

Électrochimie des solutions

Cours N°2

14.09.2025

Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

paradis.naderasli@epfl.ch

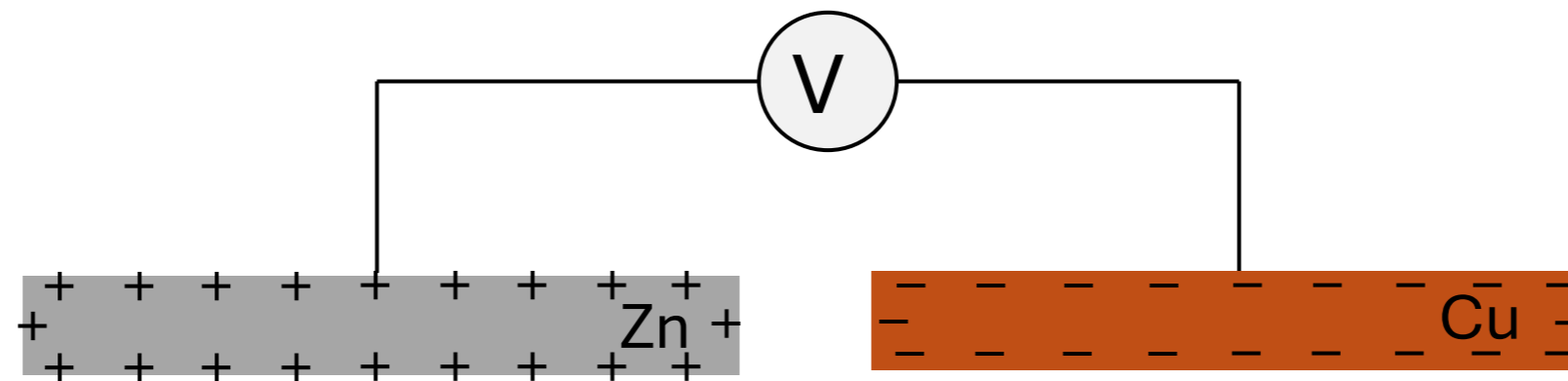
li.jiajun@epfl.ch

Cours précédent...

- Un voltmètre ne mesure pas vraiment une tension, mais un courant.

$$V = RI \quad \text{Loi d'Ohm}$$

- Si la tension est nulle, c'est donc qu'il n'y a pas de courant...
- ... mais s'il n'y a pas de courant, c'est bien que la tension est nulle.



Potentiel chimique

Energie interne

$$U = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} + E_{\text{int}} + E_{\text{masse}}$$

Potentiel chimique

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}}$$

Variables extensives

Thermodynamique
Romantisme



Rationalisme
“Je pense, donc je suis”



$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Travail physique Chaleur Composition

Transformée de Legendre

Energie interne $U = U(V, S, n_i)$

Enthalpie $H = U + pV = H(p, S, n_i)$

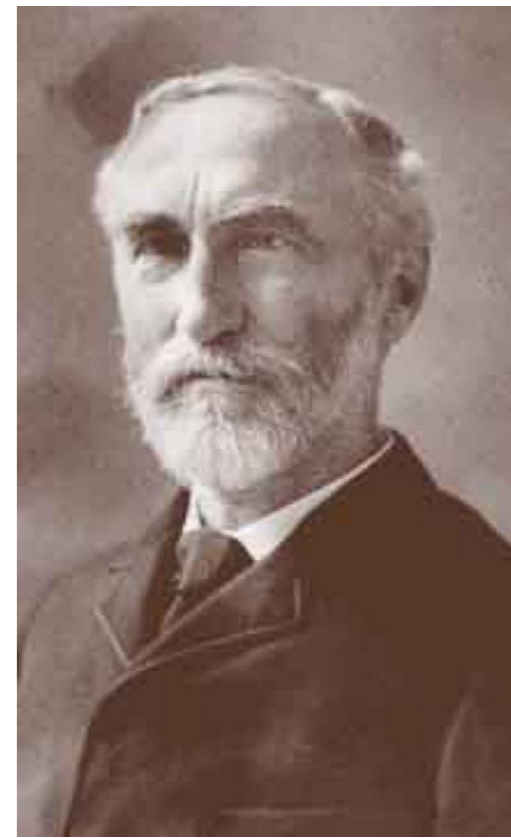
$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} \quad dH = Vdp + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Energie de Gibbs $G = H - TS = G(p, T, n_i)$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i}$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$



Potentiel Chimique



$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i$$

Variables physiques intensives

Travail pour transférer une espèce vers une phase à pression et température constantes

Pour un corps pur :

Potentiel chimique = énergie de Gibbs molaire

$$\mu = G_m$$

Potentiel chimique en phase gazeuse

Pour un gaz pur $d\mu = dG_m$

Potentiel chimique d'un gaz parfait

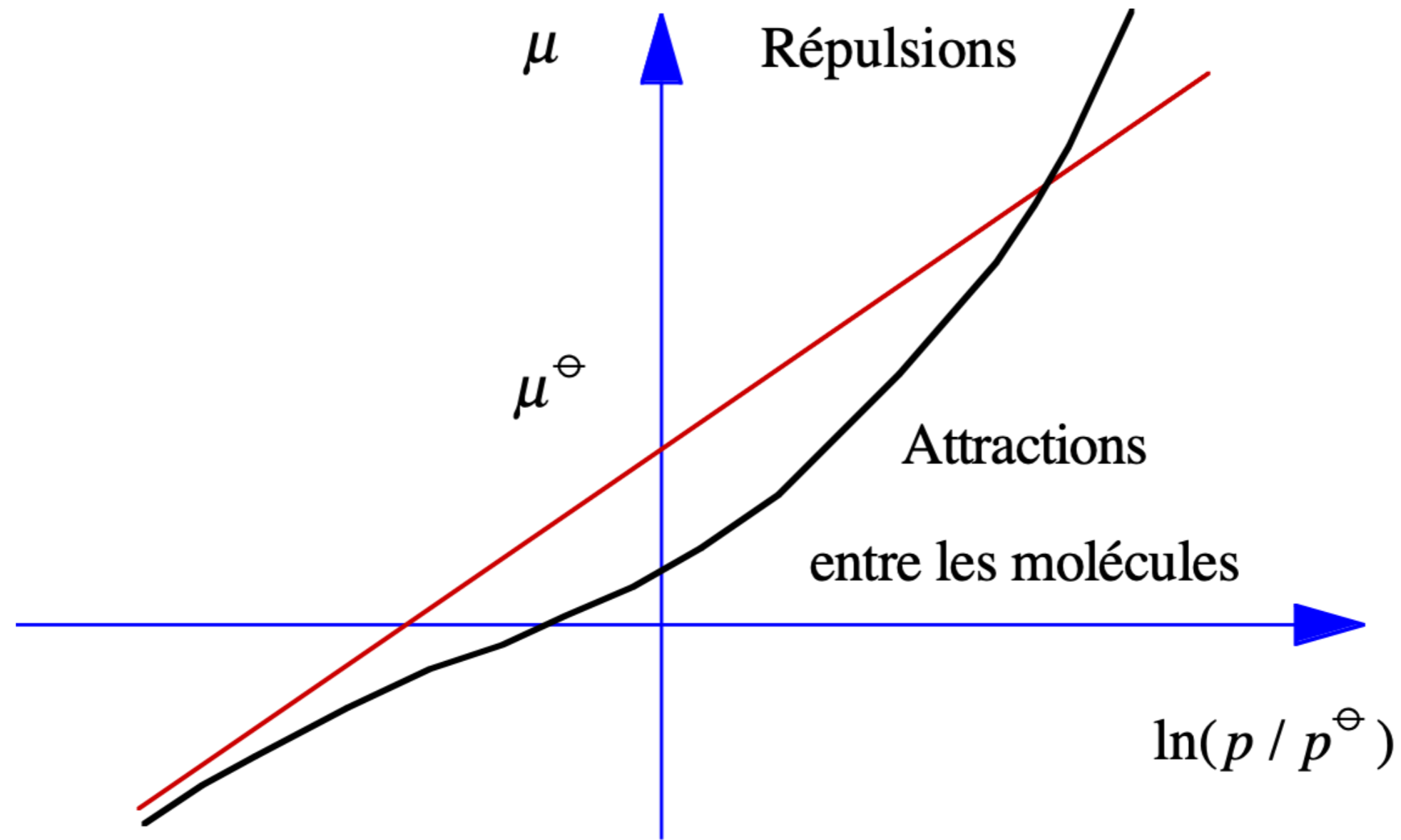
Etat standard = Gaz parfait à la pression standard

$$\mu(T, p) - \mu^\ominus(T) = \int_{p^\ominus}^p V_m dp = \int_{p^\ominus}^p \frac{RT}{p} dp$$

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

Pression standard = 1 bar = 100'000 Pa

Gaz réel



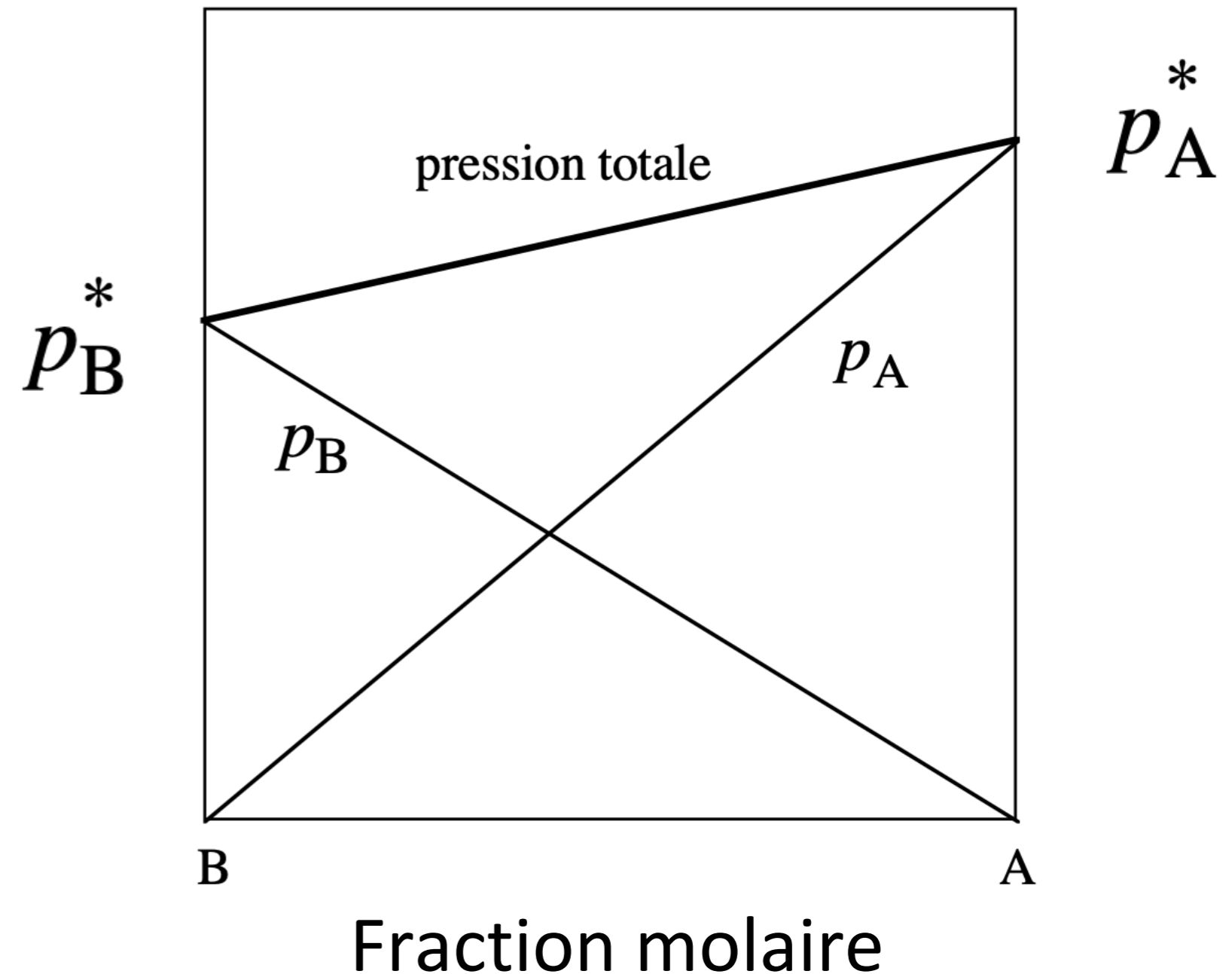
$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) + RT \ln \varphi = \mu^\ominus(T) + RT \ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right)$$

Solution idéale

Interactions
A–A, A–B, B–B
similaires

Benzène -
Toluène

Loi de Raoult $p_i = x_i p_i^*$

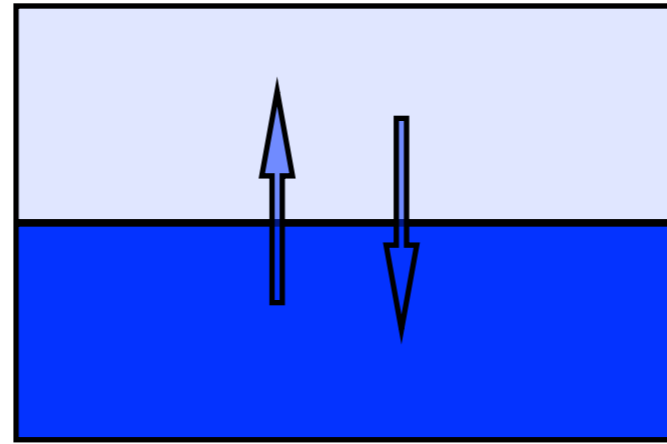


p^* = Pression de vapeur saturante quasi-indépendante de la pression totale

Exemple: La pression de vapeur saturante de l'eau est indépendante de la présence d'autres molécules insolubles dans la phase aqueuse, e.g. azote.

Solution idéale

Equilibre gaz|liquide



$$\mu_i^V(T, p) = \mu_i^L(T, p)$$

Les deux phases
sont des corps purs.

Corps pur

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p_i^*}{p^\ominus} \right)$$

Mélange

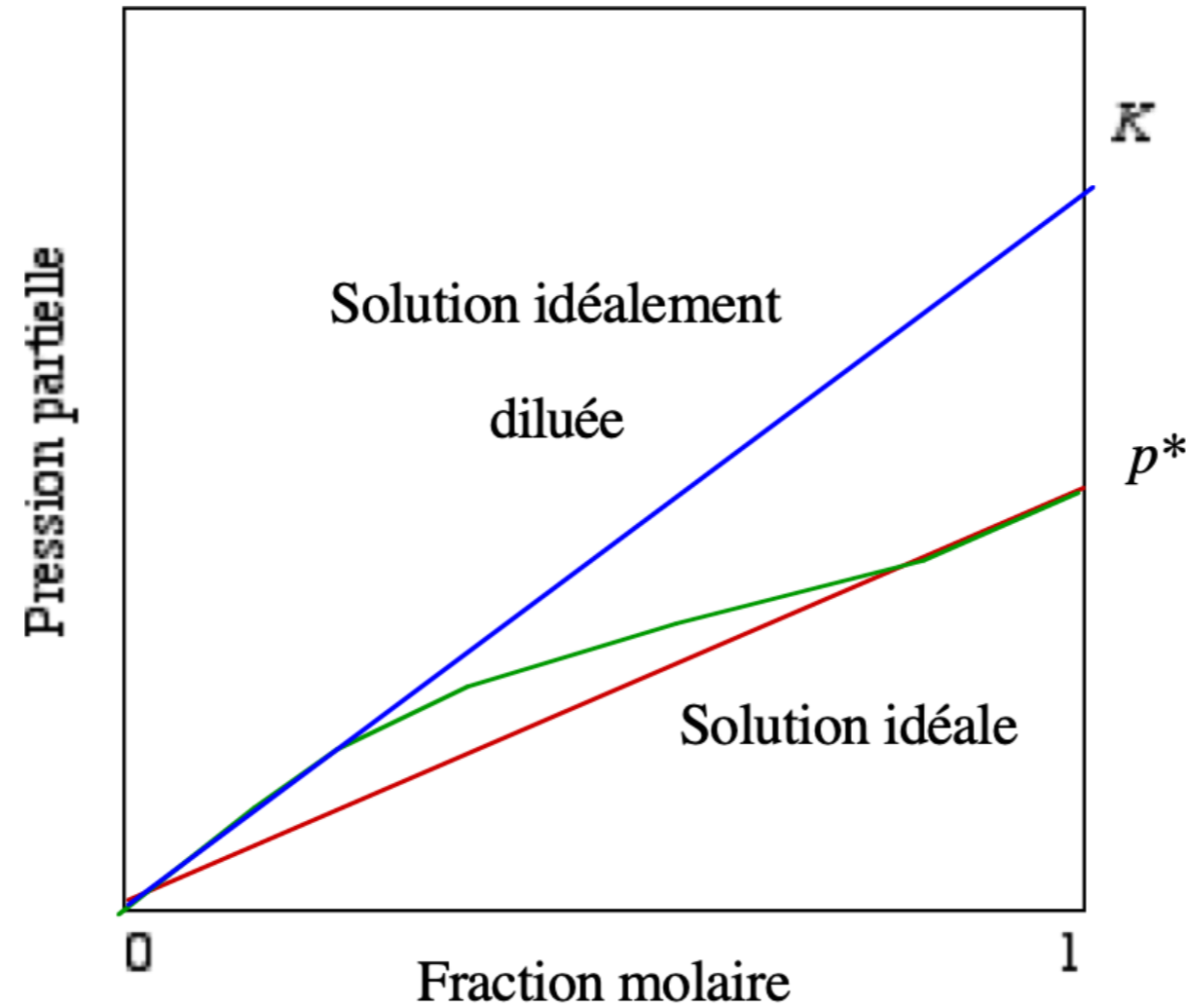
$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)$$

Loi de Raoult

$$p_i = x_i p_i^*$$

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^{\ominus, idéal}(T, p) + RT \ln x_i$$

Solution réelle: solvant



$$x_A \rightarrow 1$$

$$\gamma_A \rightarrow 1$$

Loi de Raoult

A = Solvant

Solution idéale

Solution réelle

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^{\ominus, idéal}(T) + RT \ln x_A$$

