

# Électrochimie des solutions

## Cours N°3

23.09.2025

Grégoire Gschwend

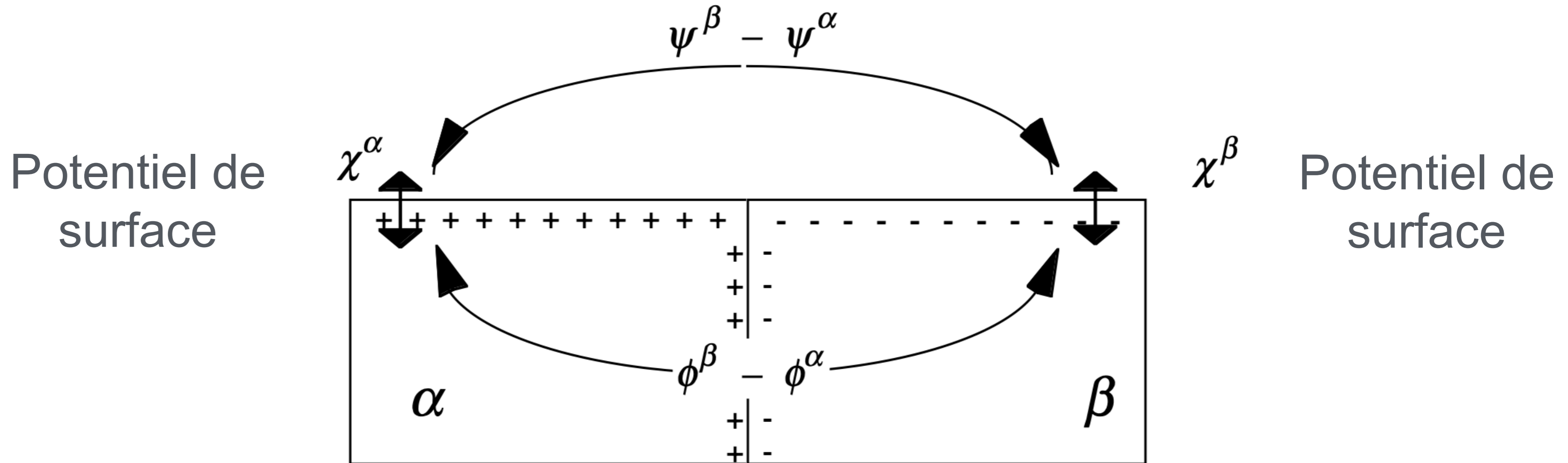
[gregoire.gschwend@csem.ch](mailto:gregoire.gschwend@csem.ch)

[paradis.naderasli@epfl.ch](mailto:paradis.naderasli@epfl.ch)

[li.jiajun@epfl.ch](mailto:li.jiajun@epfl.ch)

# Tension de Galvani

Tension de Volta



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

# Résumé:

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

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

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

$$\tilde{\mu}_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(a_i) + z_i F(\chi + \psi)$$

$$\tilde{\mu}_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(a_i) + z_i F \phi$$

$\psi_\alpha$       Potentiel de Volta

$\phi_\alpha$       Potentiel de Galvani

Potentiers chimiques:  
[kJ/mol]

Potentiers électrostatiques:  
[V]

