variation linéaire de E_{eq} en fonction de T.

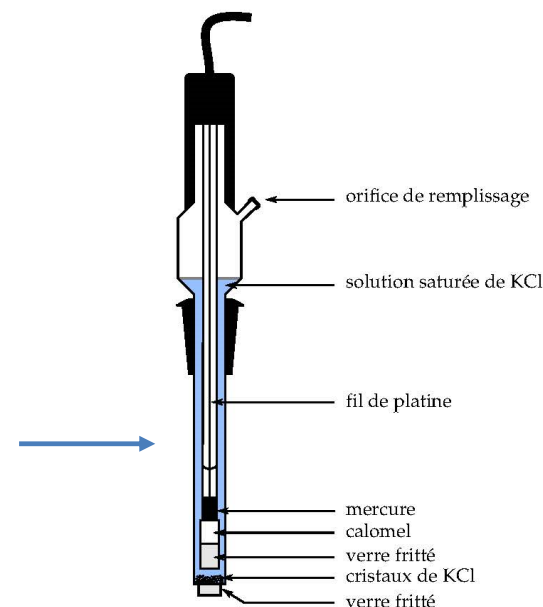
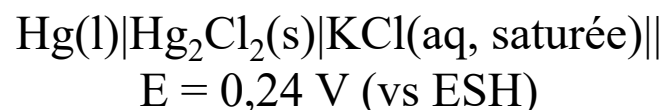
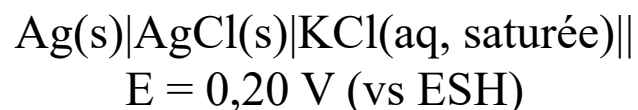
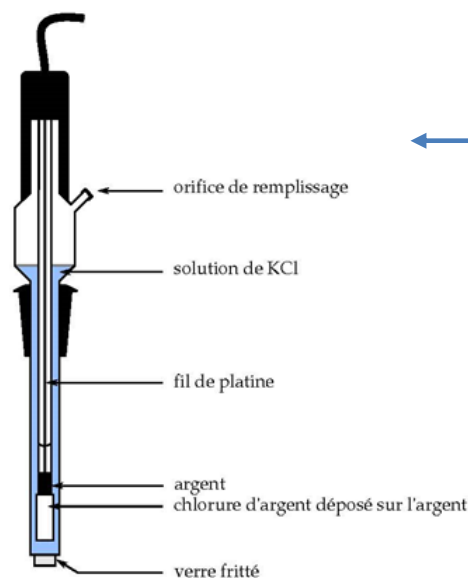
Electrodes de références

Electrodes de références

⇒ Il n'est pas facile de mettre en œuvre une ESH. D'autres électrodes de référence ont été développées pour pallier ce problème.

⇒ Pour toute électrode de référence, son potentiel est fixe, définit par la loi de Nernst où les quantités O et R à l'électrode ne varient pas lorsque un courant la traverse.

► Electrodes de référence aqueuses:



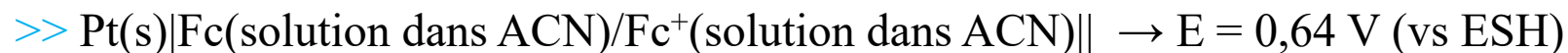
► Electrodes de référence organiques:

⇒ Lorsque le solvant de la solution est organique, il est possible de construire des électrodes de référence comme celle décrites précédemment en utilisant le même solvant que celui de la solution électrochimique.

⇒ On peut avoir par exemple:



⇒ On peut aussi placer un fil de platine trempant dans une solution composée du solvant désiré et d'un couple redox dissout. On peut utiliser le couple ferricinium / ferrocène (Fc^+/Fc):



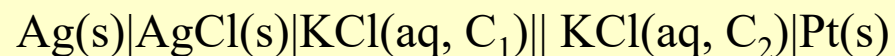
Potentiel de jonction liquide

⇒ La notion de potentiel de jonction liquide apparaît dès que deux solutions sont en contact à travers une membrane ou un disque de verre fritté.

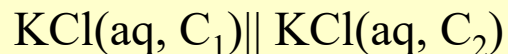
⇒ C'est le cas d'une électrode de référence qui est séparée du compartiment de mesure.

⇒ Considérons le cas où le compartiment de référence est rempli avec une solution de KCl à la concentration C_1 et que l'électrolyte support du compartiment de mesure est du KCl à la concentration C_2 . Les deux compartiments sont séparés par un disque de verre fritté.

⇒ Pour une électrode de référence Ag(s)/AgCl(s), l'interface, sans espèce redox dans le compartiment 2 s'écrit donc:



⇒ L'interface à considérer dans notre cas est:



⇒ Un champ électrique s'établit car il y a un déséquilibre des charges de part et d'autre de l'interface car les mobilités des ions K^+ et Cl^- sont différentes. Cet interface n'est en équilibre électrochimique qu'en présence d'un champ électrique.

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ Pour prendre en compte les mobilités de K^+ et de Cl^- , on doit définir le nombre de transport t de ces deux espèces.

⇒ Le nombre de transport est la fraction de courant de migration porté par le cation et l'anion d'un électrolyte sous l'influence d'un champ électrique.

⇒ t est défini comme le rapport de la conductivité σ_i d'un ion i sur la conductivité totale σ de tous les ions présent en solution. σ_i s'exprime en fonction de la valence z_i de l'ion, de son coefficient de diffusion D_i et de sa concentration C_i comme:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad \text{avec} \quad \sigma_i = \frac{z_i^2 F^2 D_i C_i}{RT}$$

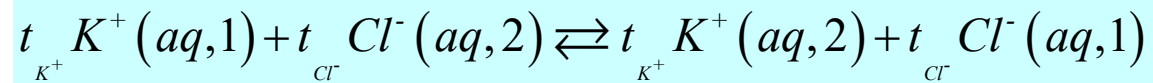
⇒ Pour un électrolyte $i:j$, on aura $t_i + t_j = 1$.

⇒ On pourra dès lors accéder très facilement aux valeurs t_i et t_j à l'aide d'un système à deux équations en utilisant les valeurs de coefficient de diffusion D_i et D_j trouvés dans la littérature:

$$t_i + t_j = 1 \quad \text{et} \quad \frac{t_i}{t_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} = \frac{z_i^2 D_i C_i}{z_j^2 D_j C_j}$$

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ l'équilibre thermodynamique électrochimique qui représente le mouvement des charges à travers l'interface solution 1 || solution 2 s'écrit en fonction des nombres de transport de K^+ et Cl^- :



↪ A l'équilibre thermodynamique électrochimique on peut écrire:

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

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

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

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

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

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

➡ Sachant que KCl est dilué, on peut écrire:

$$a_{K^+}(1) = a_{Cl^-}(1) = C_1 \text{ et } a_{K^+}(2) = a_{Cl^-}(2) = C_2$$

➡ Comme la somme des nombre de transport est égale à un, on obtient:

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

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

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

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

⇒ Le potentiel $E_{\text{mesuré}}$ à l'électrode de travail (WE) par rapport à l'électrode de référence (RE) est:

$$E_{\text{mesuré}} = E_{eq} + \Delta\Phi^{S_1/S_2}$$

⇒ Le potentiel de jonction liquide est souvent négligeable.

Références bibliographiques

Thermodynamique du transfert d'électron: électrodes conductrices

- ➡ **1.** F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD
- ➡ **2.** H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Editions PPUR.