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^{\ominus, idéal}(T) + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

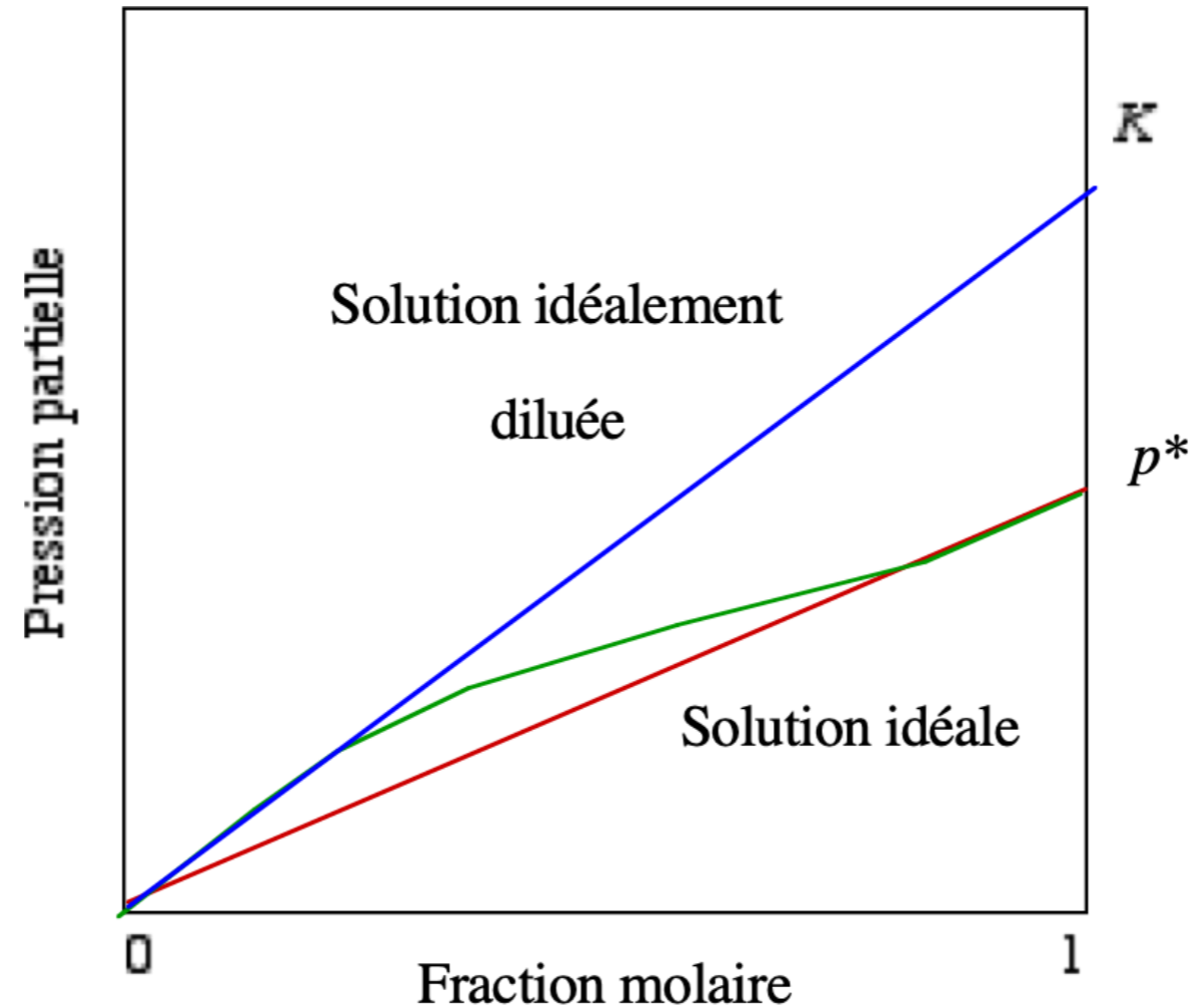
$$\mu_A(T, p) = \mu_A^{\ominus, idéal}(T) + RT \ln a_A$$

Solution réelle: soluté

$$x_B \rightarrow 0$$

$$\gamma_B \rightarrow 1$$

B = Soluté



Loi de Henry

$$p_B = x_B K_B$$

Solution réelle diluée

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, idéal dil}(T) + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, idéal dil}(T) + RT \ln a_B$$

Résumé

Potentiel chimique en phase gazeuse

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) + RT \ln \varphi = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{f}{p^\ominus} \right)$$

Potentiel chimique - Solution idéale - Fraction molaire

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^{\ominus, idéal}(T) + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

Potentiel chimique - Solution idéalement diluée

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, idéal dil}(T) + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B$$

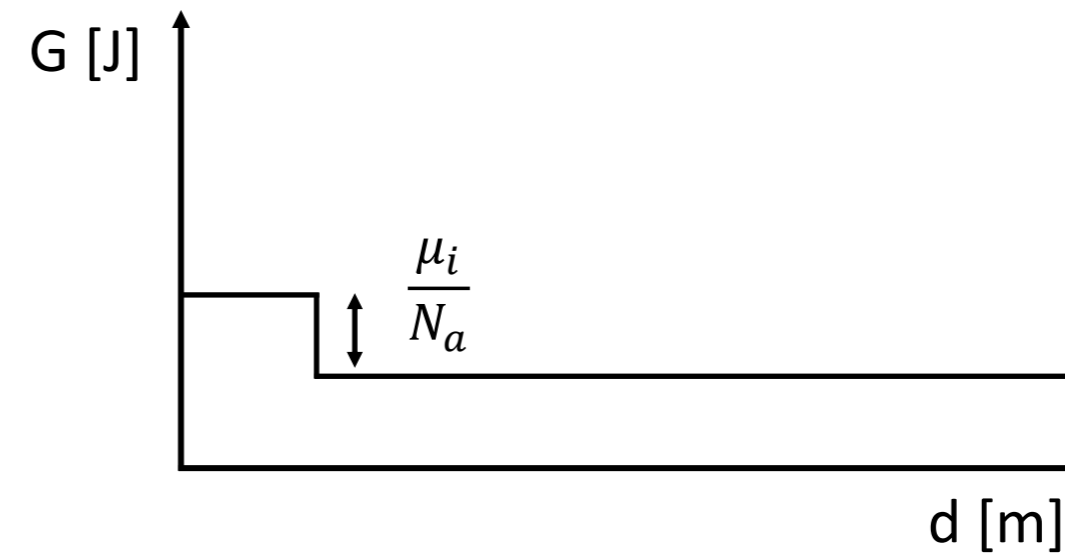
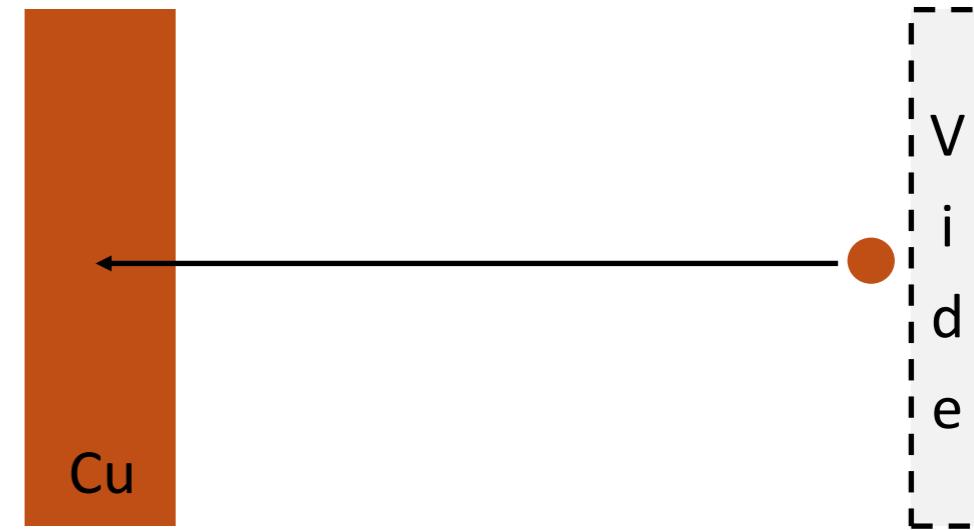
$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, m}(T) + RT \ln \left(\gamma_B^m \frac{m_B}{m^\ominus} \right)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, c}(T) + RT \ln \left(\gamma_B^c \frac{c_B}{c^\ominus} \right)$$

Potentiel chimique

Phase neutre, particule neutre

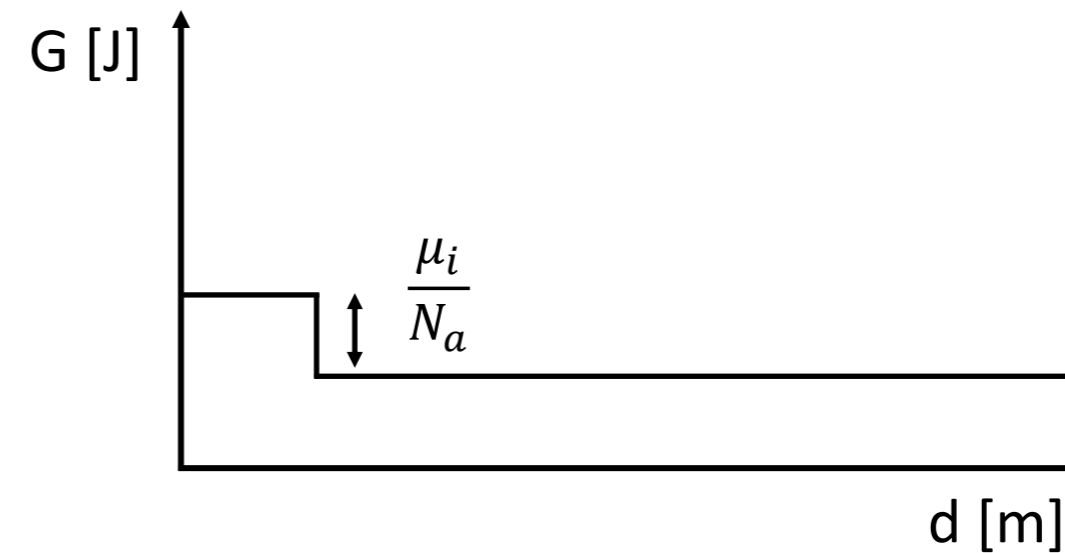
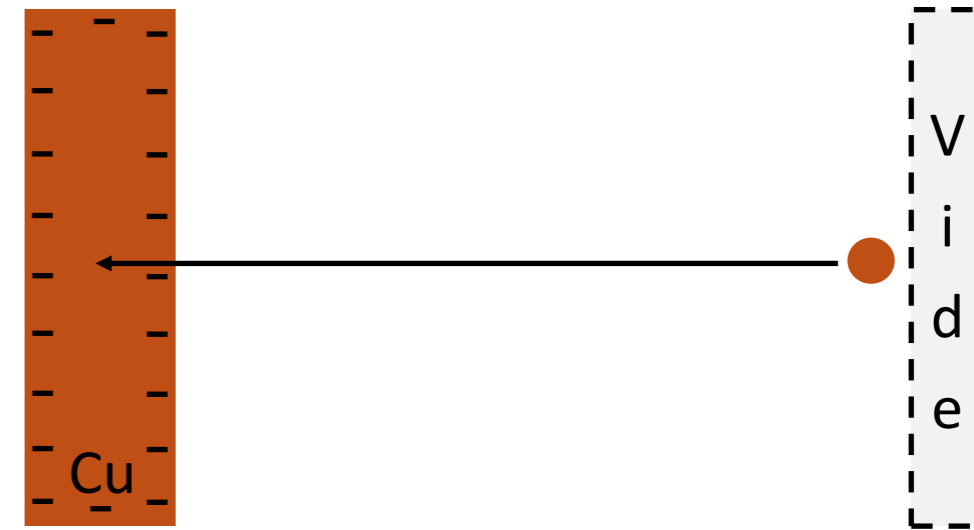
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$



Potentiel chimique

Phase chargée, particule neutre

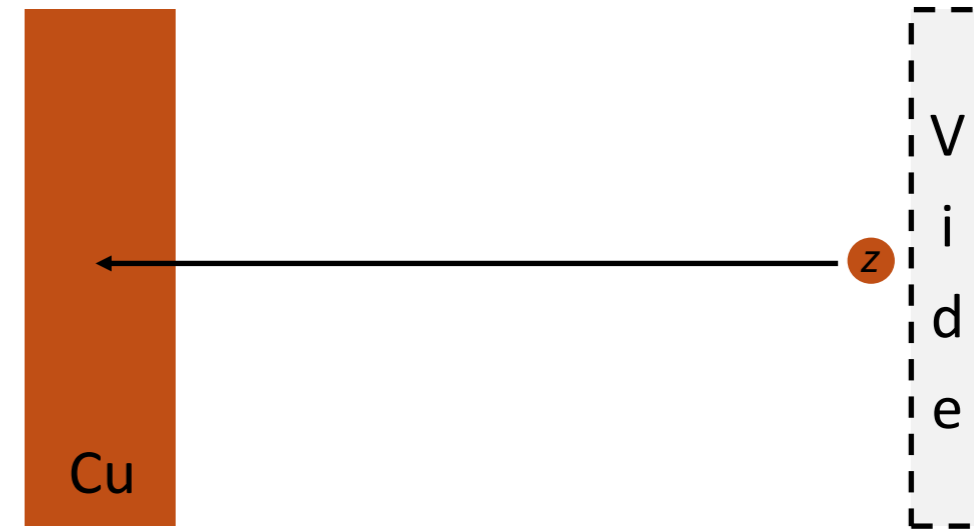
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$



Potentiel électrochimique

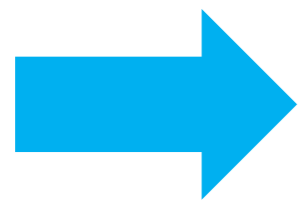
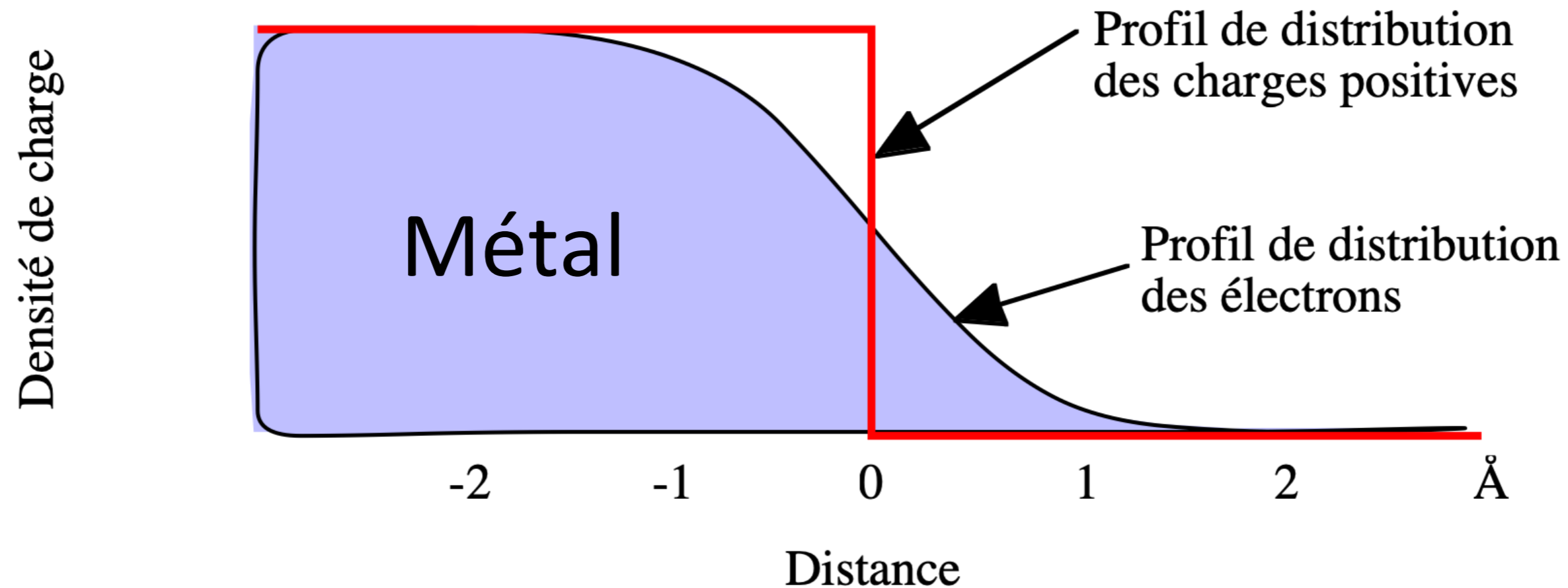
Phase neutre, particule chargée

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$



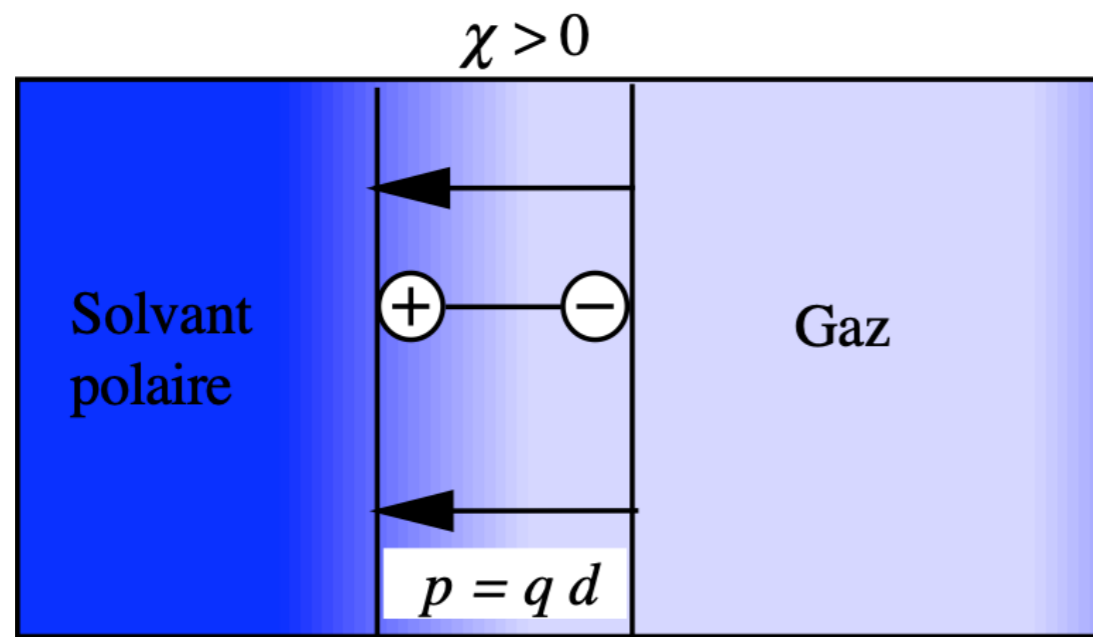
Surface d'un métal

Modèle du Jellium



“Electron spill-over” « Débordement électronique » :
formation d'une couche de dipôles à la surface du métal.