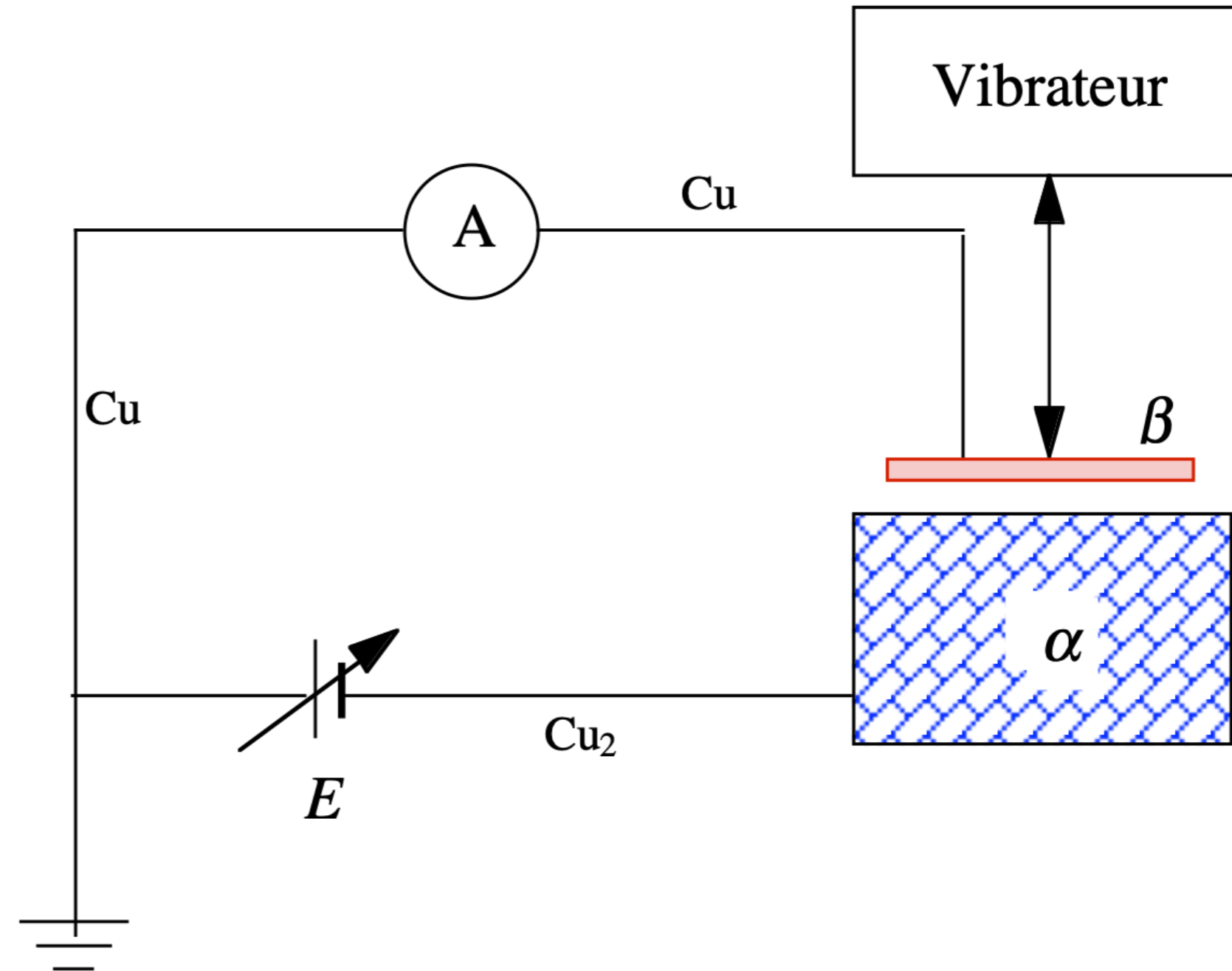
# Potentiel électrochimique

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

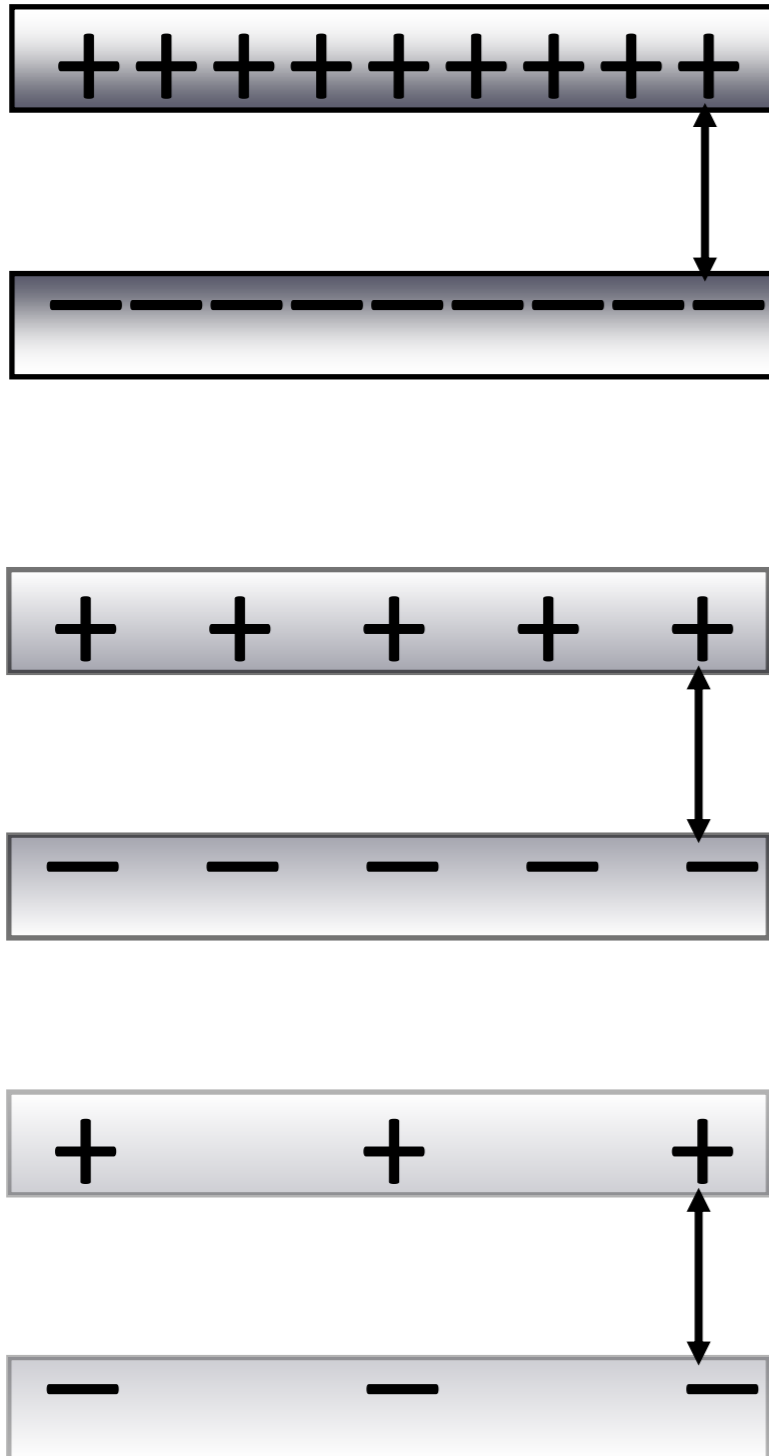
# Sonde de Kelvin

La source de tension assure la condition

$$\psi^{\alpha} = \psi^{\beta}$$



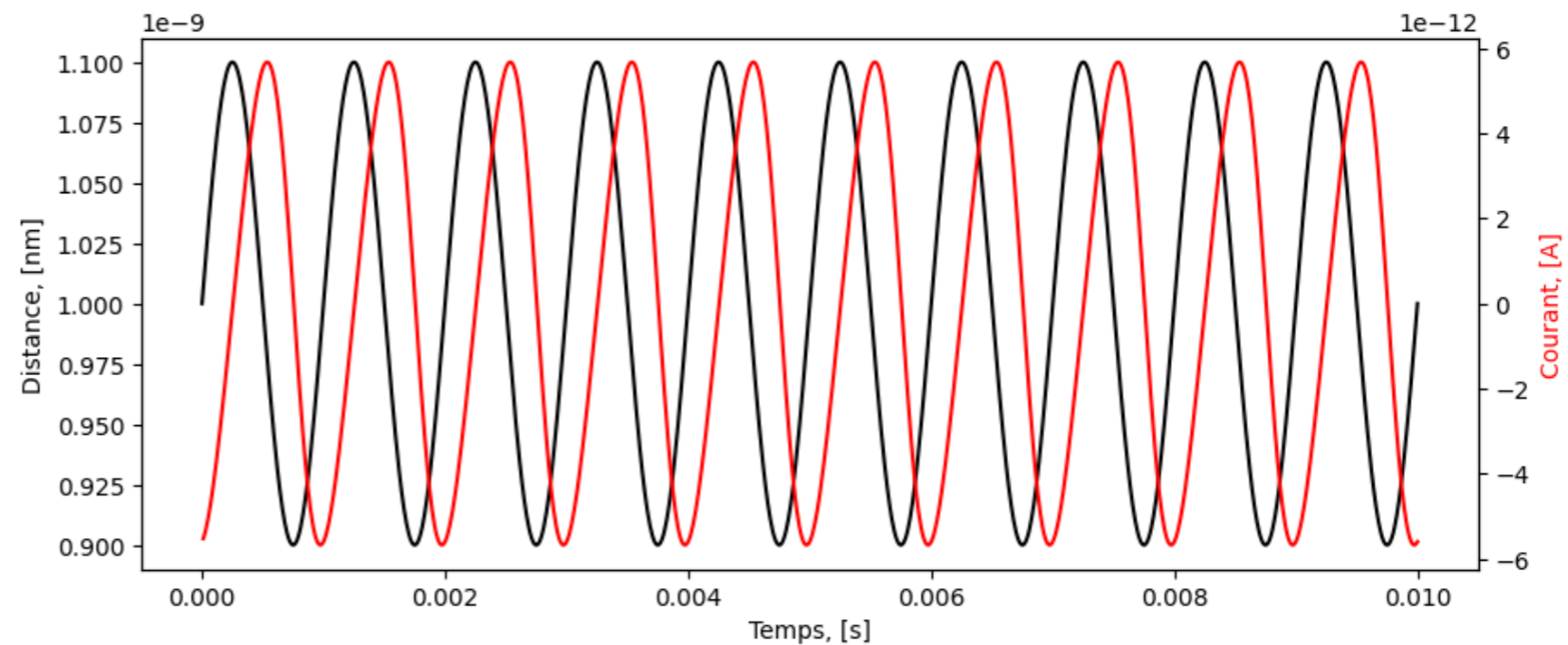
# Vibration - Courant alternatif



$$d = d_0 (1 + \delta \sin \omega t)$$

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt}$$

$$\frac{d(CV)}{dt} = \epsilon SV \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{d} \right) = -\epsilon SV \frac{\delta \omega \cos \omega t}{d_0 (1 + \delta \sin \omega t)^2}$$



# Sonde de Kelvin

Tension de compensation

$$E = \phi^{\text{Cu}_2} - \phi^{\text{Cu}} = \left( \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}} - \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}_2} \right) / F$$

$$E = \left( \tilde{\mu}_{e^-}^{\beta} - \tilde{\mu}_{e^-}^{\alpha} \right) / F = \left( \alpha_{e^-}^{\beta} - \alpha_{e^-}^{\alpha} \right) / F - \left( \psi^{\beta} - \psi^{\alpha} \right)$$

La tension de compensation mesure la différence des travaux d'extraction qui correspondrait à la tension de Volta que l'on aurait si les deux métaux étaient en contact

$$E = \left( \Phi^{\alpha} - \Phi^{\beta} \right) / F$$

# Modification

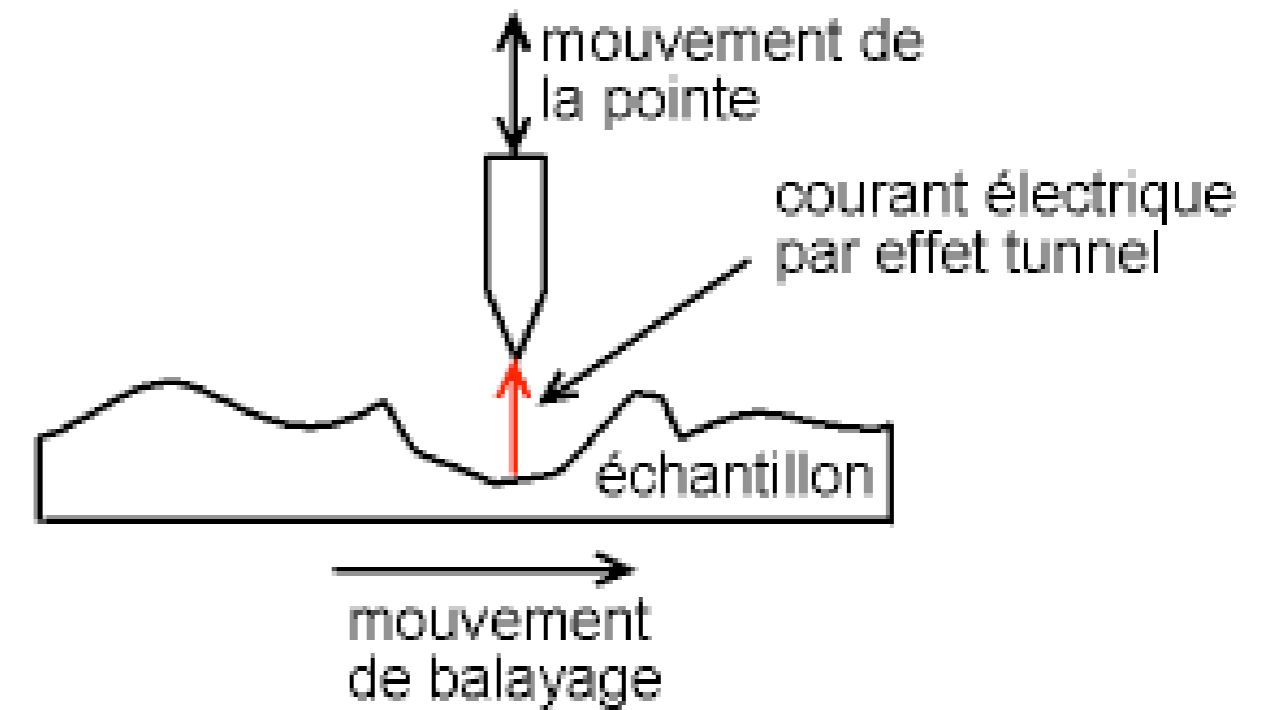
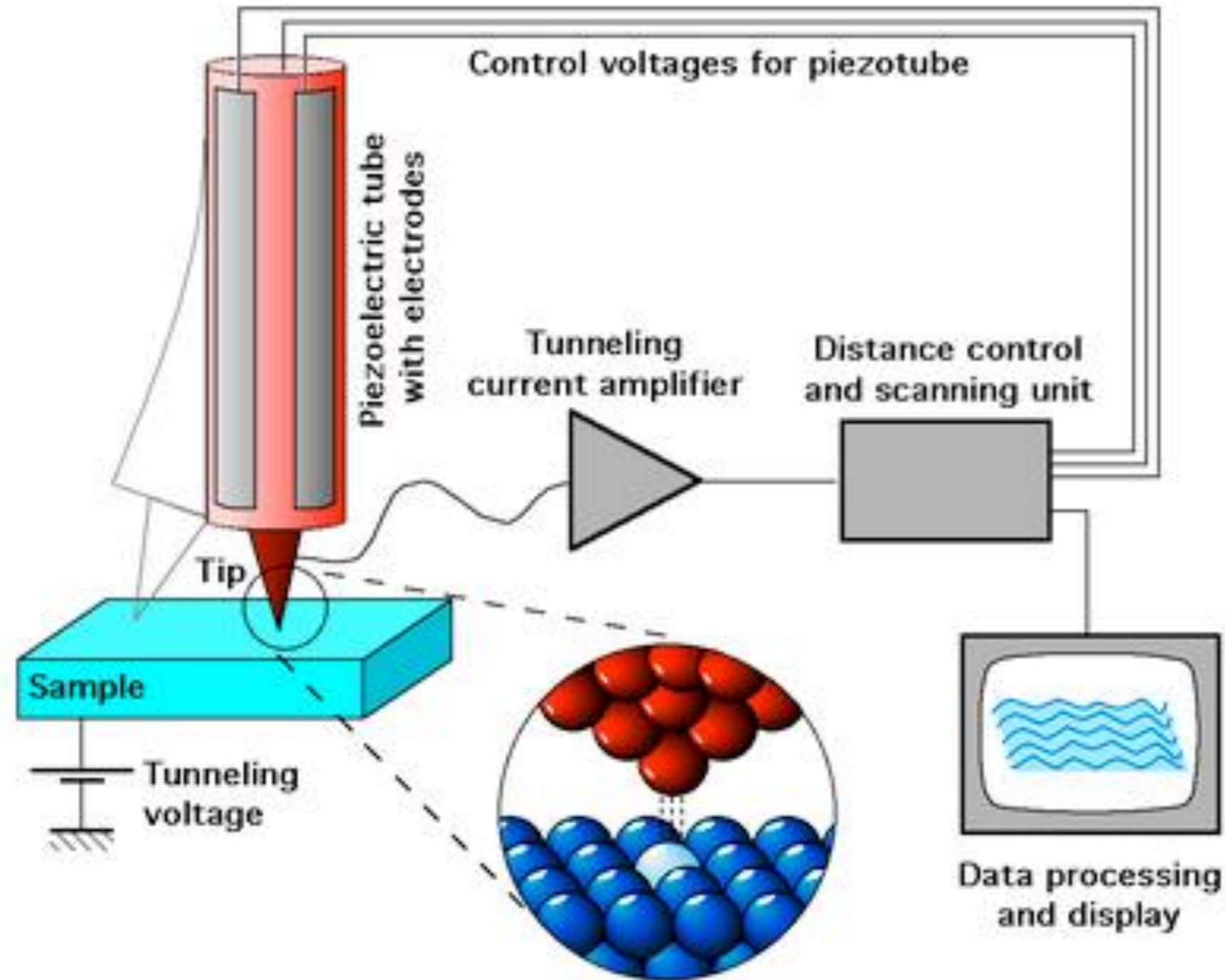
On peut modifier la surface du métal  $\alpha$  en faisant passer un gaz, e.g. CO sur Pt