Surface d'un liquide polaire



<https://gfycat.com/>

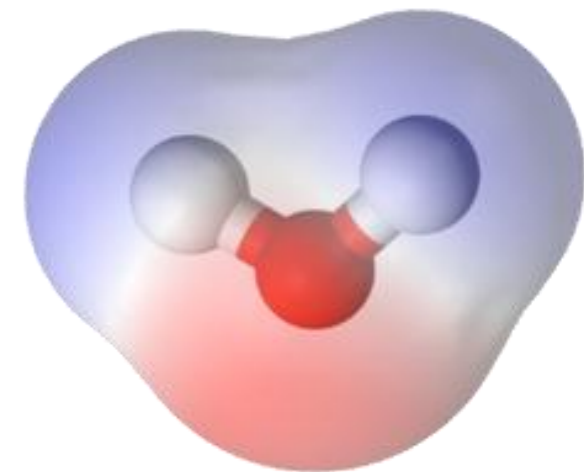
(Différence de) Potentiel de surface

Calculer le potentiel de surface de l'eau.

Dipôle de l'eau en phase gazeuse = $1.85 \text{ D} = 6.17 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

Permittivité relative d'une monocouche d'eau alignée = 5.2

Comparer avec la valeur expérimentale de 0.13V.



Surface de l'eau

Nombre de molécules par unité de surface

$$N_S = \left[\frac{N_A}{V_{\text{mH}_2\text{O}}} \right]^{2/3} = \left[\frac{6.02 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-6}} \right]^{2/3} = 1.03 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$$

Moment dipolaire de l'eau

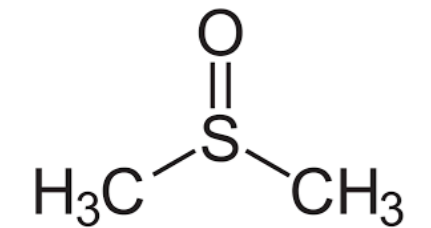
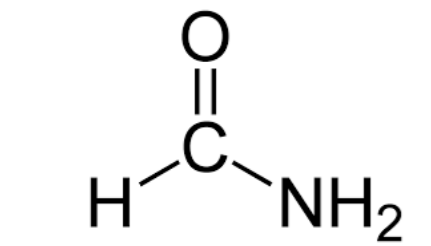
$$p = 1.85 \text{ Debye} = 1.85 \cdot 3.33564 \cdot 10^{-30} = 6.17 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Potentiel de surface pour des dipôles parfaitement alignés

$$\chi = \frac{N_S p}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{(1.03 \cdot 10^{19}) \cdot (6.17 \cdot 10^{-30})}{(8.8542 \cdot 10^{-12}) \cdot 5.2} = 1.4 \text{ V}$$

Moment dipolaire

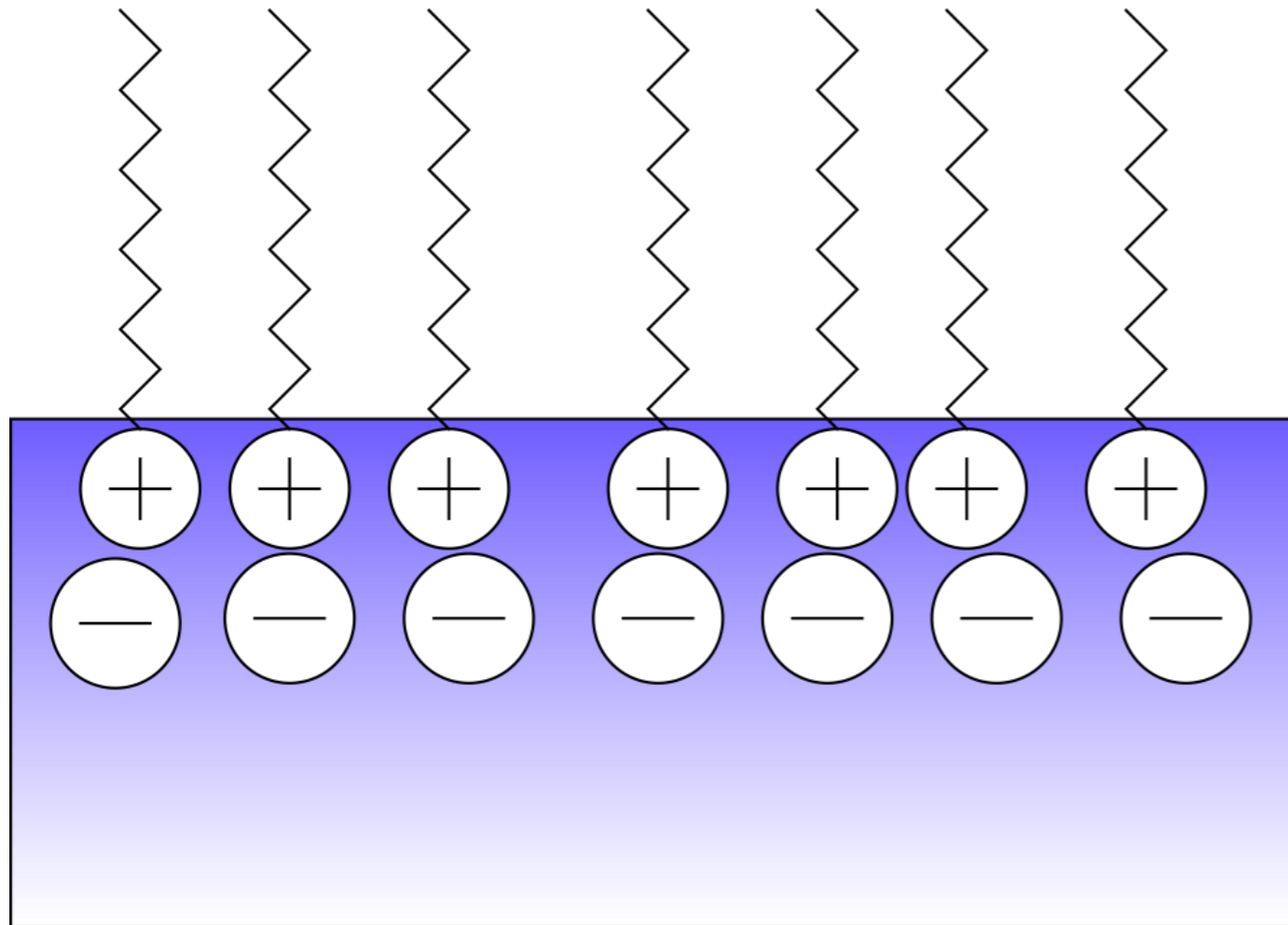
Solvant	Moment dipolaire / D
Eau	1.85
Méthanol	1.7
Formamide	3.73
DMSO	3.96
Acétonitrile	3.92
Benzène	0



One Debye = $3.336 \cdot 10^{-30}$ C·m

Dipôles ioniques

Tensio-actif cationique



Potentiel de surface dû à la ségrégation des ions

Dipôles ioniques fluctuant avec les mouvements des contre-ions

Potentiel électrochimique

Phase neutre, particule chargée

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

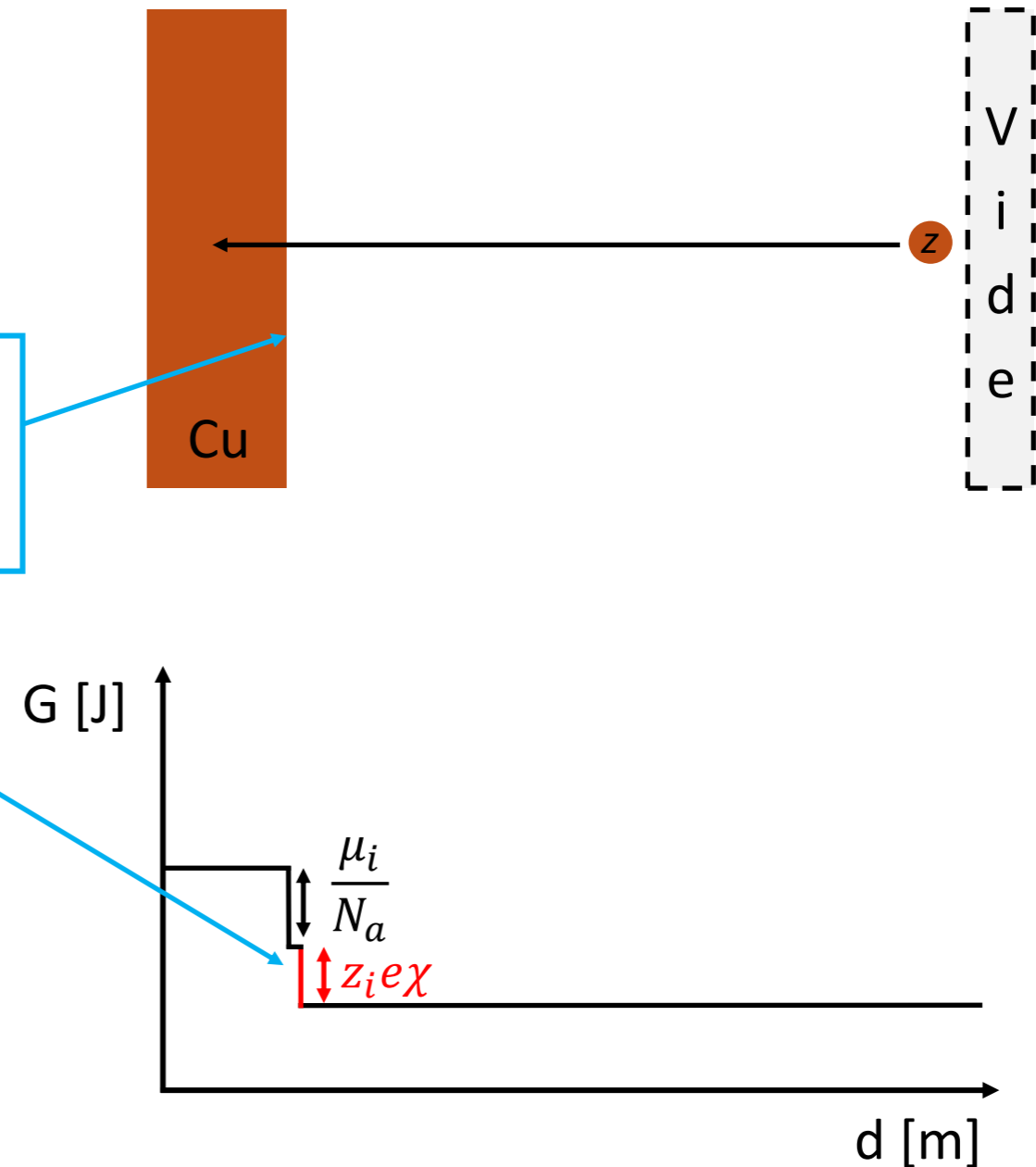


$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Potentiel électrochimique

Travail nécessaire pour traverser la couche de dipôles (différence de potentiel χ)

$$+ z_i F \chi$$



Potentiel électrochimique

Phase chargée, particule chargée

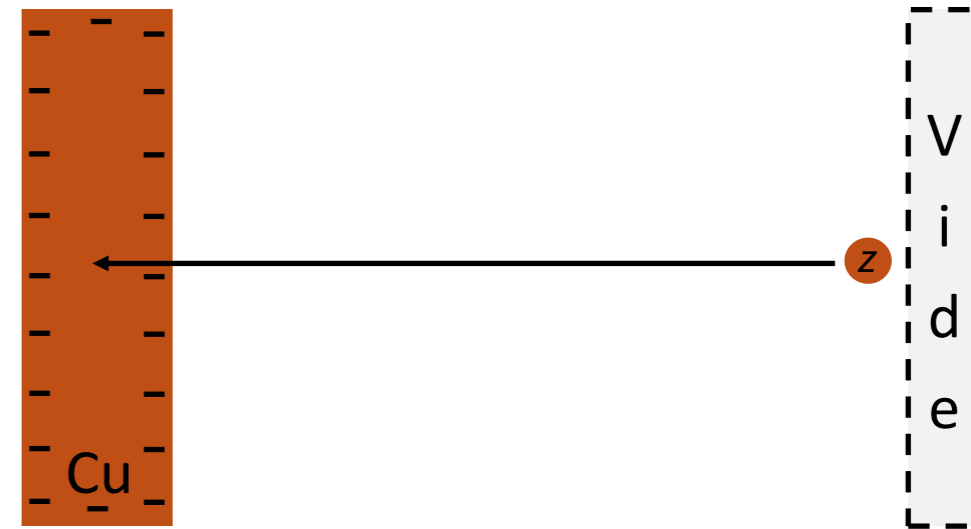
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$



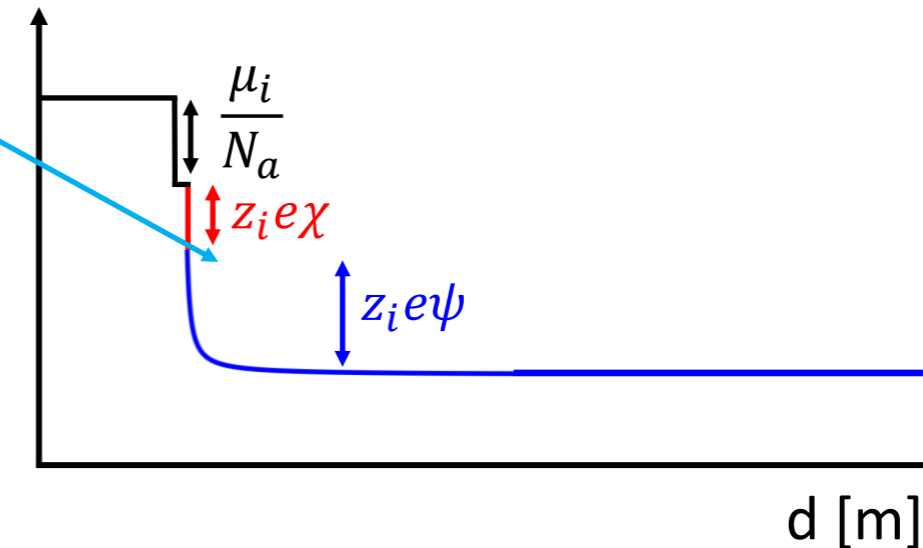
$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Potentiel électrochimique

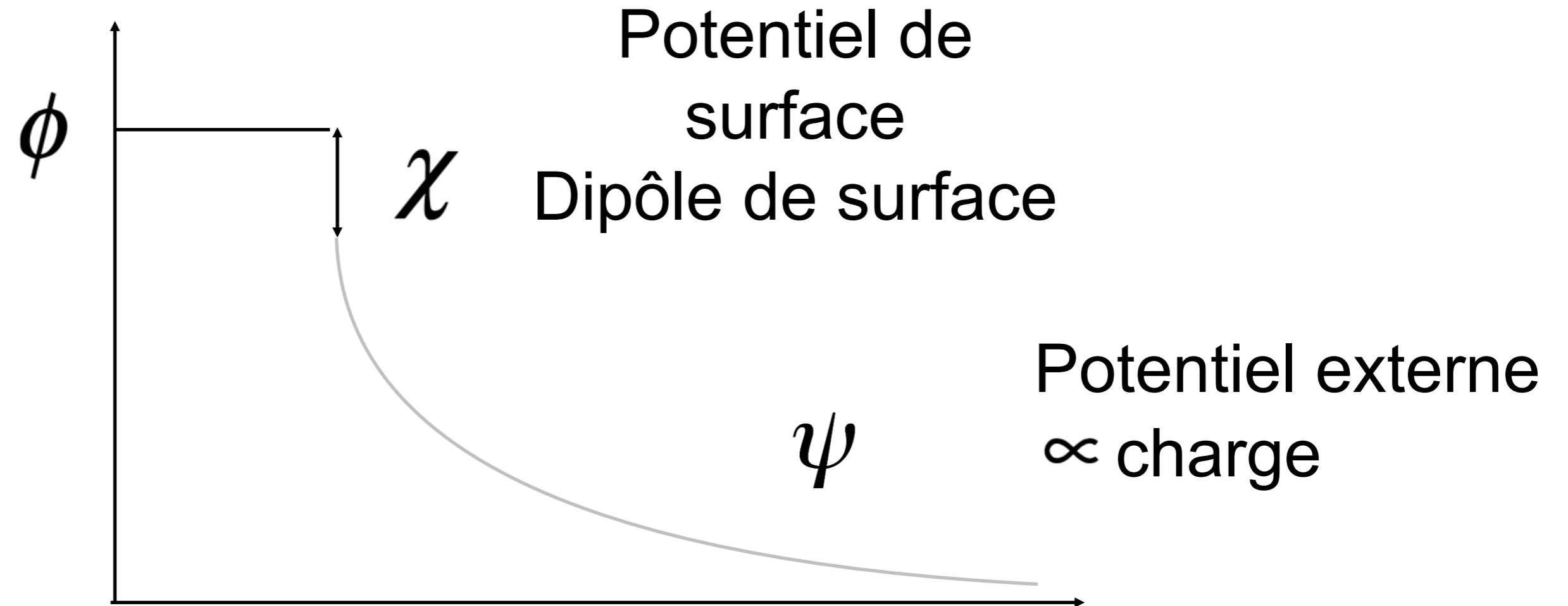
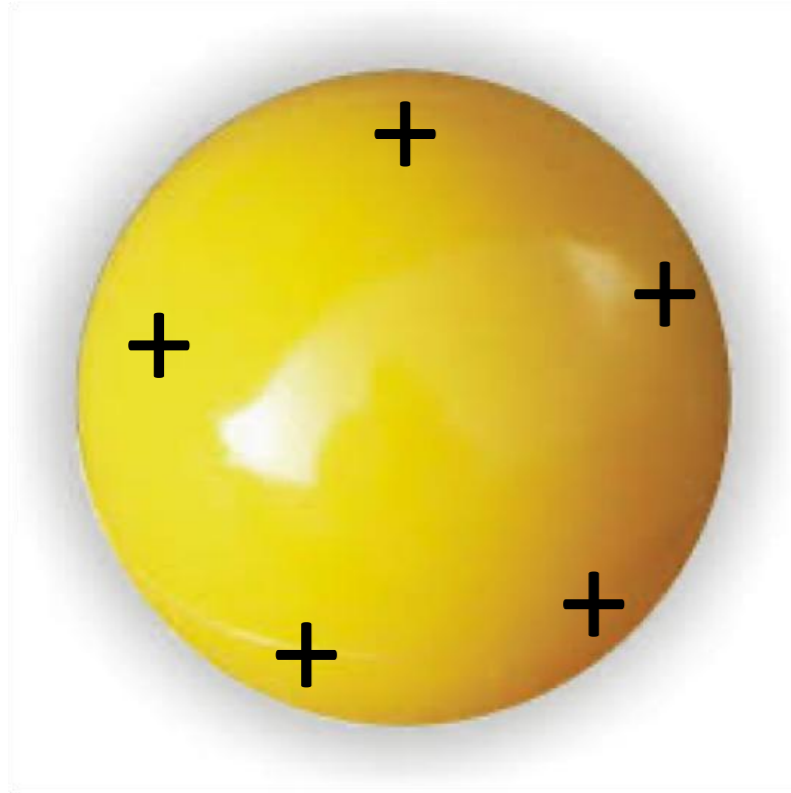
Travail d'approche dans le potentiel de surface (potentiel ψ)



$$+ \underbrace{z_i F \chi + z_i F \psi}_{z_i F \phi} \quad G \text{ [J]}$$



Potentiel Interne



Le potentiel est constant dans toute phase, neutre par définition

$$\phi = \chi + \psi$$

Potentiel (électro)chimique

Variation d'énergie interne:

$$\begin{aligned}dU &= -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \phi dq_i && \text{Travail électrostatique} \\ &= -pdV + TdS + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i = -pdV + TdS + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i\end{aligned}$$

Variation d'énergie de Gibbs: $dG = Vdp - SdT + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i$

Définition thermodynamique:

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}, \phi}$$

Potentiel électrochimique d'un ion

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_i &= \mu_i + z_i F \chi + z_i F \psi = \mu_i + z_i F \phi \\ &= \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi\end{aligned}$$

μ_i : Contribution chimique

Toutes les interactions à courtes distances
y compris les interactions électrostatiques.

$z_i F \psi$: Travail électrique pour l'approche de la phase chargée.

$z_i F \chi$: Travail électrique pour passer les dipôles de surface.

Potentiel chimique réel

$$\alpha_i = \mu_i + z_i F \chi$$

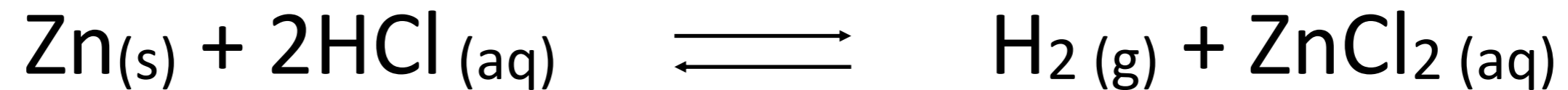
Potentiel électrochimique quand l'excès de charge est nul.

Partie intrinsèque à la phase du potentiel électrochimique, pour autant que le potentiel de surface soit indépendant de la charge.

Exercice

Donner la constante d'équilibre pour la dissolution du zinc dans une solution d'acide chlorhydrique en utilisant les potentiels électrochimiques des ions

Réaction triphasique



Réaction triphasique



Energie de Gibbs de la réaction

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \mu_{\text{H}_2} + \tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{Zn}} - 2\tilde{\mu}_{\text{H}^+}$$

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \left[\mu_{\text{H}_2}^{\ominus} + \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus} - \mu_{\text{Zn}} - 2\mu_{\text{H}^+}^{\ominus} \right] + RT \ln \left(\frac{f_{\text{H}_2} a_{\text{Zn}^{2+}}}{\left(a_{\text{H}^+} \right)^2} \right)$$

A l'équilibre

$$K = \frac{f_{\text{H}_2} a_{\text{Zn}^{2+}}}{p^{\ominus} a_{\text{H}^+}^2} = e^{-\Delta G_r^{\ominus} / RT}$$

Gaz parfait et solutions
diluées

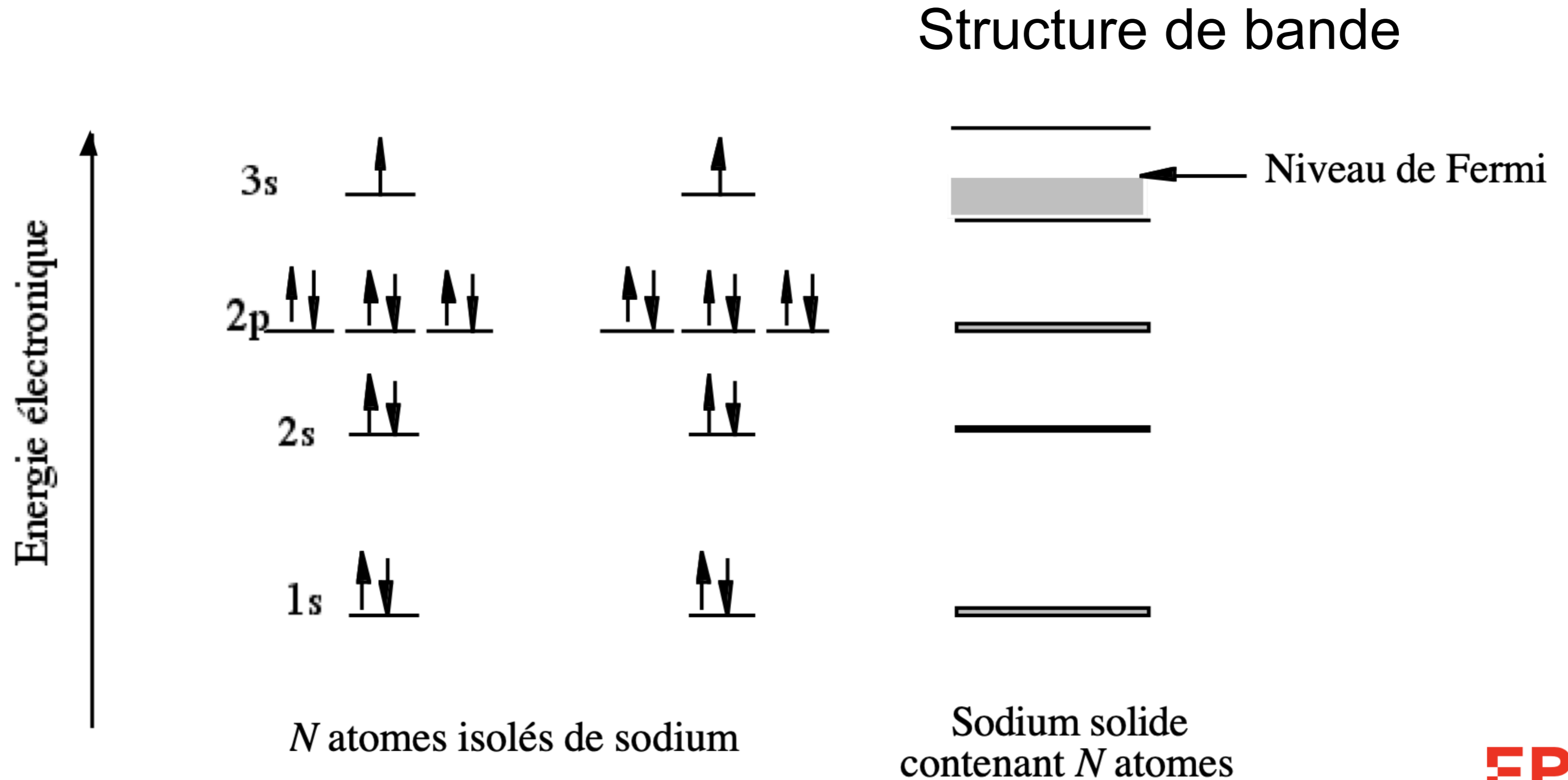
$$K = \frac{p_{\text{H}_2} c_{\text{ZnCl}_2}}{p^{\ominus} c_{\text{HCl}}^2} = e^{-\Delta G_r^{\ominus} / RT}$$

Echelle des concentrations

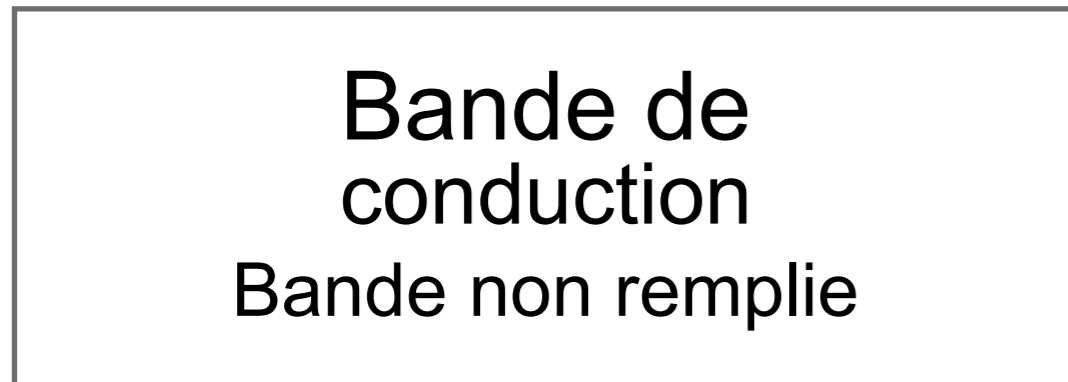
Potentiel électrochimique

- Potentiel électrochimique d'un ion
- **Potentiel électrochimique de l'électron**
- Tension de Volta
- Tension de Galvani
- Sonde de Kelvin