Avant 
$$E^{\text{I}} = \left( \alpha_{e^-}^{\beta} - \alpha_{e^-}^{\alpha\text{I}} \right) / F$$

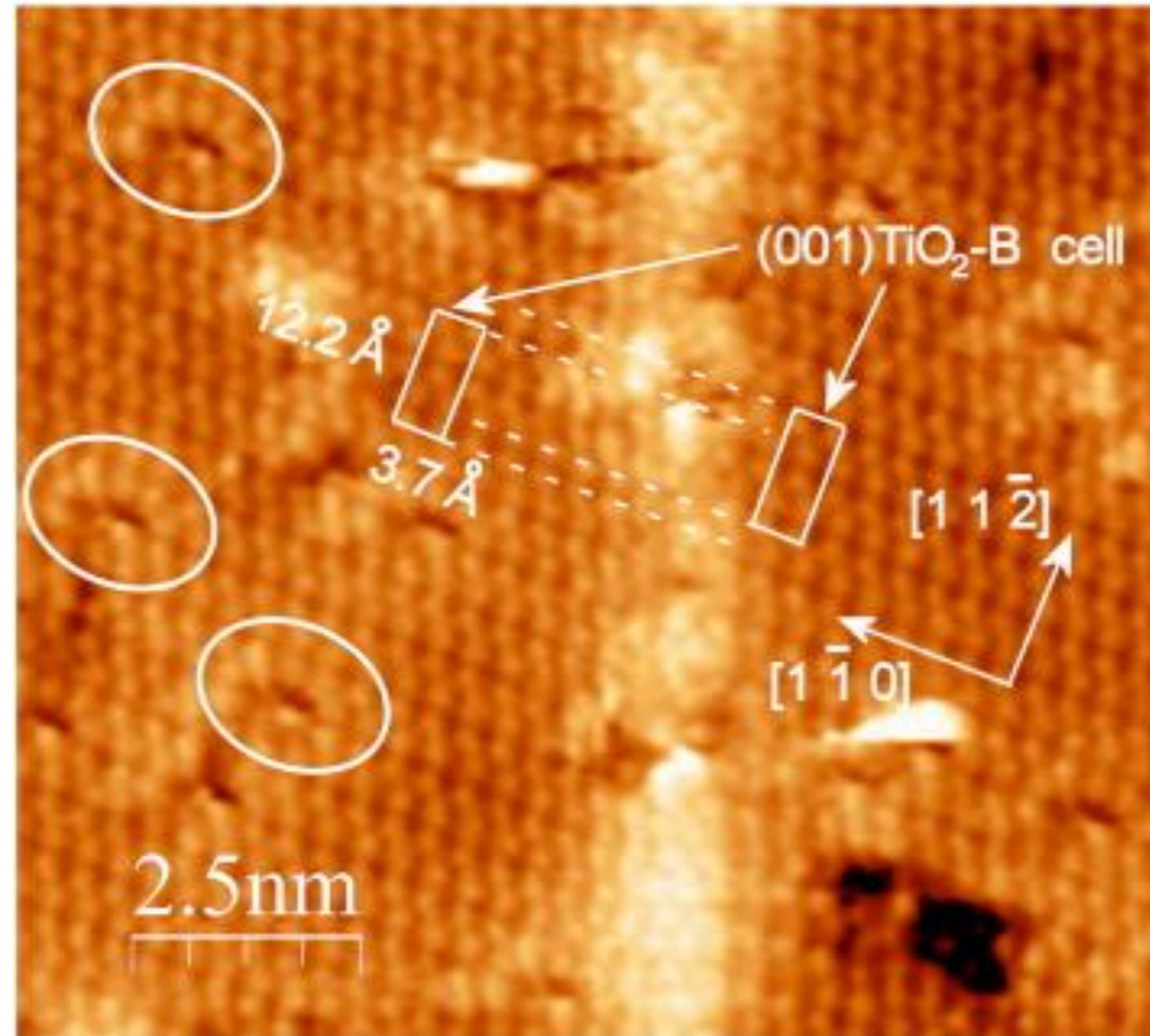
Après 
$$E^{\text{II}} = \left( \alpha_{e^-}^{\beta} - \alpha_{e^-}^{\alpha\text{II}} \right) / F$$

$$E^{\text{II}} - E^{\text{I}} = \chi^{\alpha\text{II}} - \chi^{\alpha\text{I}}$$

# Microscope à effet tunnel



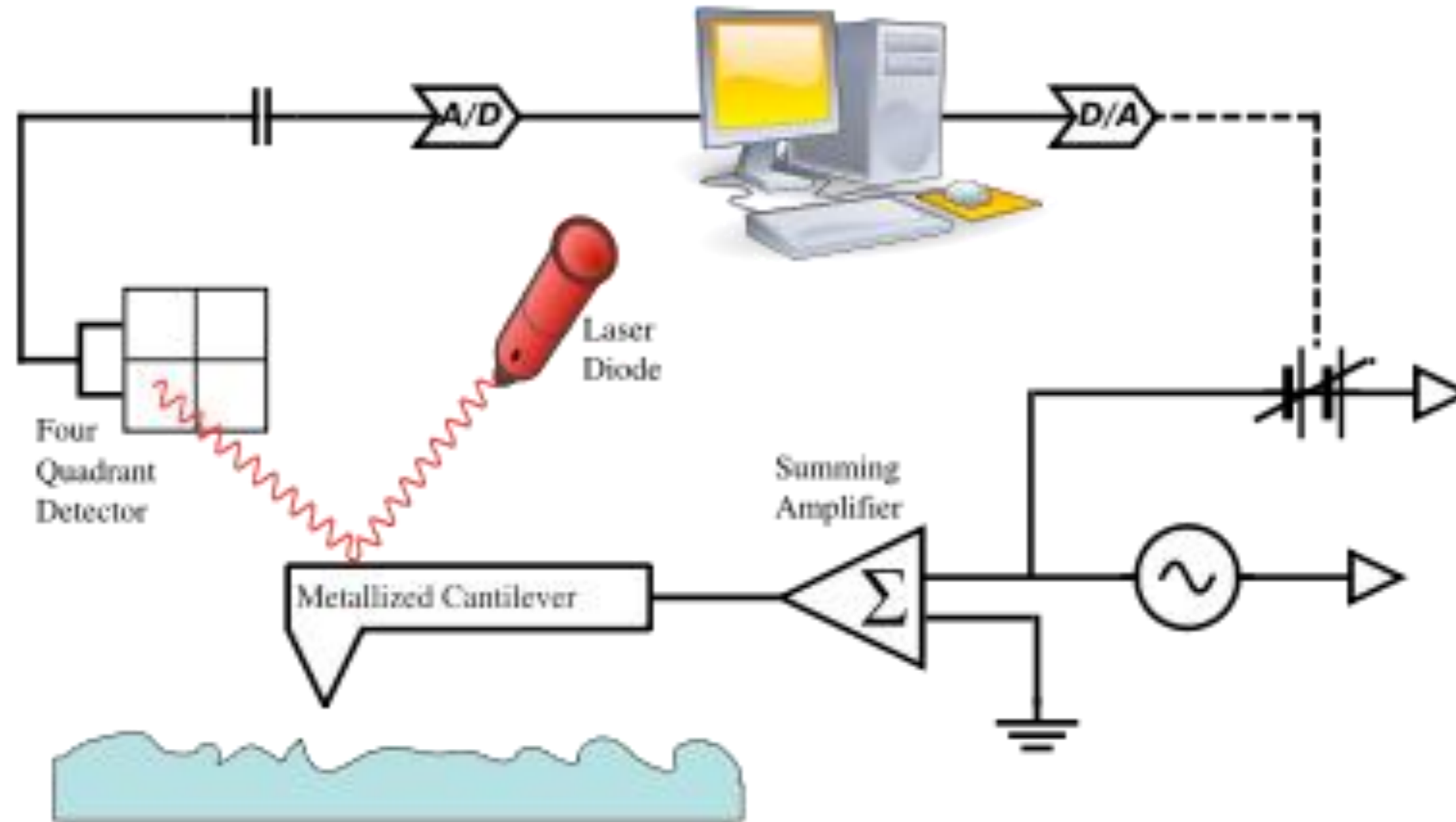
Nobel prize 1986



Surface Science, 603 (2013)173

Atomic resolution  $13 \times 11 \text{ nm}^2$  STM frame ( $V = + 1.3 \text{ V}$ ,  $I = 1.9 \text{ nA}$ ) of two neighbour islands showing the rect'-TiO<sub>2</sub> surface cell. The dashed lines remark the cell shift across island boundaries, while surface defects are indicated by white ellipsis. The Pt(111) substrate directions are indicated by white arrows.