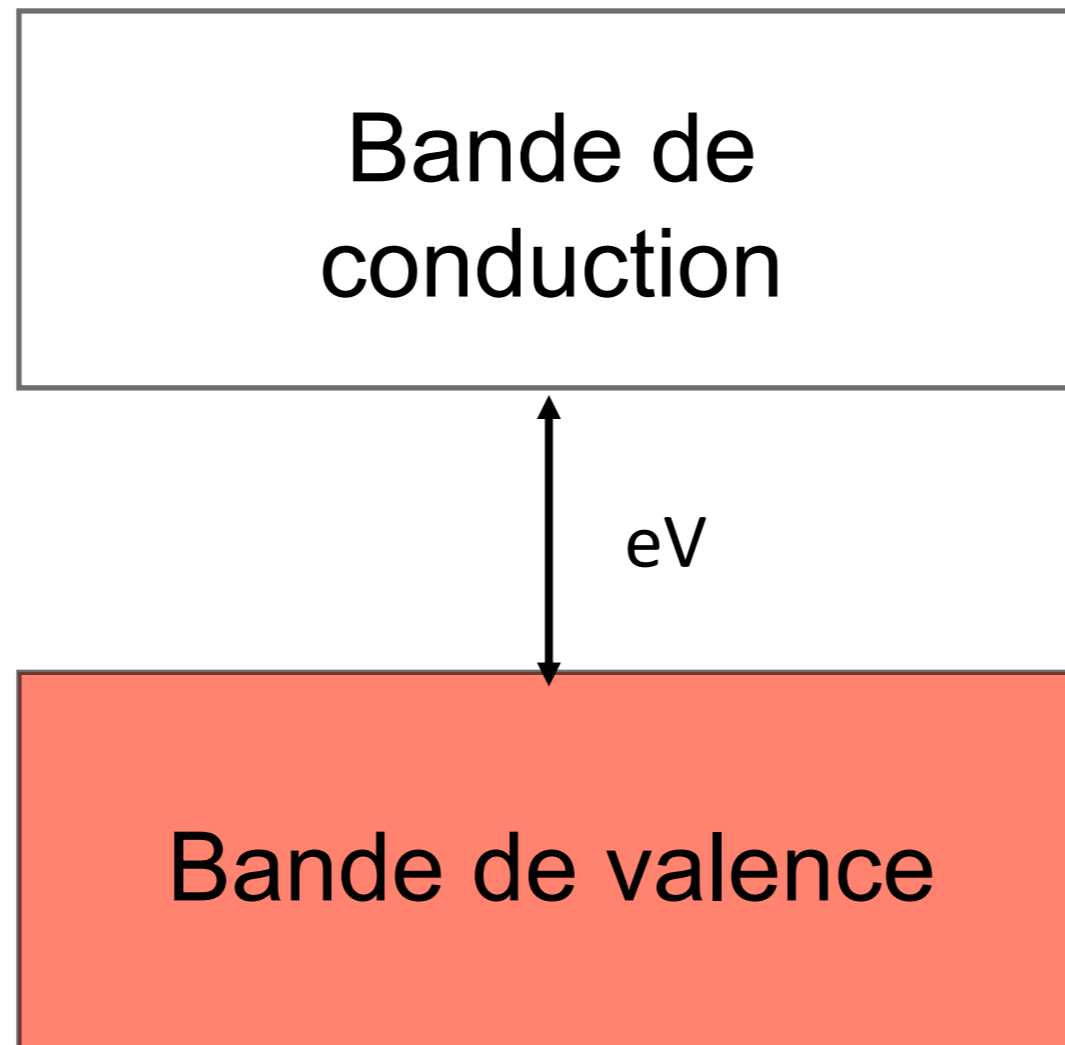
Potentiel électrochimique de l'électron



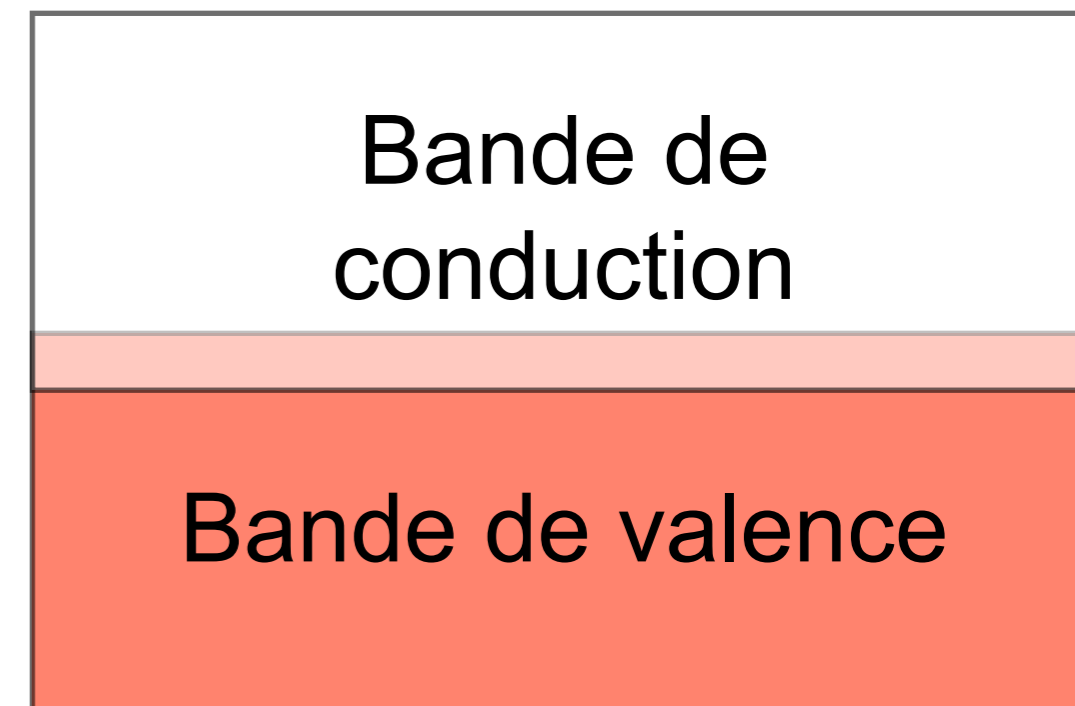
Solide



Isolant

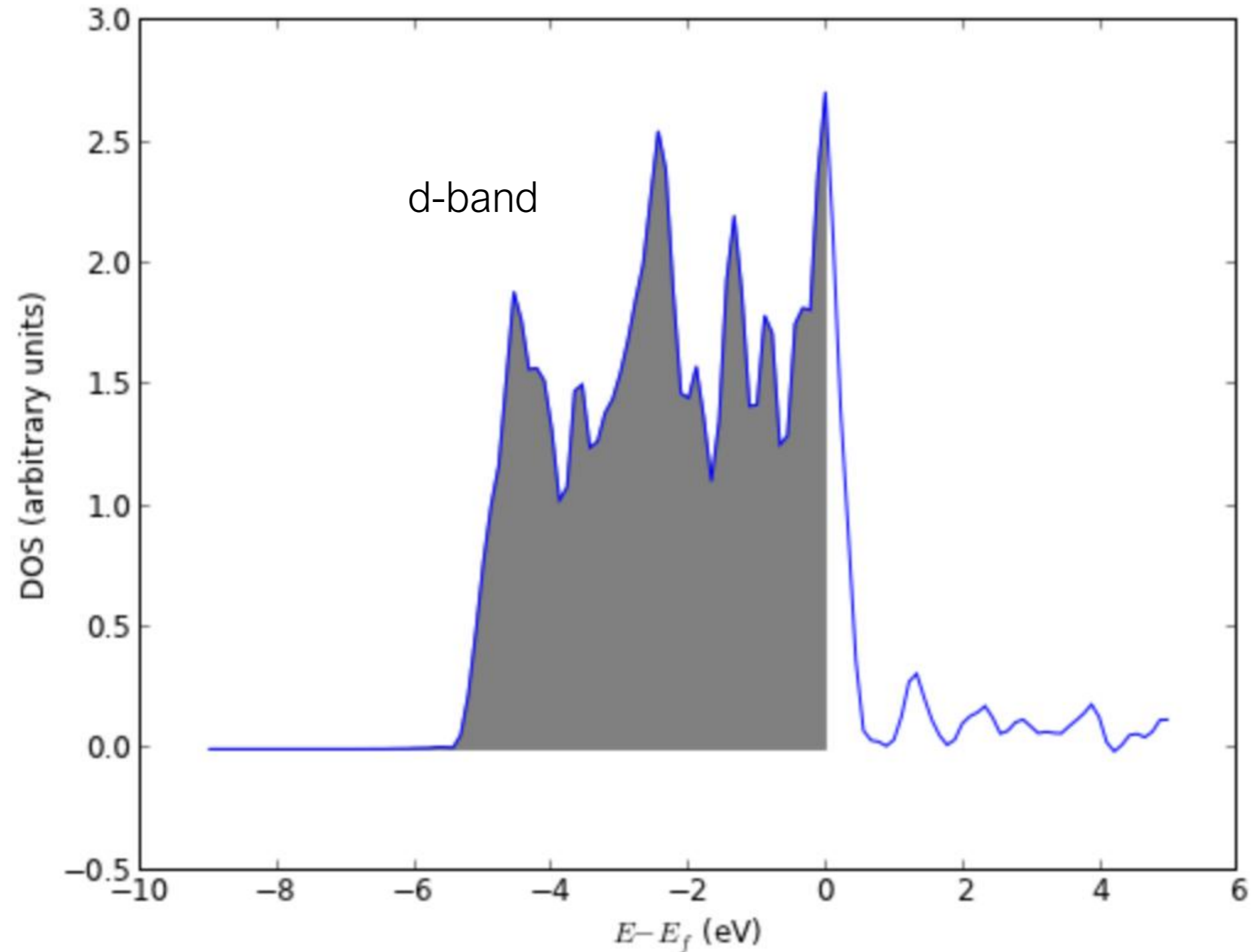


Semi-conducteur



Métal

Densité d'états



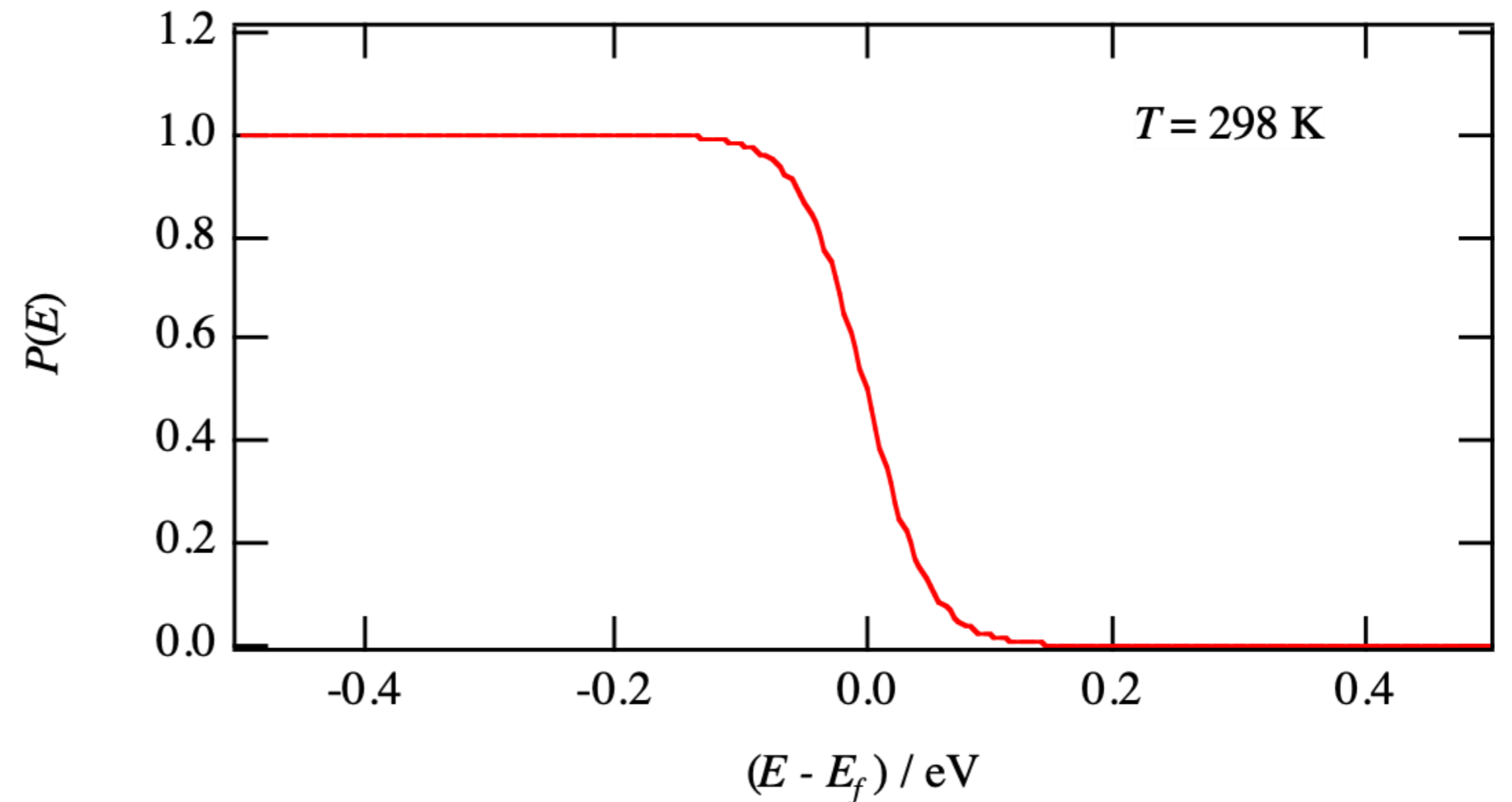
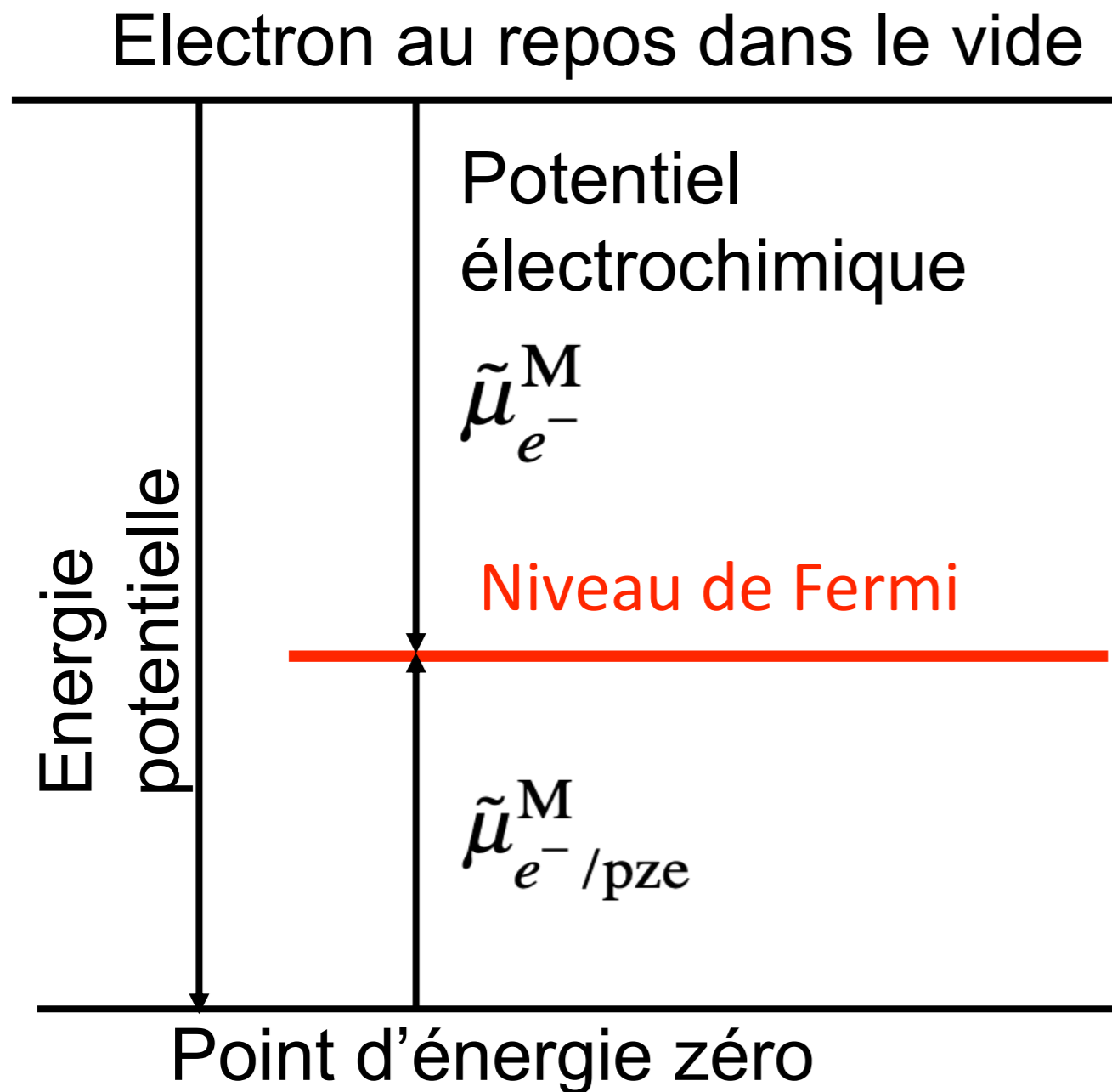
<http://kitchingroup.cheme.cmu.edu/dft-book/dft.html>

Atom projected *d*-band for bulk Pd

The shaded area corresponds to the occupied states below the Fermi level.

Statistique de Fermi-Dirac

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - \tilde{\mu}_{e^-}^M / pze)}{kT}\right]}$$



Niveau de Fermi

Potentiel électrochimique de l'électron défini à partir du PZE

$$\tilde{\mu}_{e^-}^M / \text{pze}$$

- HOMO à 0K
- Probabilité d'occupation = 1/2
- Faible variation avec la température dans le cas d'un métal

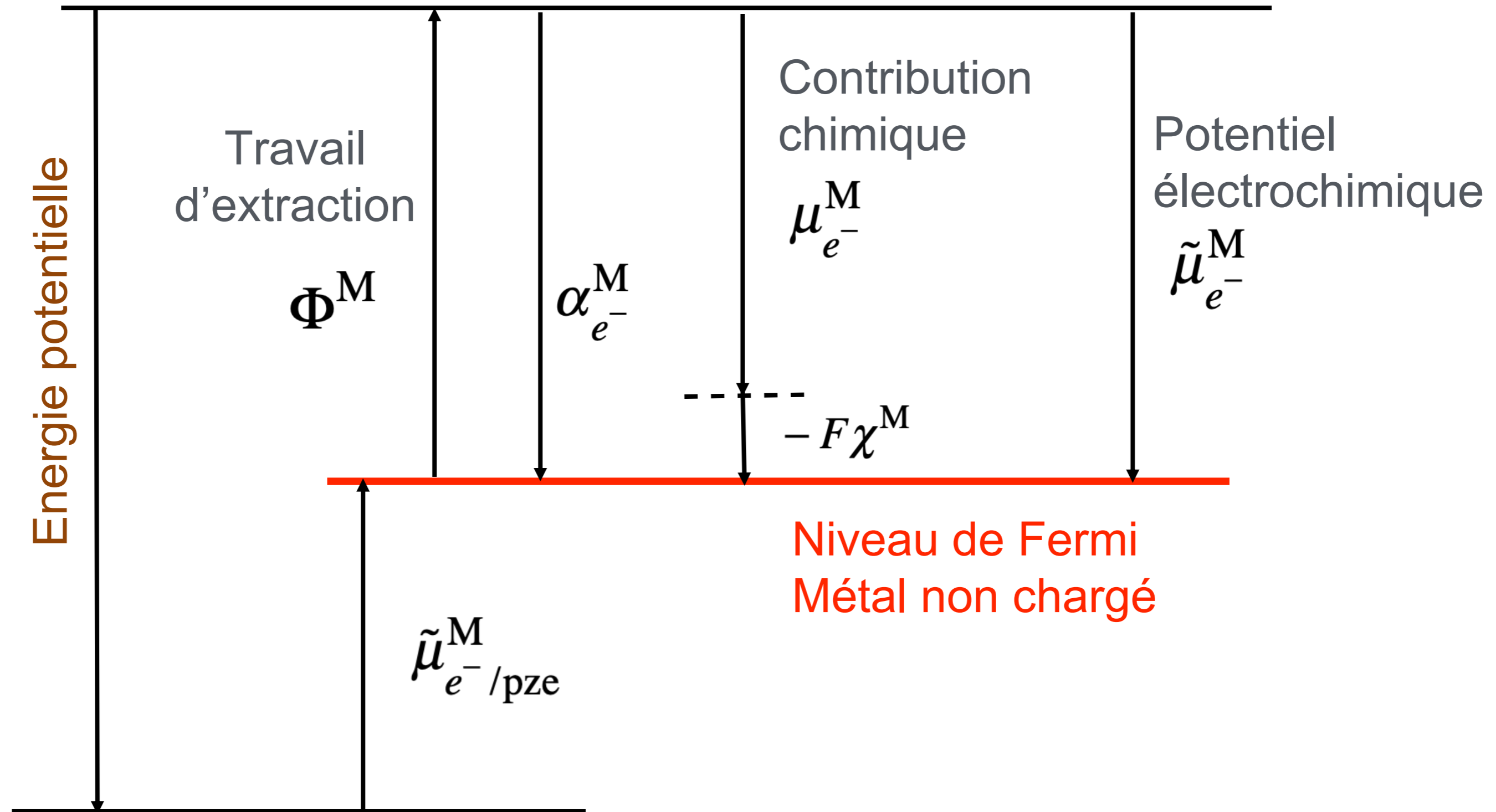
Potentiel électrochimique de l'électron

$$\tilde{\mu}_{e^-}^M = \mu_{e^-}^M - F\phi^M = (\mu_{e^-}^M - F\chi^M) - F\psi^M = \alpha_{e^-}^M - F\psi^M$$

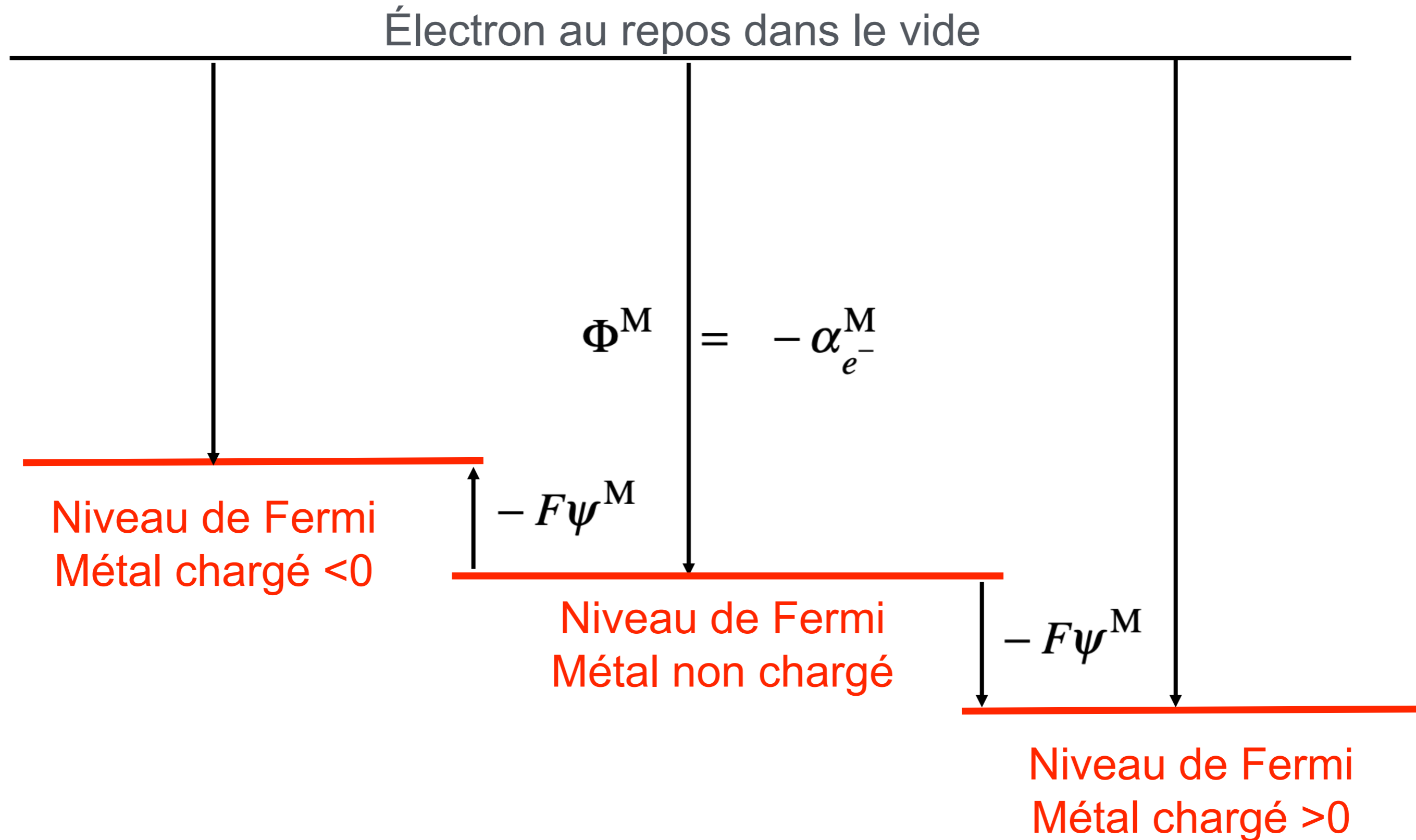
Travail d'extraction = – Potentiel électrochimique de l'électron
défini par rapport à l'électron au repos dans le vide

Travail d'extraction

Electron au repos dans le vide



Influence de la charge



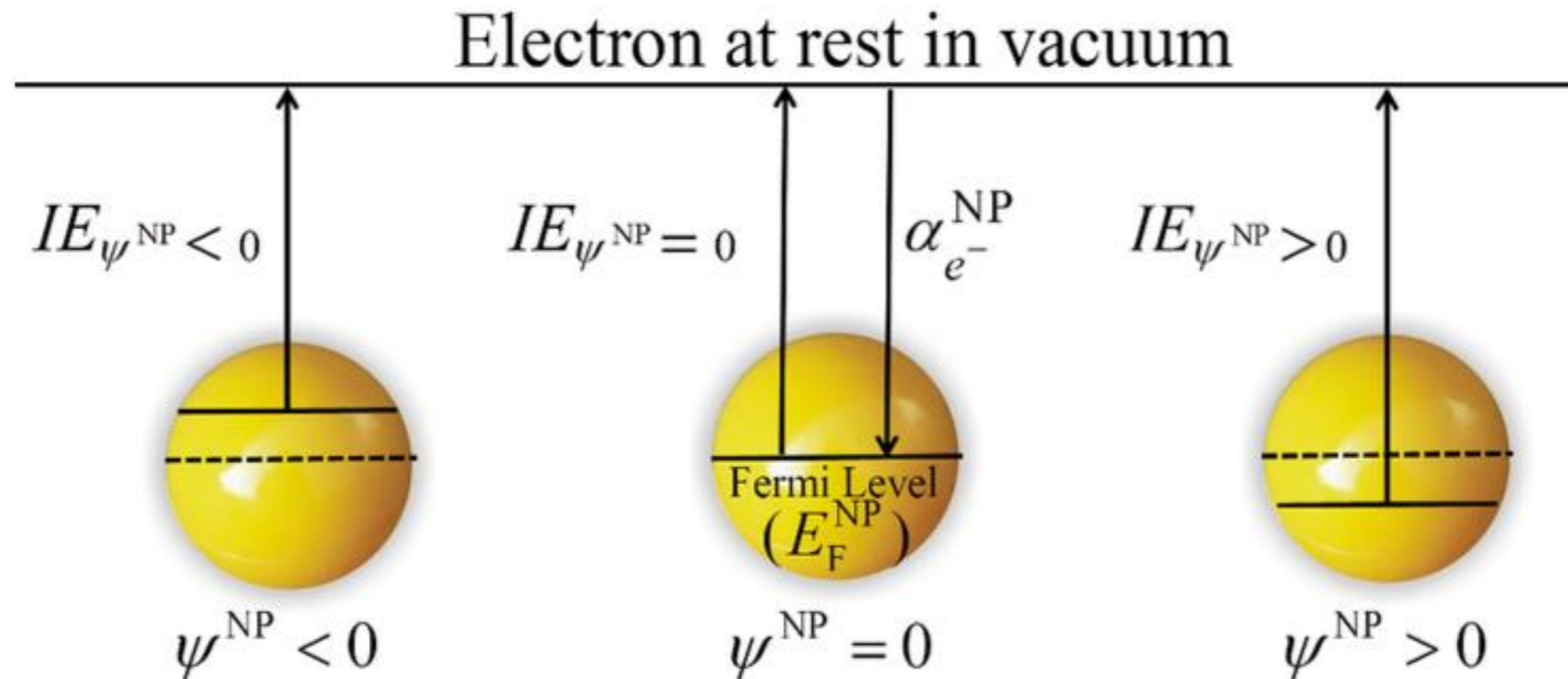
Niveau de Fermi

Electron dans une nanoparticule métallique

IE : Ionisation energy

$$IE_{NP,ze}^V = \Phi_{\text{Bulk}} + w_c^{z \rightarrow z+1}$$

$$= \Phi_{\text{Bulk}} + \frac{(2z+1)e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$



Travail d'extraction

Métal	eV
Pt	5.4
Au	5.32
Pd	5
Os	4.83
Ru	4.8

métaux nobles

Métal	eV
K	2.3
Ba	2.35
Na	2.7
Ca	2.71
Li	3.1

métaux alcalins

Le travail d'extraction pour un monocristal dépend de la face cristallographique et de la densité atomique de surface

Potentiel électrochimique

- Potentiel électrochimique d'un ion
- Potentiel électrochimique de l'électron
- **Tension de Volta**
- Tension de Galvani
- Sonde de Kelvin

Alessandro Volta

1745-1827



Professeur à l'Université de Pavia (1779-1804)

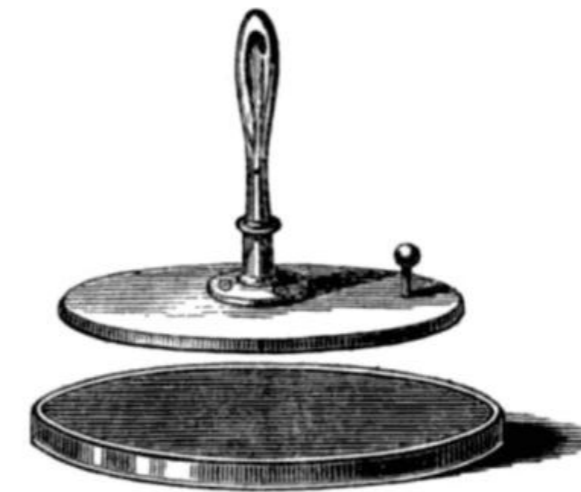
Développeur de l'électrophore

Découvreur du méthane

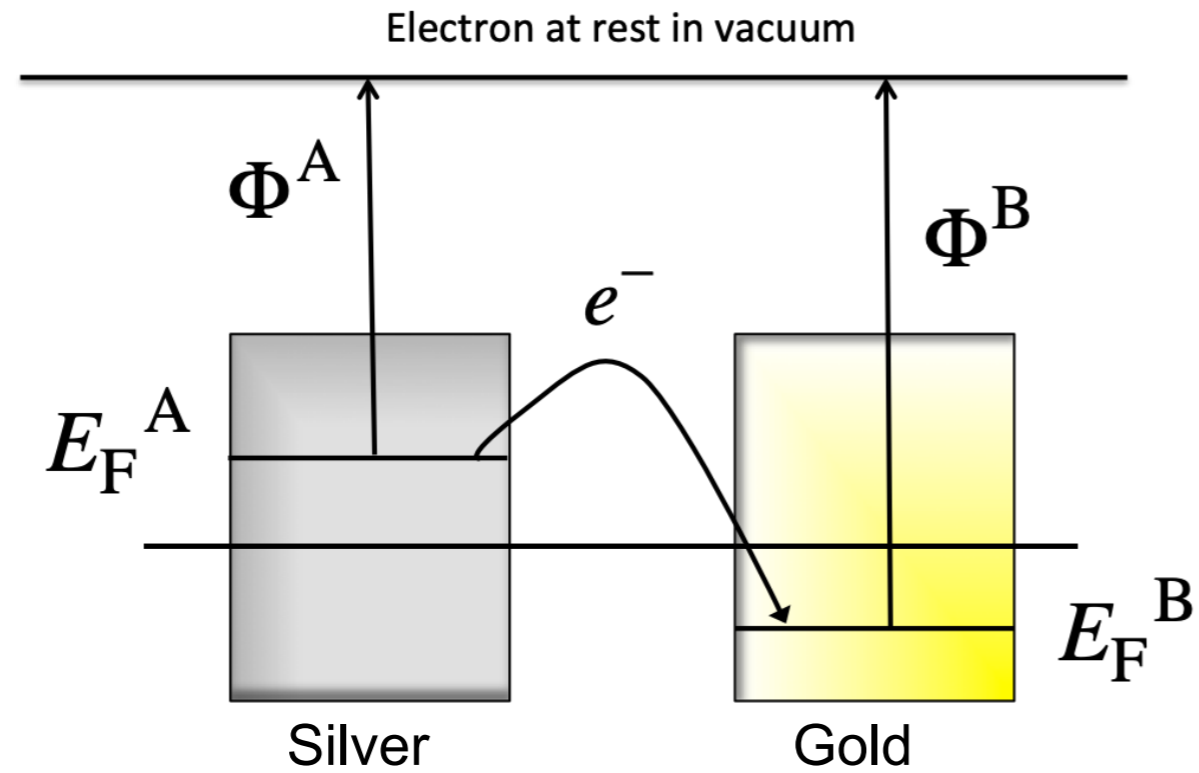
Intéressé pour les explosions induites par l'arc électrique

Inventeur de la pile zinc/acide sur cuivre

prouvant ainsi que l'on peut produire de l'électricité à partir d'éléments chimiques

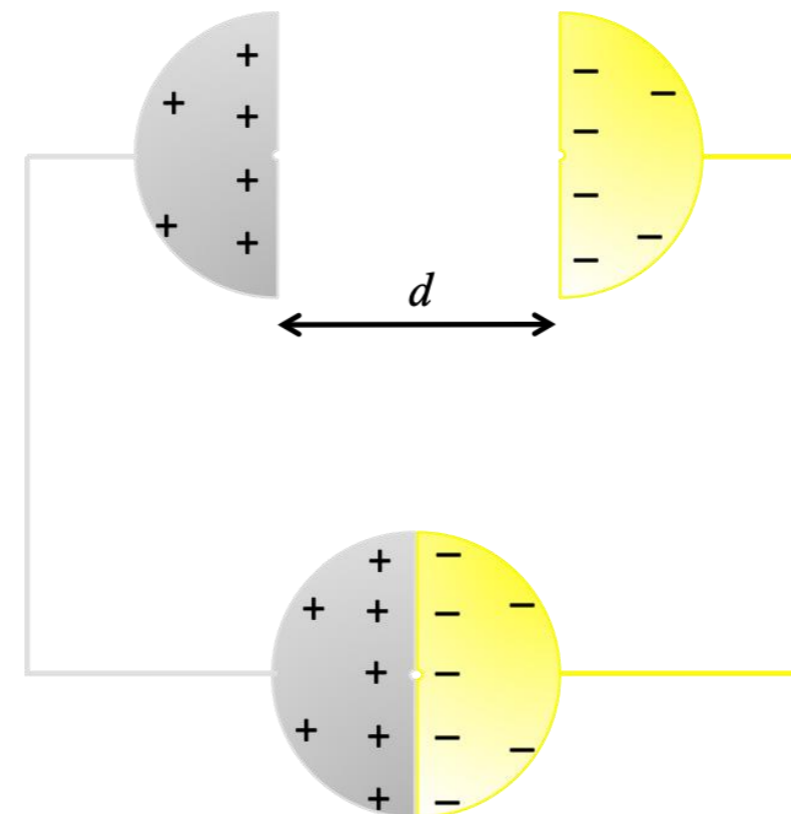
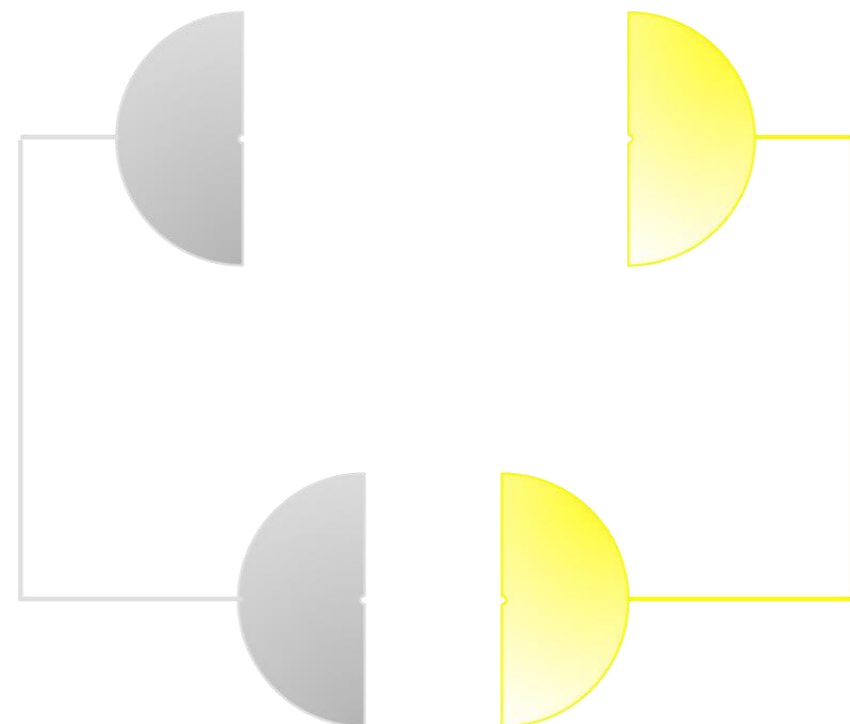


Potentiels de contact



Tension de Volta

$$\psi^B - \psi^A = [\alpha_{e^-}^B - \alpha_{e^-}^A] / e = [\Phi^A - \Phi^B] / e$$



La mise en contact des hémisphères du bas crée un condensateur sur les hémisphères du haut.

Exercice

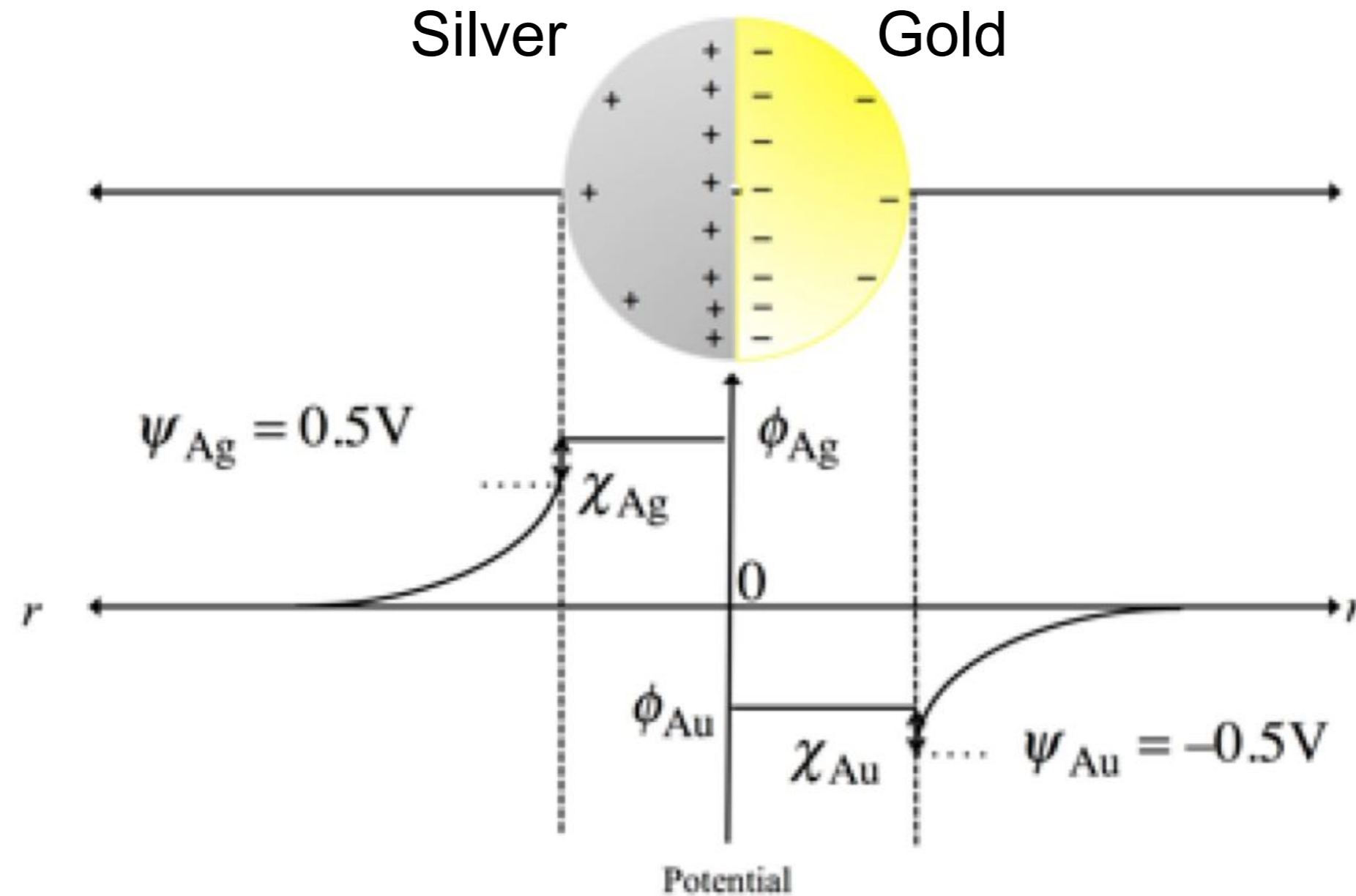
Calculer la tension de Volta résultant de la mise en contact de pièces en or et en argent sachant que le travail d'extraction pour ces deux métaux est respectivement 5.32 et 4.30 eV.

$$\psi^{\text{B}} - \psi^{\text{A}} = \left[\alpha_{e^-}^{\text{B}} - \alpha_{e^-}^{\text{A}} \right] / e = \left[\Phi^{\text{A}} - \Phi^{\text{B}} \right] / e$$