# Microscope à sonde de Kelvin



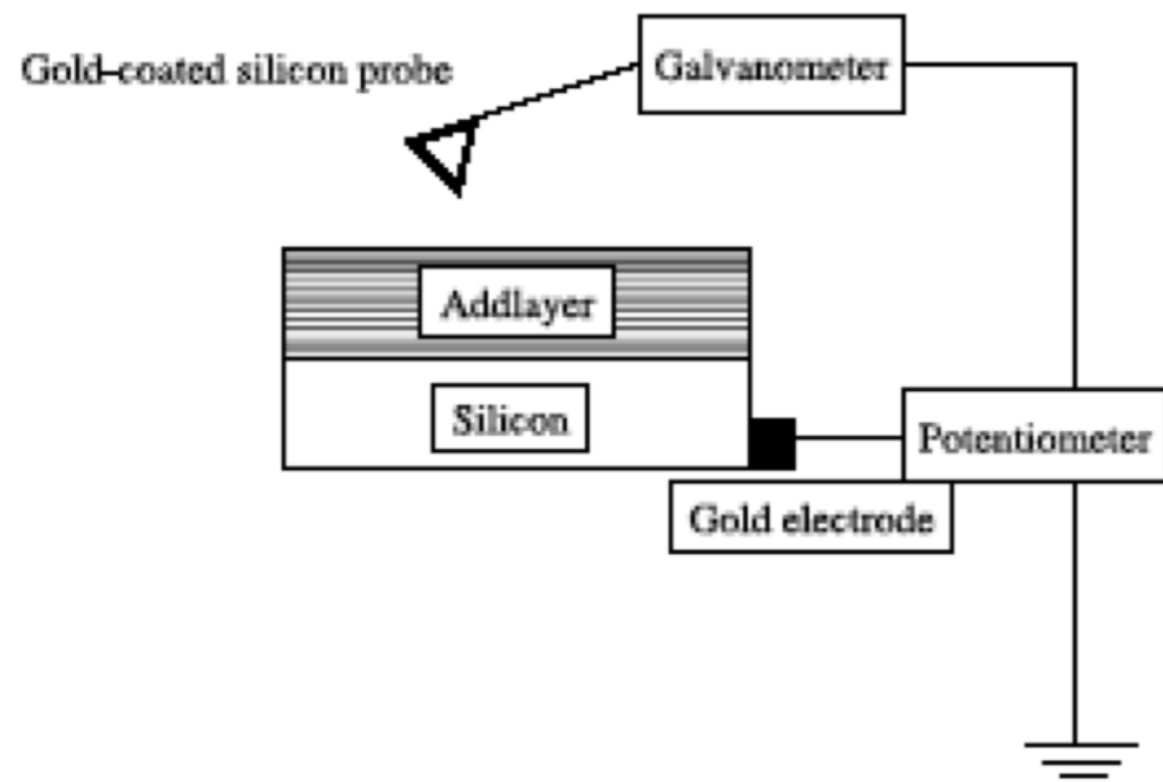
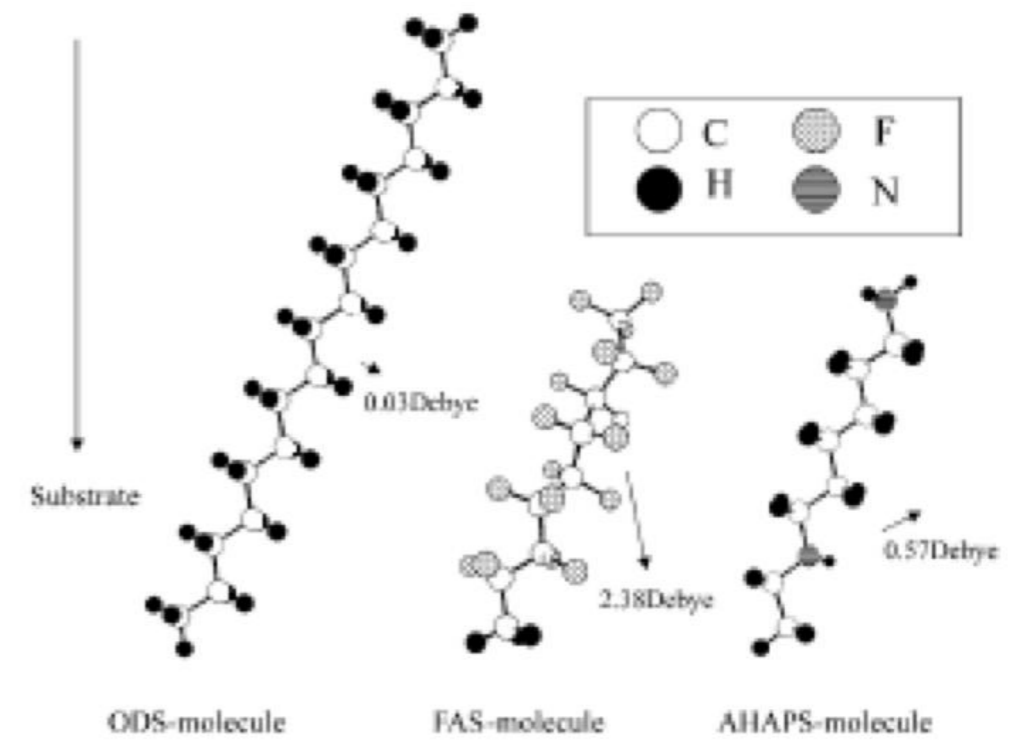
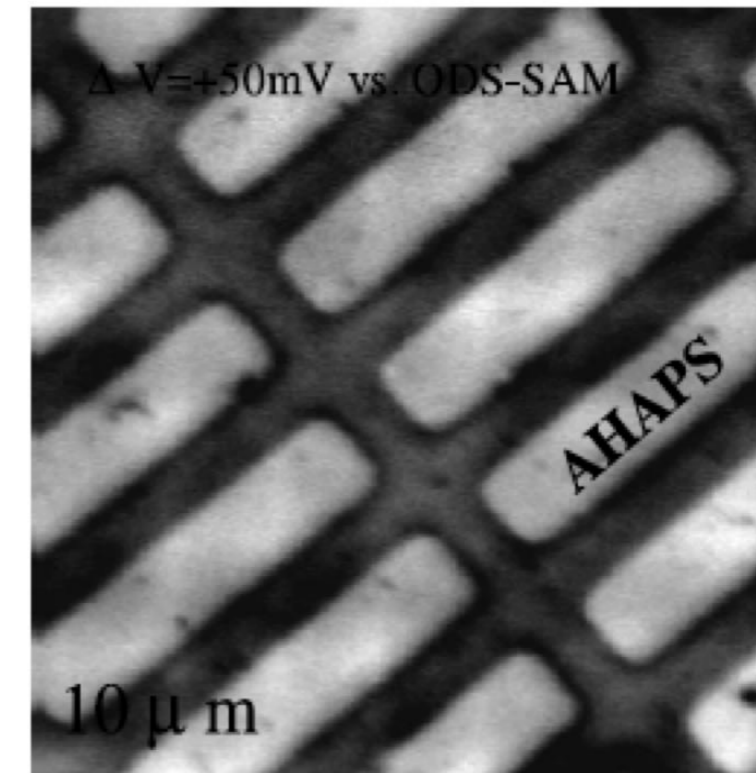
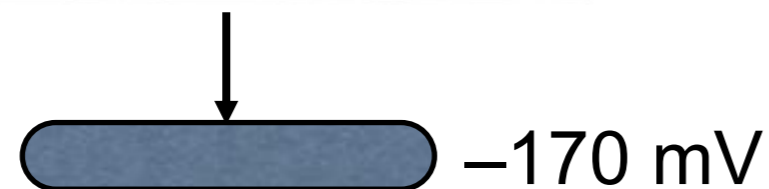
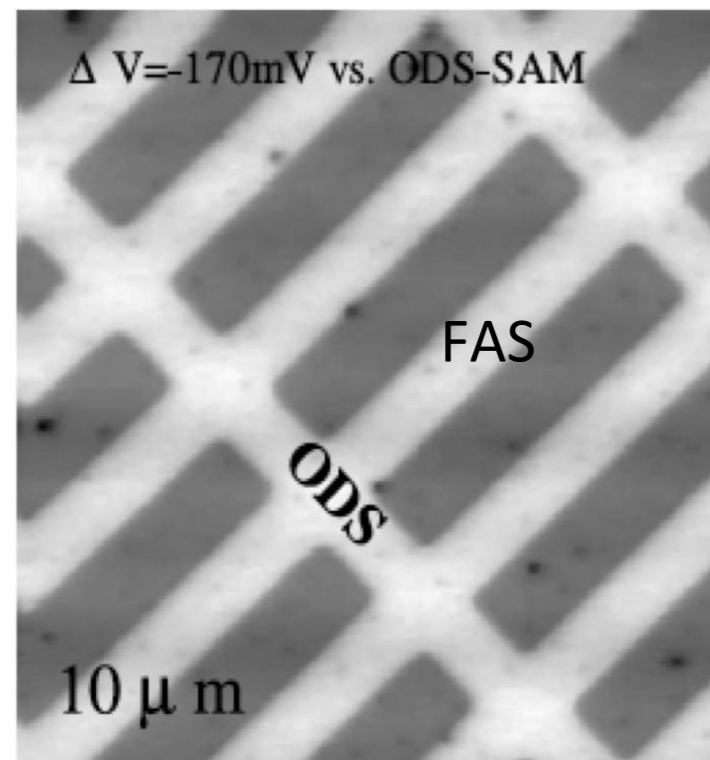


Fig. 3. Schematic diagram showing principle of KPFM.

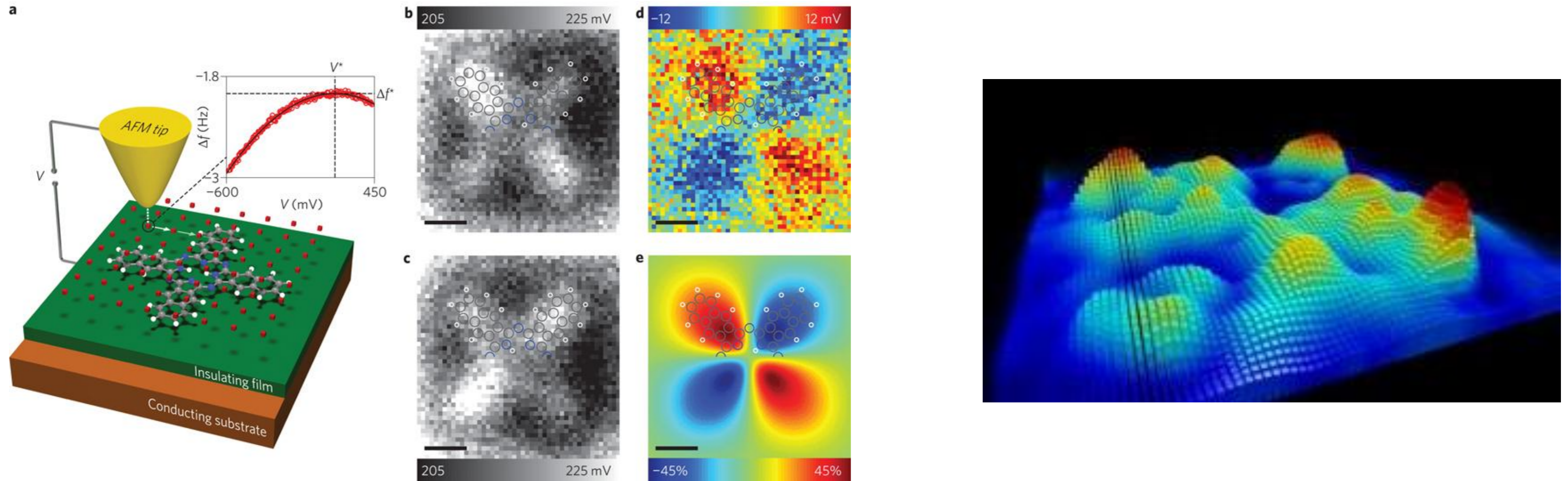


AHAPS:  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

FAS:  $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



# Kelvin probe molecular imaging



3D representation of the experimental Kelvin probe force microscopy image of a single naphthalocyanine molecule, recorded with a CO-functionalized tip.

# Objectifs d'apprentissage:

## Bases thermodynamiques et électrostatique

- Comprendre la notion de potentiel chimique et de potentiel électrochimique
- Activités et concentrations
- Savoir utiliser les différents potentiels électriques entre phases et aux interfaces.

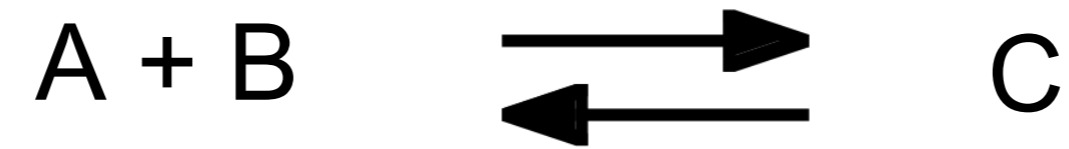
# Équilibres électrochimiques

- Equation de Nernst
- Piles et accumulateurs
- Spéciation - Diagramme de Pourbaix
- Transfert d'ions
- Echangeurs d'ions

# Objectifs d'apprentissage: Applications analytiques

- Potentiométrie - Titrage rédox
- pH - Electrode à pH - ISE
- Introduction à la spéciation
- Diagramme de Pourbaix

# Équilibre chimique



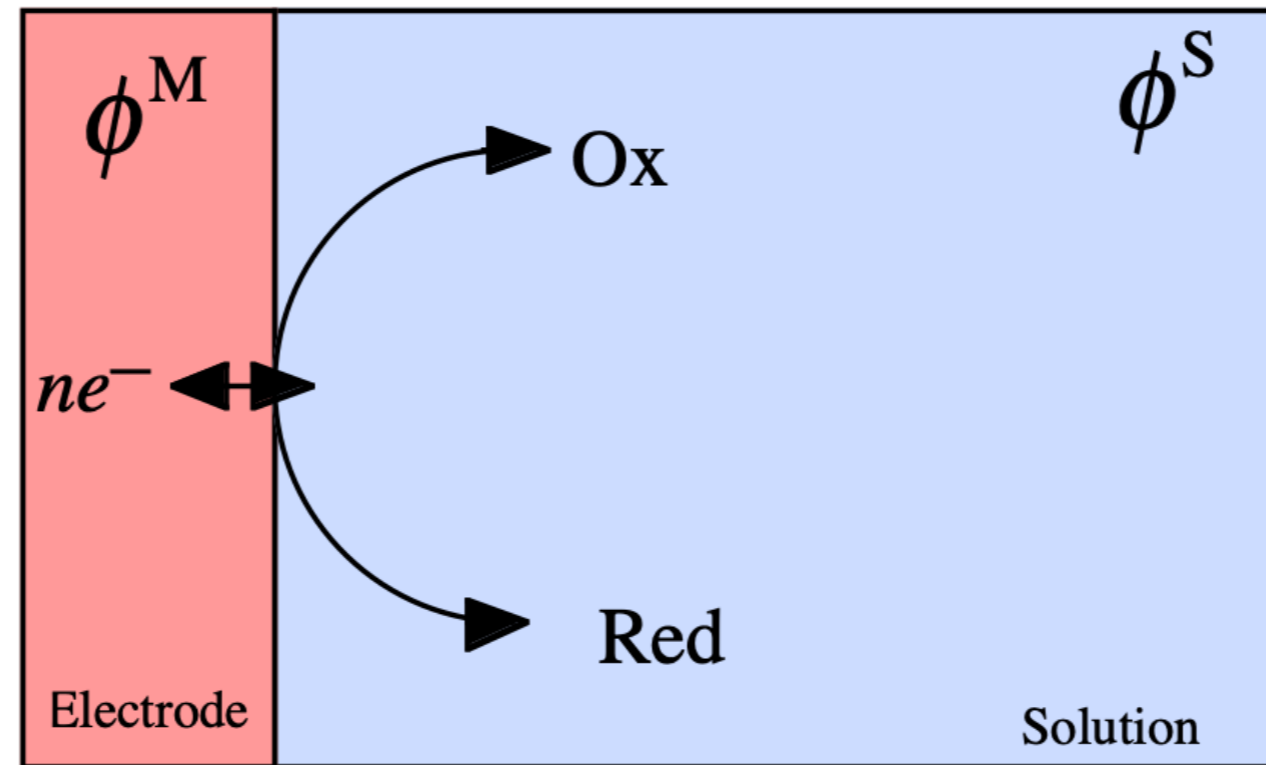
A l'équilibre

$$\Delta G = \mu_C - (\mu_B + \mu_A) = 0$$

La constante d'équilibre ne dépend que de la température

$$K_e = \frac{a_C}{a_A a_B} = \exp^{-\Delta G^\ominus / RT}$$

# Réaction Rédox



Energie de Gibbs électrochimique de la réaction

$$\Delta\tilde{G} = \tilde{\mu}_{\text{red}}^S - (\tilde{\mu}_{\text{ox}}^S + n\tilde{\mu}_{e^-}^M) = 0$$

# Réaction rédox

En développant

$$\left[ \mu_{\text{red}}^{\ominus, S} + RT \ln a_{\text{red}}^S + z_{\text{red}} F \phi^S \right] - \left[ \mu_{\text{ox}}^{\ominus, S} + RT \ln a_{\text{ox}}^S + z_{\text{ox}} F \phi^S \right] - n \left[ \mu_{e^-}^M - F \phi^M \right] = 0$$

Nombre d'électrons échangés  $n = z_{\text{ox}} - z_{\text{red}}$

Tension de Galvani et Energie de Gibbs chimique

$$\begin{aligned} nF(\phi^M - \phi^S) &= \left[ \mu_{\text{ox}}^{\ominus, S} - \mu_{\text{red}}^{\ominus, S} + n\mu_{e^-}^M \right] + RT \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) \\ &= -\Delta G^\ominus + RT \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) = -\Delta G \end{aligned}$$

# Réaction rédox

La constante d'équilibre dépend aussi de la différence de potentiel interne entre les phases

$$K_e = \frac{a_{\text{red}}^S}{a_{\text{ox}}^S} = \exp^{-\Delta G^\ominus / RT} \exp^{-nF(\phi^M - \phi^S) / RT}$$

L' électrochimiste contrôle la destinée des réactions rédox en contrôlant la tension entre les phases

# Équation de Nernst

- Approche empirique
- Approche thermodynamique
- Approche statistique de Fermi-Dirac
- Approche potentiel électrochimique
- Potentiel rédox absolu

# Walther Hermann Nernst



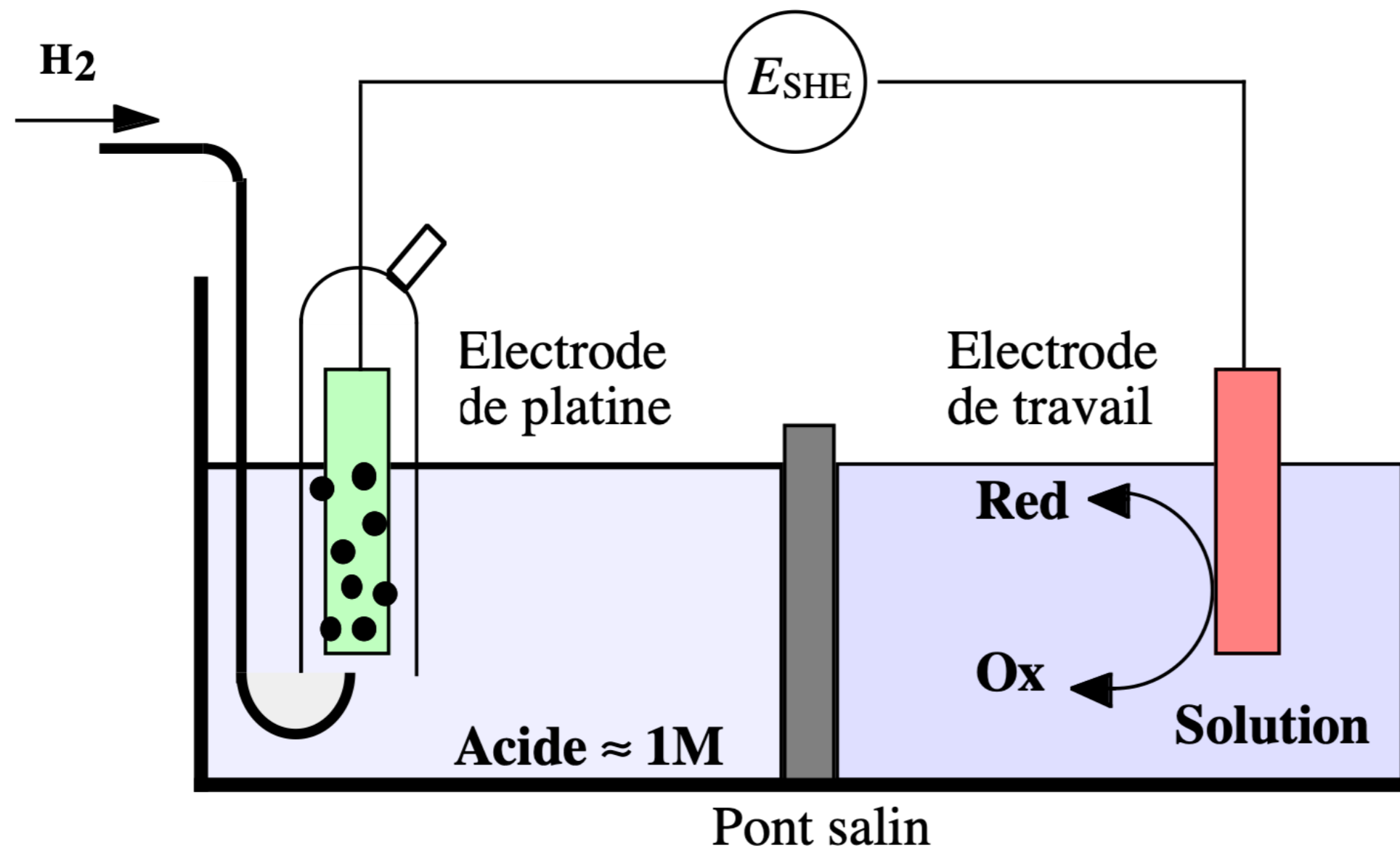
Walther Hermann Nernst was born in Briesen, West Prussia, on June 25, 1864. His father, Gustav Nernst, was a district judge. He spent his early school years at Graudentz, and subsequently went to the Universities of Zurich, Berlin and Graz (Ludwig Boltzmann and Albert von Ettinghausen), studying physics and mathematics, before proceeding to Wurzburg (Friedrich Kohlrausch), where he graduated in 1887 with a thesis on electromotive forces produced by magnetism in heated metal plates. He joined Wilhelm Ostwald at Leipzig University, where van 't Hoff and Arrhenius were already established, and it was in this distinguished company of physical chemists that Nernst began his important researches.