Potentiels de contact



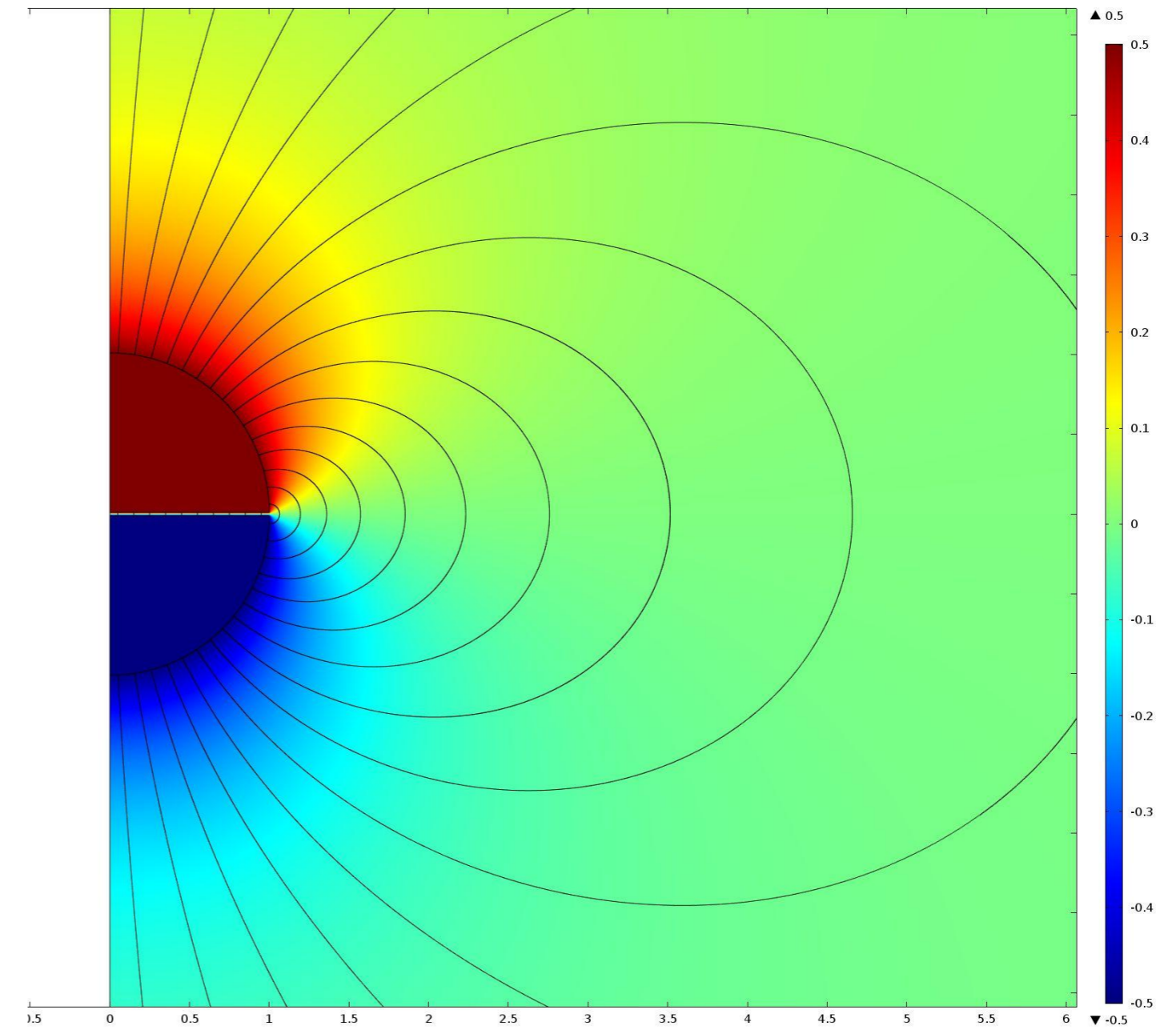
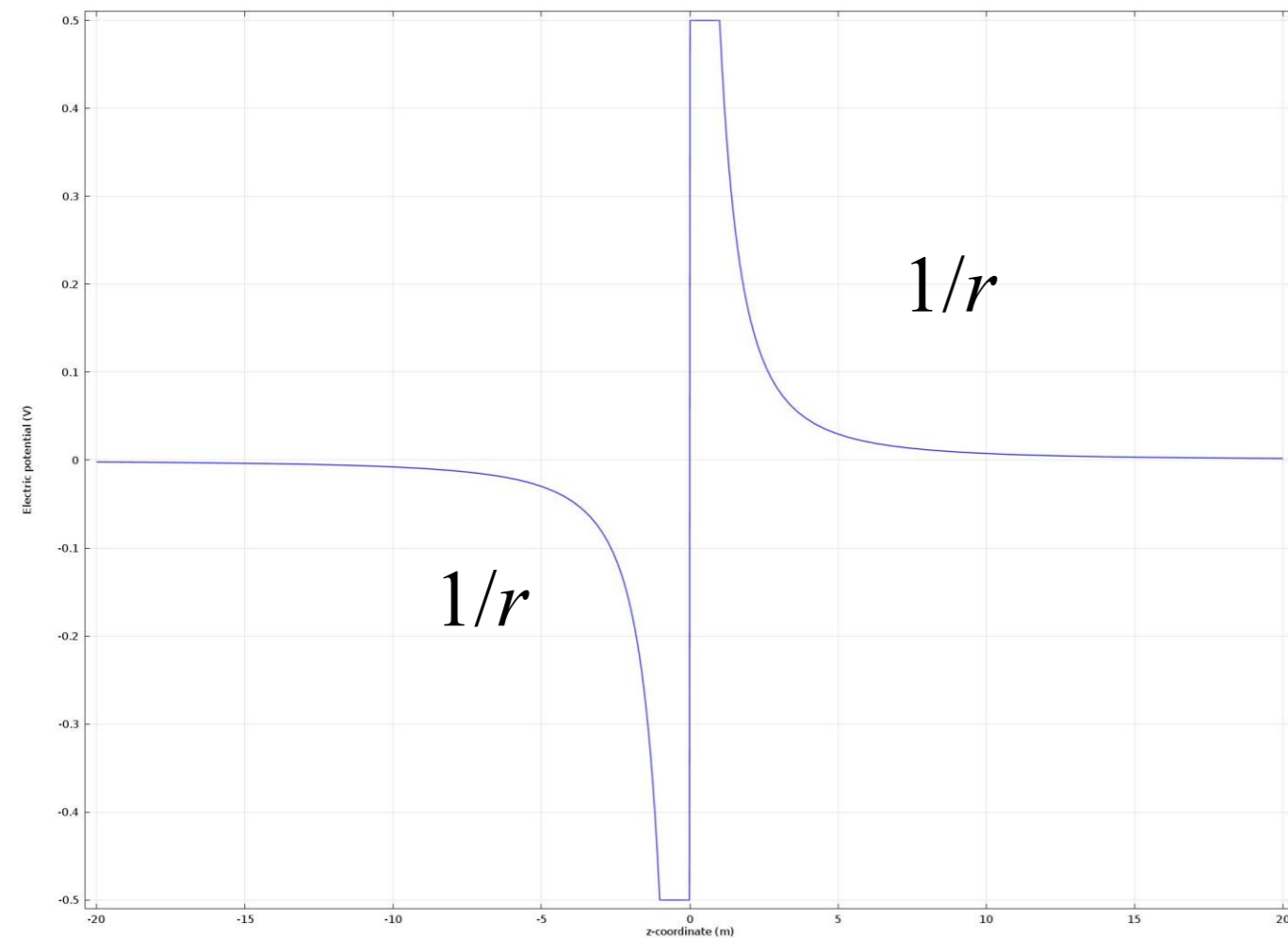
Particule Janus



Tension de Volta

Contact entre deux hémisphères

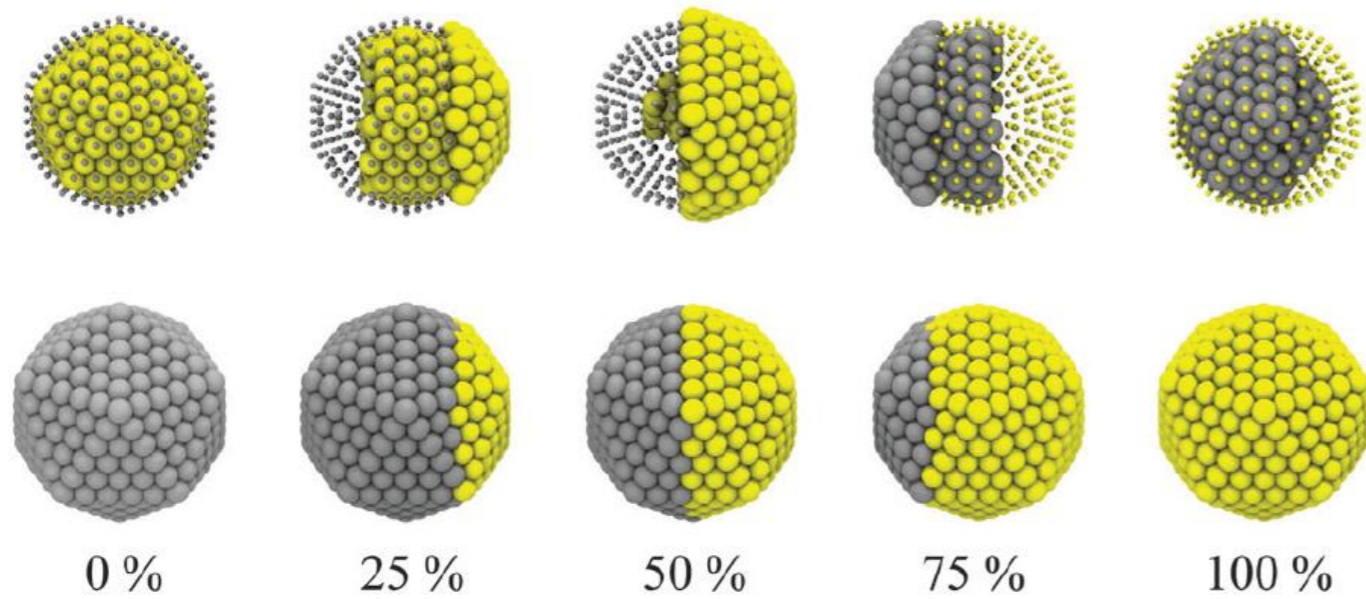
Distribution du potentiel et lignes de champ



Distribution du potentiel sur l'axe vertical

Les hémisphères métalliques sont des équipotentiellles

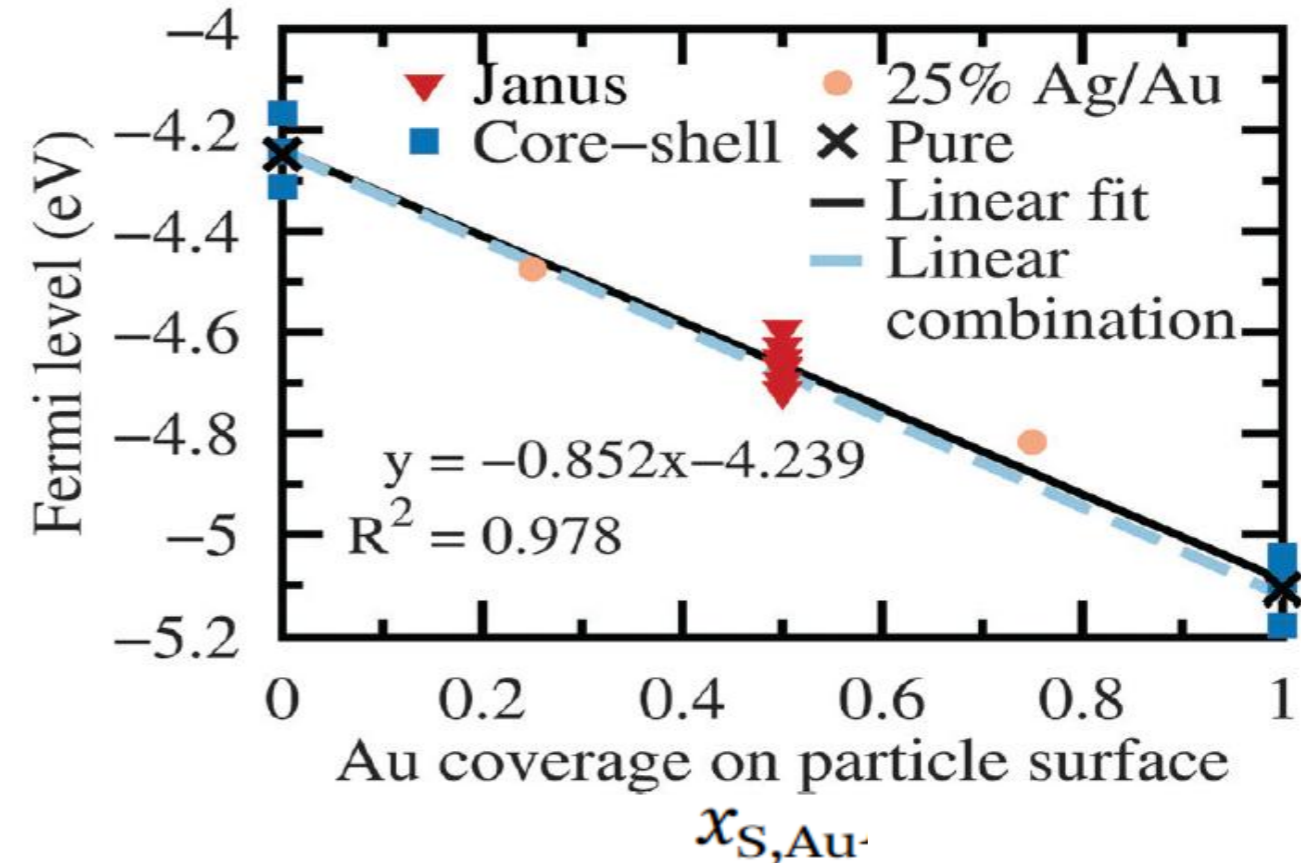
Bimetallic Nanoparticles



Optimized structures of nanoparticles with fixed atomic configuration $\text{Ag}_{252}\text{Au}_{309}$. Gold atoms are shown in yellow and silver atoms in grey.

The fraction of Au in the shell layer is indicated.

The particle with 50% Au and Ag in the shell layer is a Janus particle, whereas the particles with only a single metal in the shell are core-shell particles

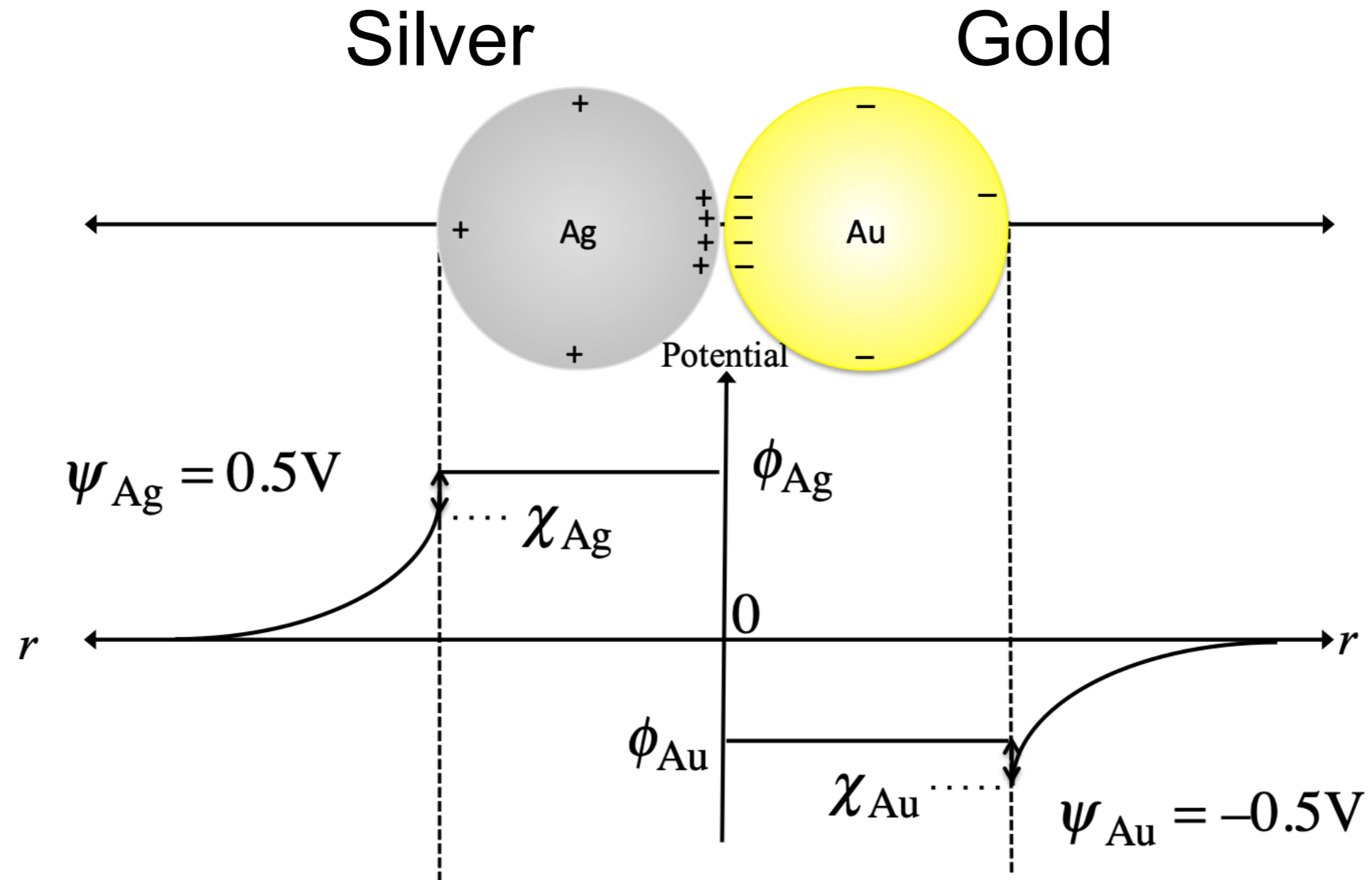


Fermi levels of the pure and bimetallic nanoparticles with different composition as a function of Au surface coverage.