In 1894 he received invitations to the Physics Chairs in Munich and in Berlin, as well as to the Physical Chemistry Chair in Göttingen. He accepted this latter invitation, and in Göttingen founded the Institute for Physical Chemistry and Electrochemistry and became its Director. In 1905 he was appointed Professor of Chemistry, later of Physics, in the University of Berlin, becoming Director of the newly-founded "Physikalisch-Chemisches Institut" in 1924. He remained in this position until his retirement in 1933.

# Equation de Nernst

$$E_{\text{SHE}} = \left[ E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}^{\text{S}}}{a_{\text{red}}^{\text{S}}} \right)$$

Voltmètre à haute impédance d'entrée



L'approche empirique consiste à mesurer la différence de potentiel en fonction des concentrations des espèces rédox.

# Potentiel rédox formel

Potentiel rédox standard  $E_{\text{SHE}} = \left[ E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}^{\text{S}}}{a_{\text{red}}^{\text{S}}} \right)$

Potentiel rédox formel (standard apparent)

$$\left[ E_{\text{ox/red}}^{\ominus'} \right]_{\text{SHE}} = \left[ E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \right)$$

Equation de Nernst  $E_{\text{SHE}} = \left[ E_{\text{ox/red}}^{\ominus'} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$

# Exercice

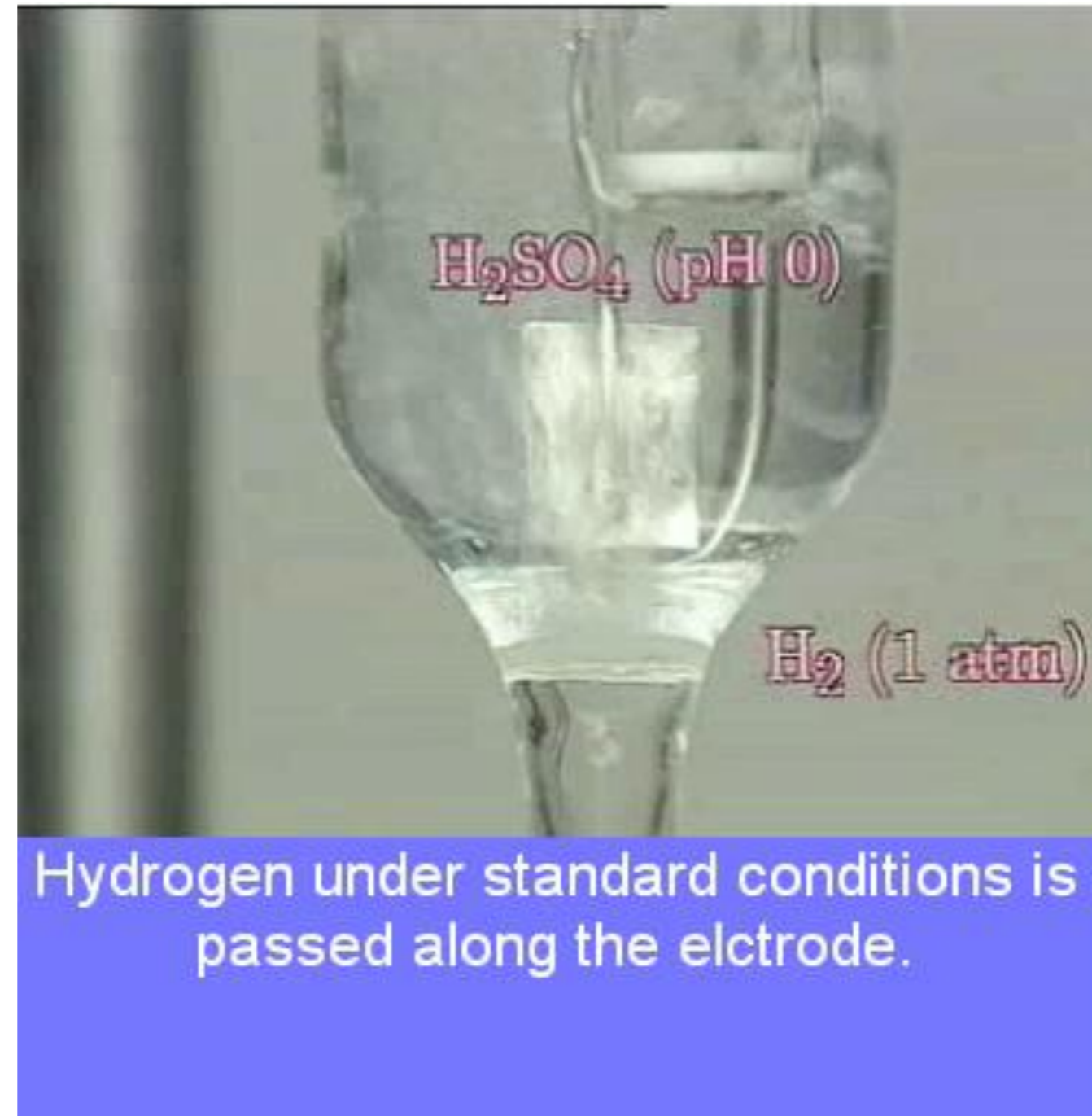
Ecrire l'équation de Nernst si la réaction rédox est un équilibre entre une électrode en cuivre et une solution de sulfate de cuivre

$$E_{\text{SHE}} = \left[ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{S}}}{a_{\text{Cu}}^{\text{M}}} \right)$$

Si l'électrode est en cuivre pur

$$E_{\text{SHE}} = \left[ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{S}}$$

# Electrode à hydrogène



# Exercice

Sachant que  $\left[ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0.340 \text{ V}$

quelle valeur devrait-on mesurer pour une solution de 1M?

$$\begin{aligned} E_{\text{SHE}} &= \left[ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{S}} \\ &\approx 0.340 \text{ V} \end{aligned}$$

Sachant que  $\left[ E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = -0.763 \text{ V}$

quelle valeur devrait-on mesurer pour une solution de 1M?

$$\begin{aligned} E_{\text{SHE}} &= \left[ E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{S}} \\ &\approx -0.763 \text{ V} \end{aligned}$$

# Echelle des potentiels rédox standard

Zéro relatif = Potentiel de réduction du proton aqueux

$$\left[ E_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2}^\ominus \right]_{\text{SHE}} = 0 \text{ V}$$

Potentiel standard positif : Espèce oxydée est un oxydant

$$\left[ E_{\text{MnO}_4^- , \text{Mn}^{2+}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} = 1.51 \text{ V}$$

Potentiel standard négatif : Espèce réduite est un réducteur

$$\left[ E_{\text{Li}^+ / \text{Li}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} = -3.045 \text{ V}$$

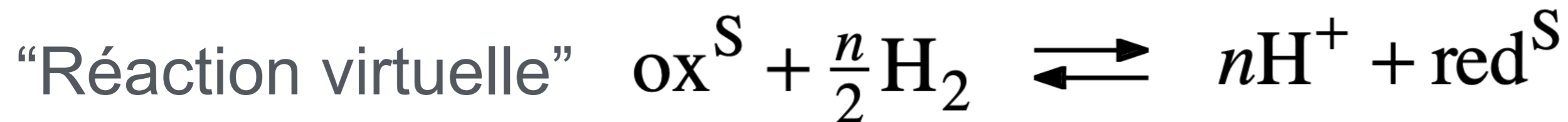
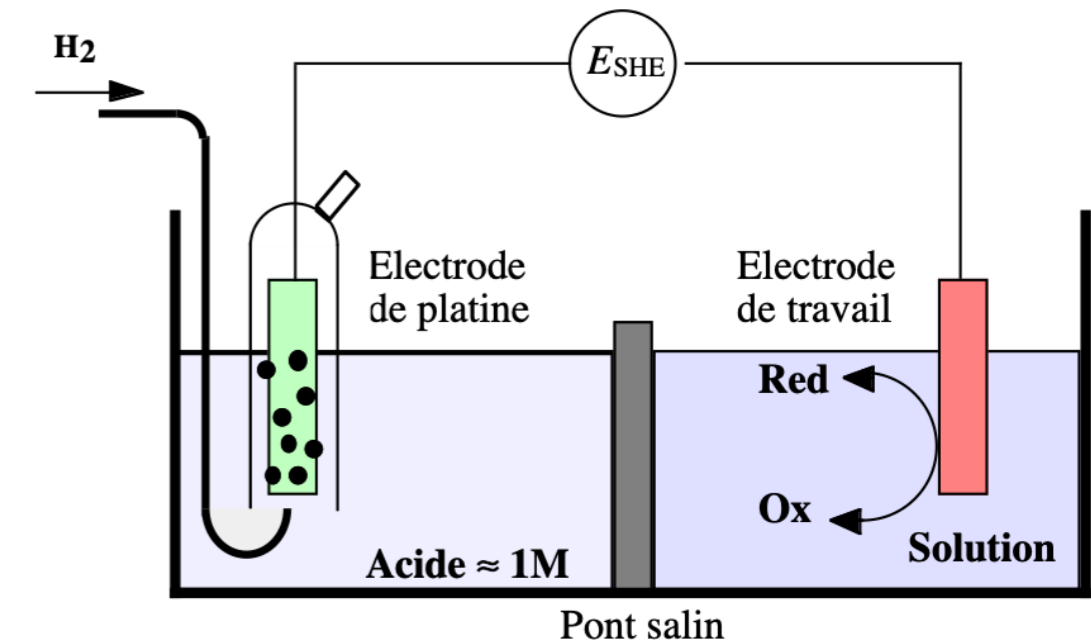
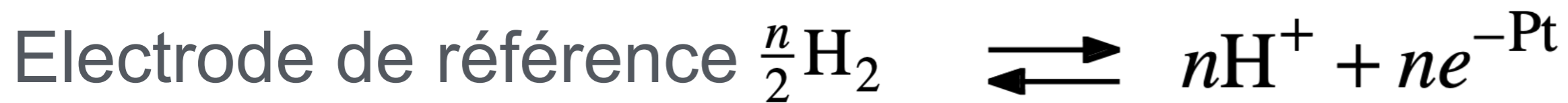
# Questions?

- Quel est le potentiel rédox standard d'un métal noble?
- Pourquoi le sodium métal réagit-il avec l'eau?
- Qu'est-ce qu'un anti-oxydant?

# Equation de Nernst

- Approche empirique
- **Approche thermodynamique**
- Approche statistique de Fermi-Dirac
- Approche potentiel électrochimique
- Potentiel rédox absolu

# Approche thermodynamique



Cette réaction n'est pas à l'équilibre car le passage des électrons est interdit

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\ominus + RT \ln \left[ \frac{a_{\text{red}}^S \left( a_{\text{H}^+}^S \right)^n \left( p^{\ominus} \right)^{n/2}}{a_{\text{ox}}^S f_{\text{H}_2}^{n/2}} \right]$$

# Approche thermodynamique

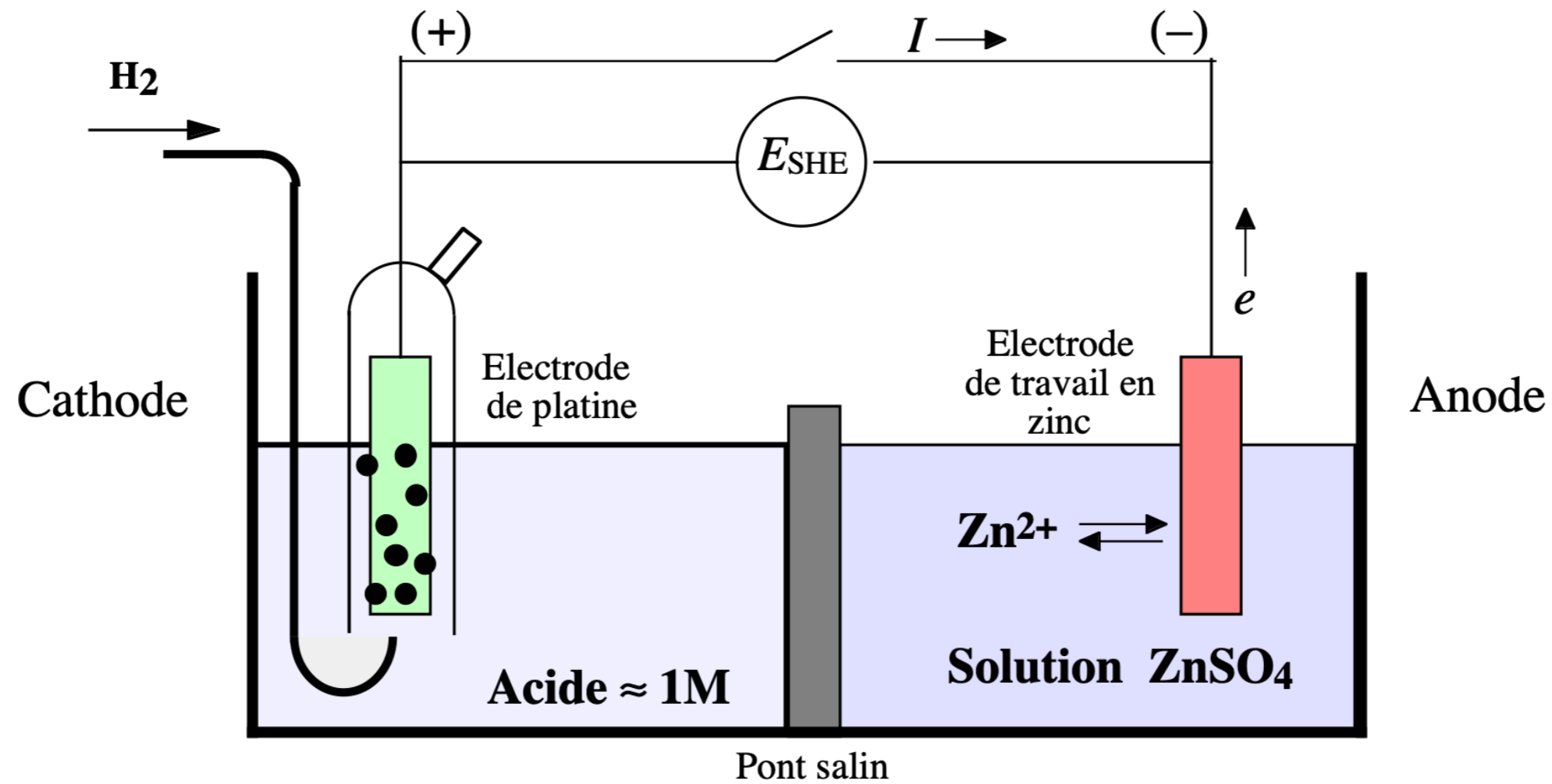
Potentiel d'électrode = – Energie de Gibbs de la réduction par l'hydrogène /  $nF$

$$\begin{aligned} E_{\text{SHE}} &= -\frac{\Delta G_r}{nF} = -\frac{\Delta G_r^\ominus}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{\text{ox}}^S f_{\text{H}_2}^{n/2}}{a_{\text{red}}^S (a_{\text{H}^+}^S)^n (p^\ominus)^{n/2}} \right] \\ &= \left[ E_{\text{ox/red}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) \end{aligned}$$

Potentiel rédox standard

$$\left[ E_{\text{ox/red}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} = -\Delta G_r^\ominus / nF = \left[ \mu_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \mu_{\text{red}}^{\ominus,S} - n \mu_{\text{H}^+}^{\ominus,S} + \frac{n}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right] / nF$$

# Dissolution électrochimique du zinc



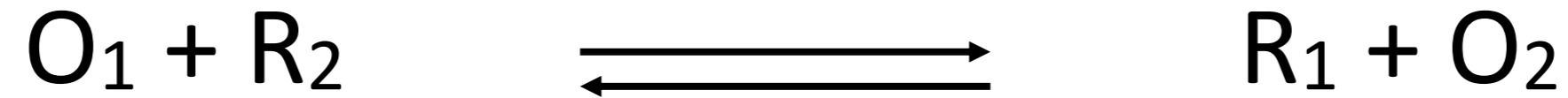
Si l'on ferme le circuit, nous avons une dissolution du zinc comme si ce dernier était plongé directement dans l'acide

$$\Delta G_d = -\Delta G_r = 2FE = 2F(V_a - V_c)$$

Pour une solution 1M, on a

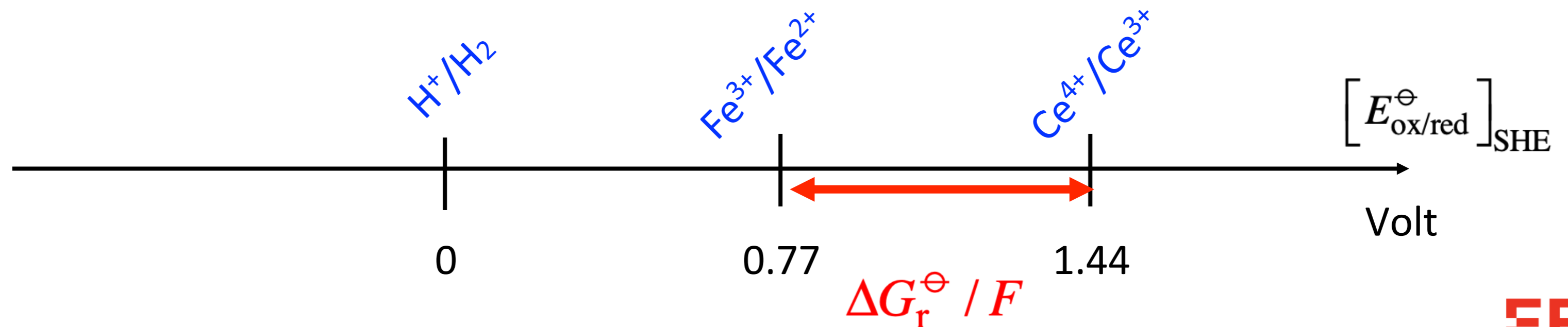
$$\Delta G_d = -2 \cdot 10^5 \cdot 0.75 = -150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