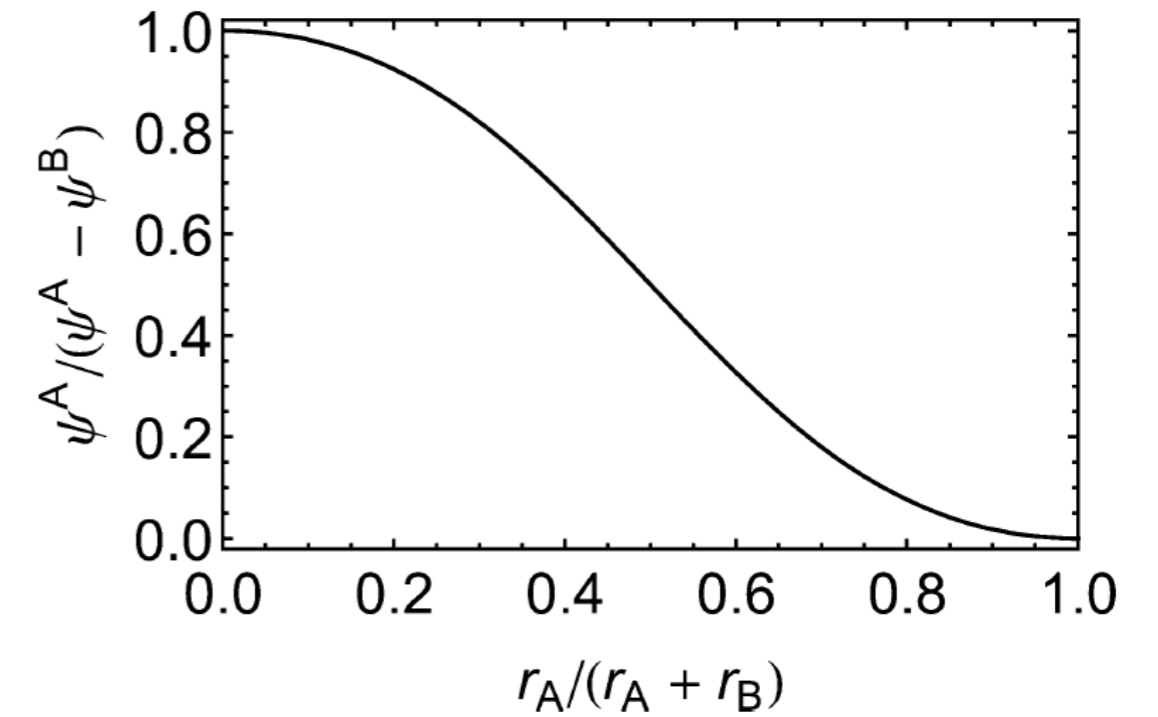
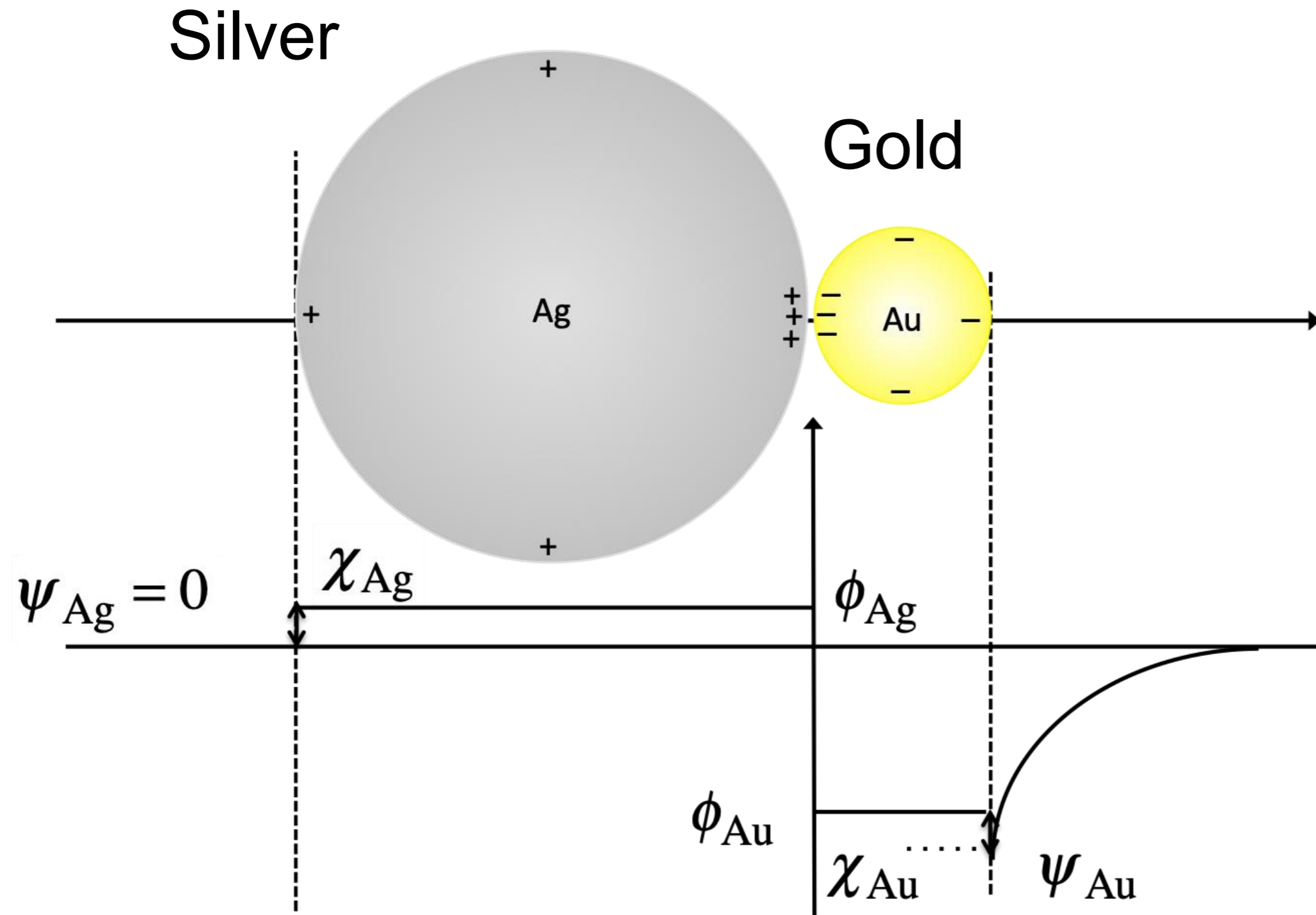
Solid line is a linear fit to all data points with fit indicated, while the dashed line is the shell composition weighted average calculated according to

$$E_{F,Au-Ag} = x_{S,Au}E_{F,Au} + x_{S,Ag}E_{F,Ag}$$

Potentiels de contact

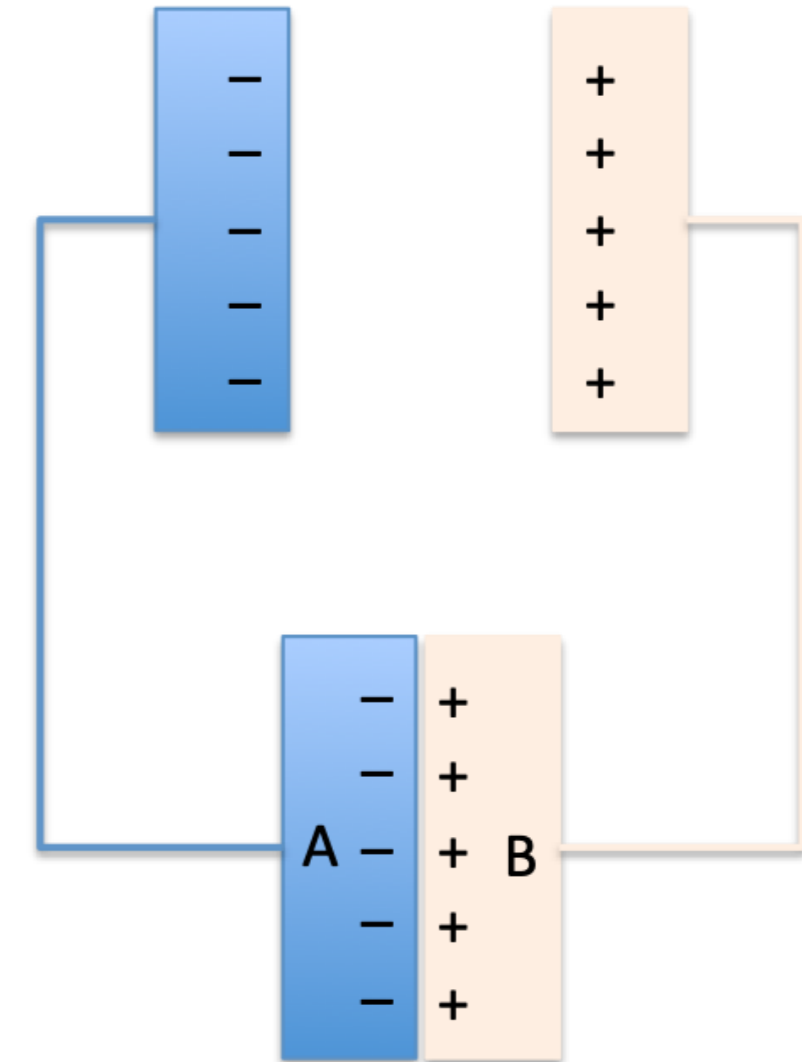
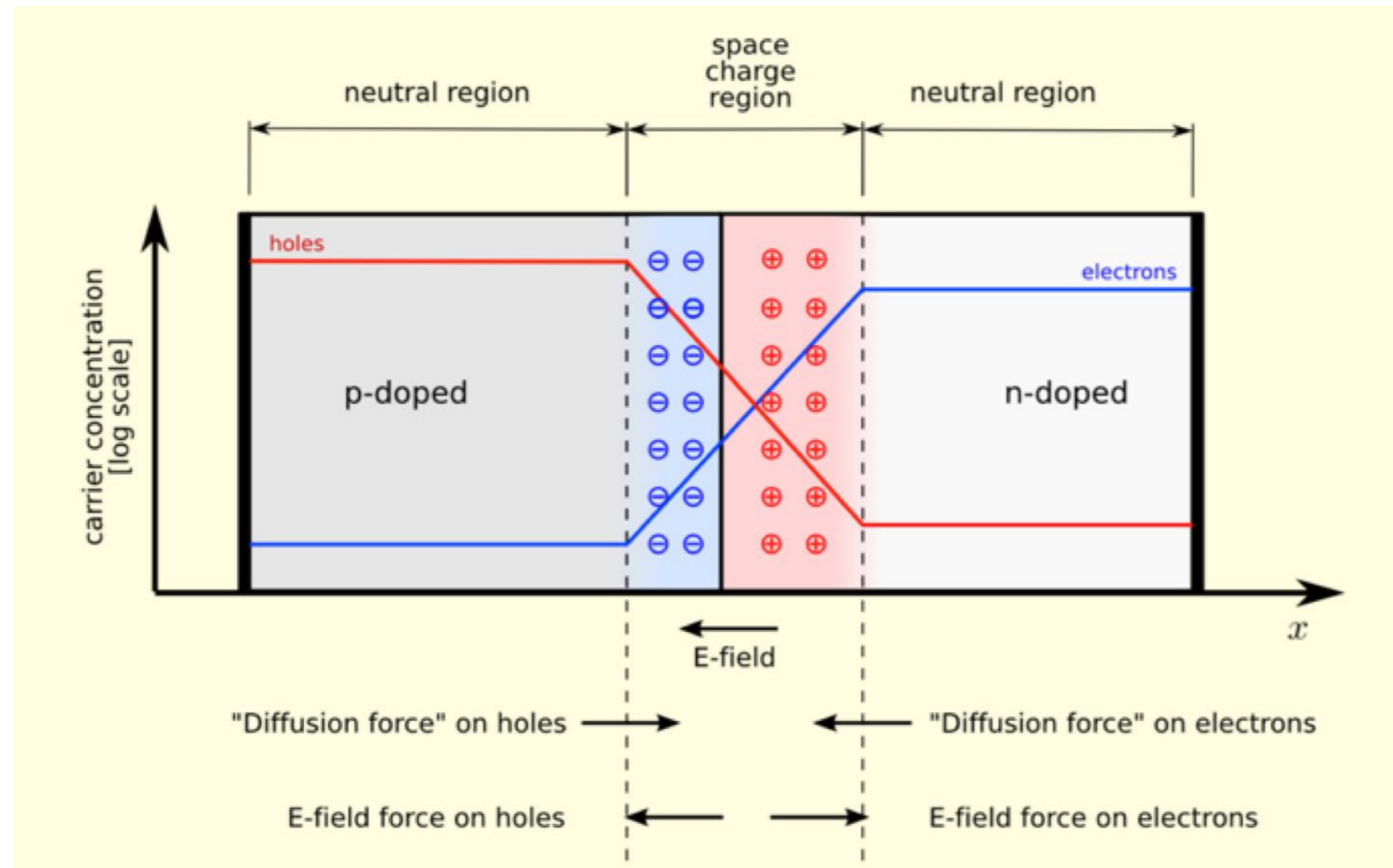


Potentiels de contact



La tension de Volta va dépendre du rayon des deux sphères.

Wikipedia



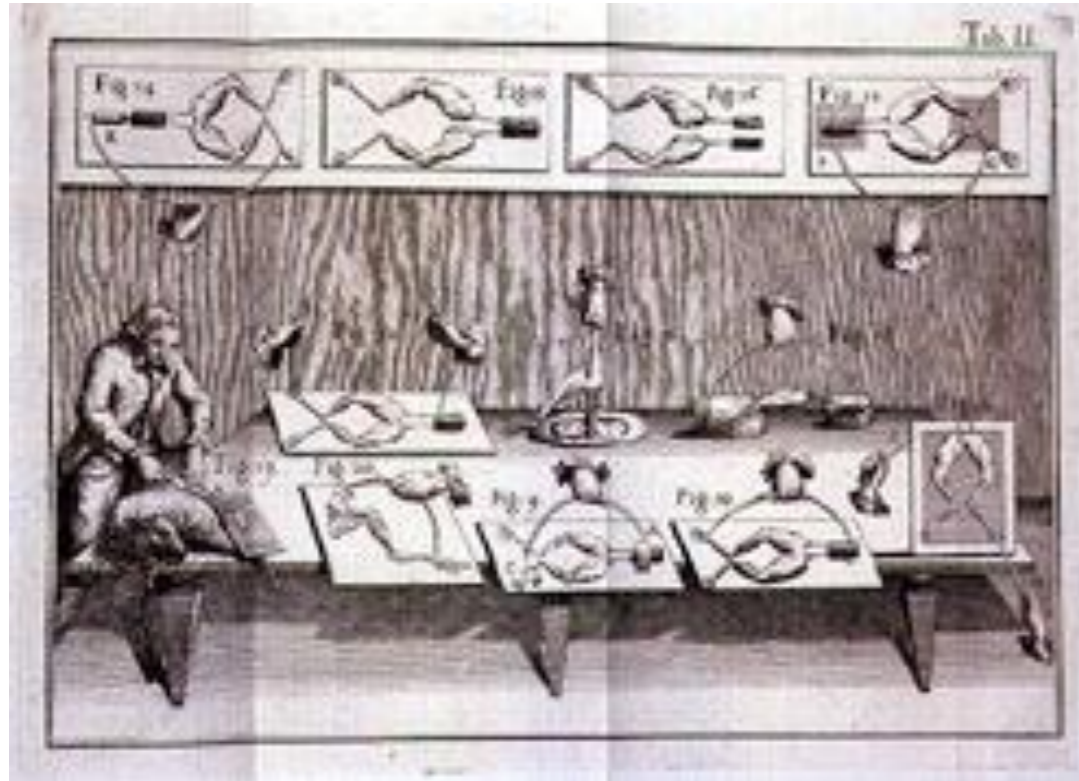
A p–n junction in thermal equilibrium with zero-bias voltage applied. Electron and hole concentration are reported with blue and red lines, respectively. **Gray regions are charge-neutral**. Light-red zone is positively charged. Light-blue zone is negatively charged. The electric field is shown on the bottom, the electrostatic force on electrons and holes and the direction in which the diffusion tends to move electrons and holes (reprinted from http://en.wikipedia.org/wiki/P–n_junction)

Potentiel électrochimique

- Potentiel électrochimique d'un ion
- Potentiel électrochimique de l'électron
- Tension de Volta
- **Tension de Galvani**
- Sonde de Kelvin

Luigi Galvani

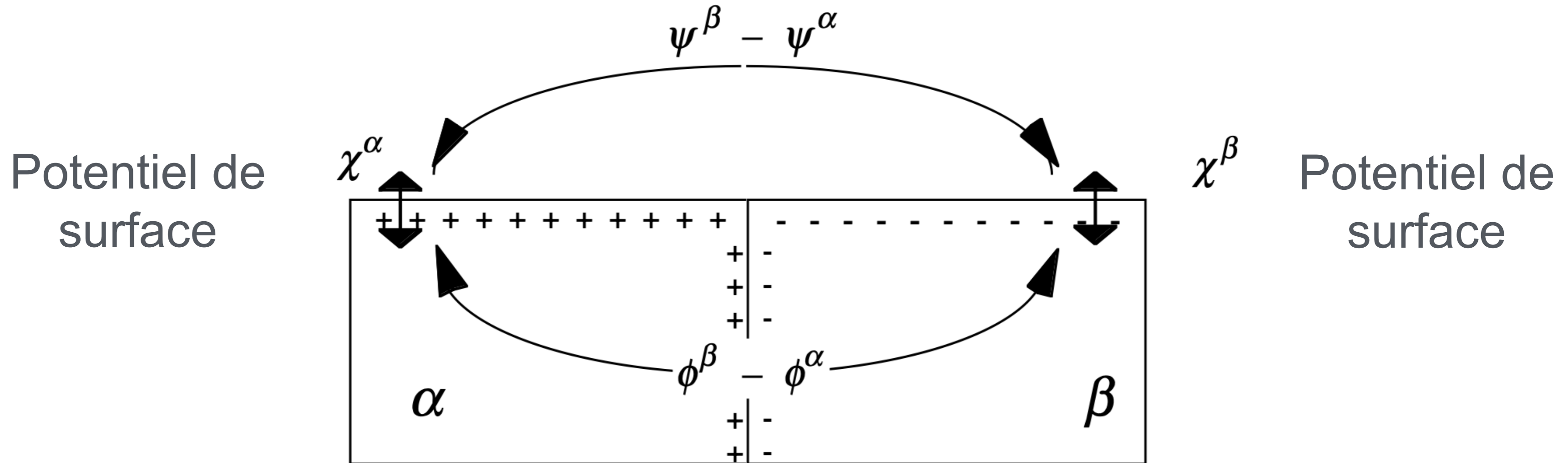
1737-1798



Bioelectricité - Interactions métal - muscles et nerfs

Tension de Galvani

Tension de Volta



$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi = \phi^{\beta} - \phi^{\alpha} = \Delta_{\alpha}^{\beta} g(\text{dip}) + \Delta_{\alpha}^{\beta} g(\text{charge})$$