# Réactions en solution

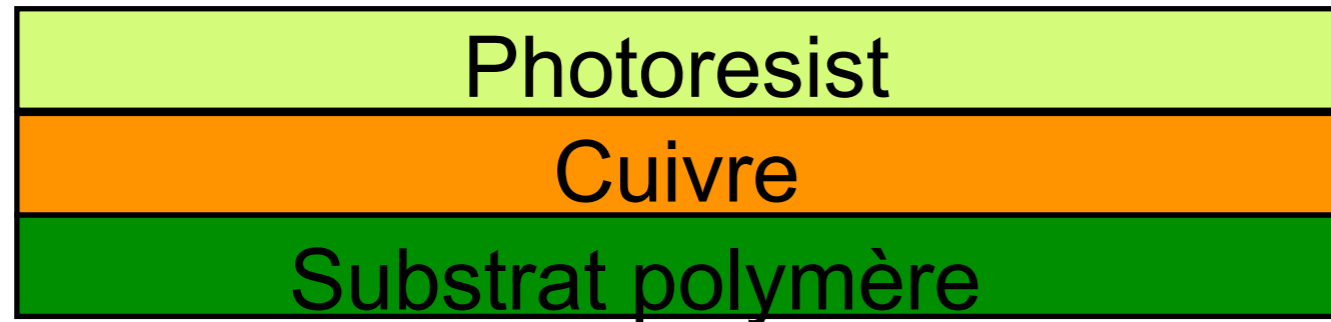


Démontrer que l'énergie de Gibbs standard de la réaction rédox est donnée par

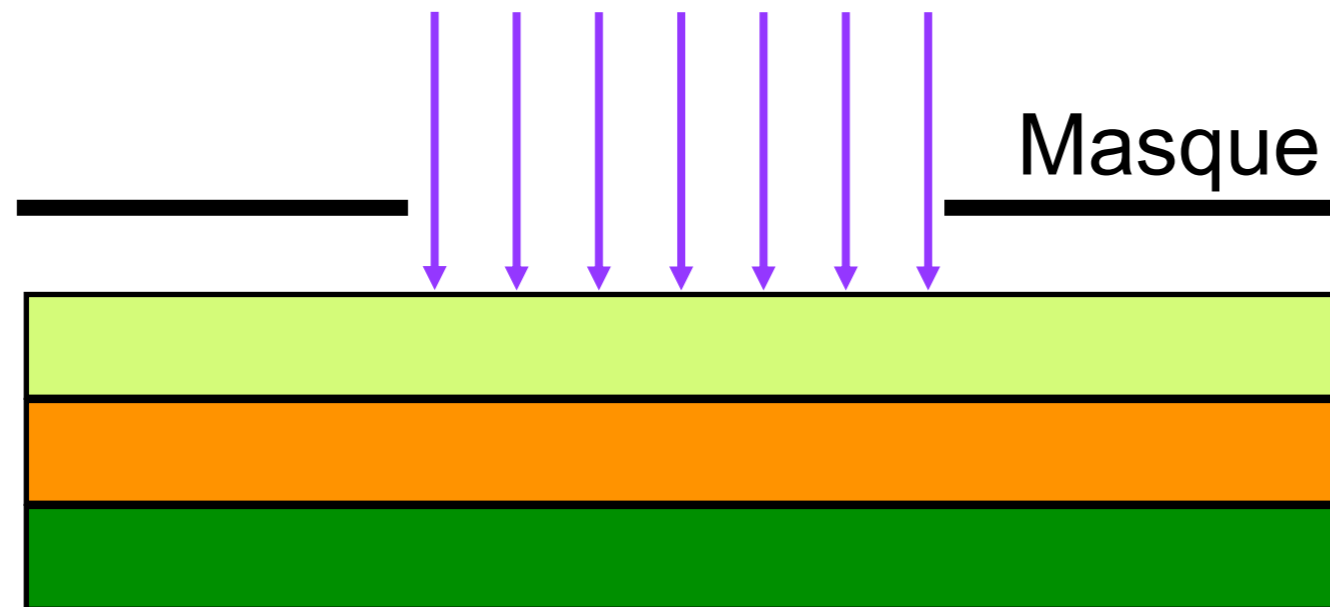
$$\Delta G_r^\ominus = nF \left( \left[ E_{O_2/R_2}^\ominus \right]_{SHE} - \left[ E_{O_1/R_1}^\ominus \right]_{SHE} \right)$$



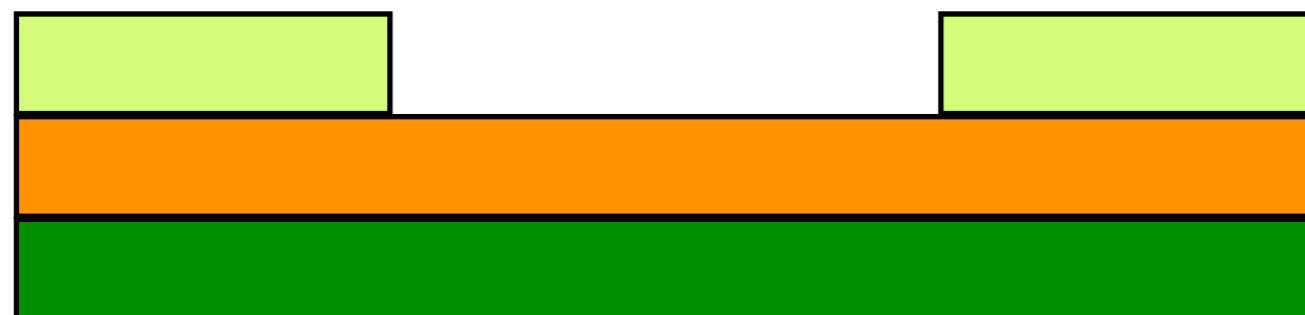
# Photolithographie sur cuivre



Exposition



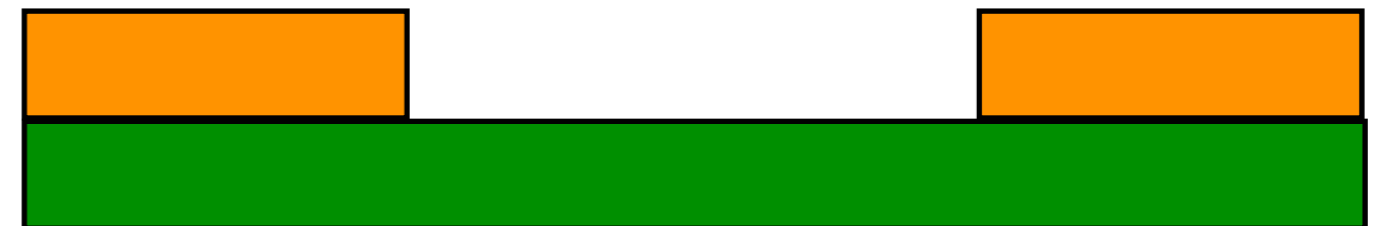
Dissolution au solvant



Dissolution au  $\text{FeCl}_3$



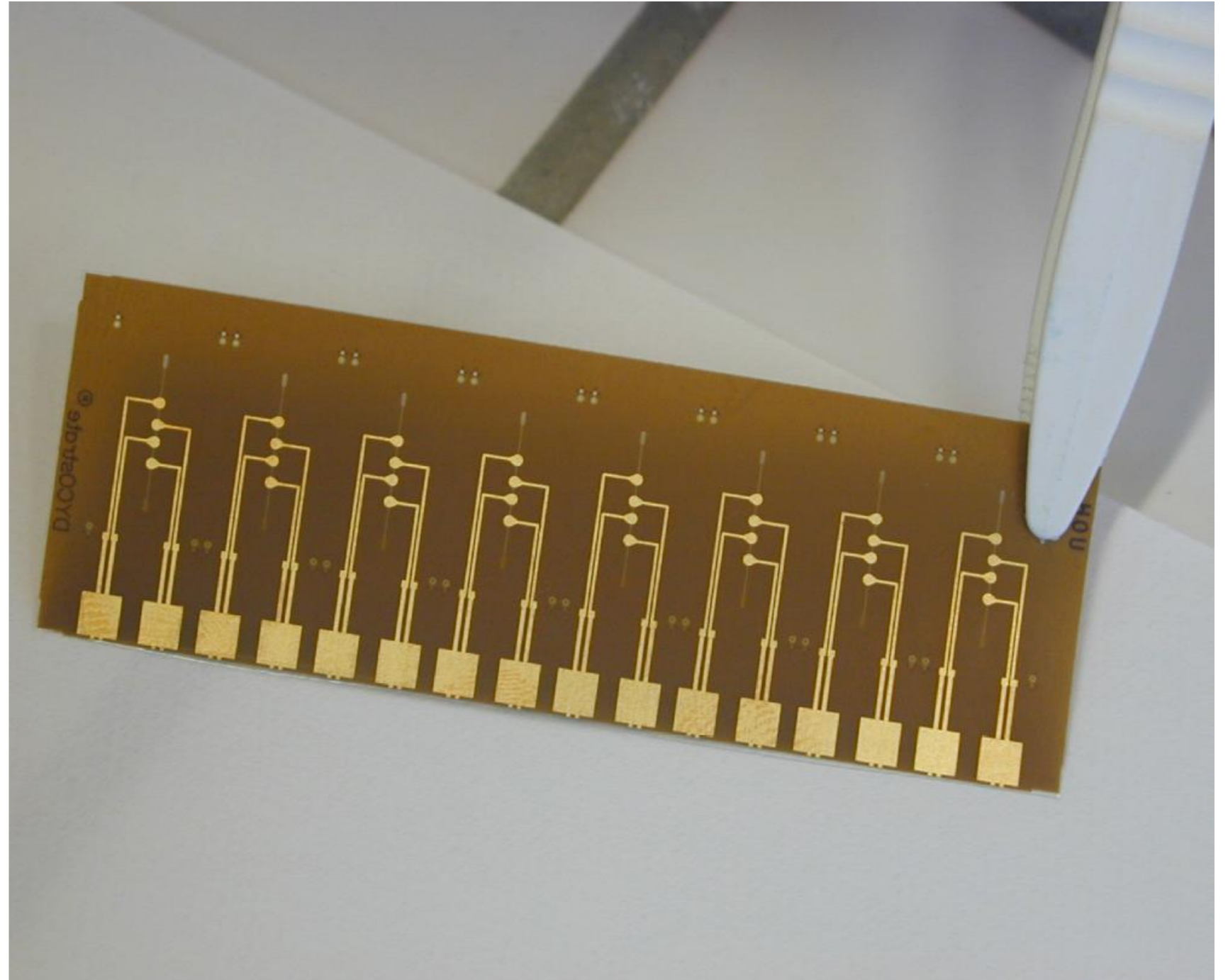
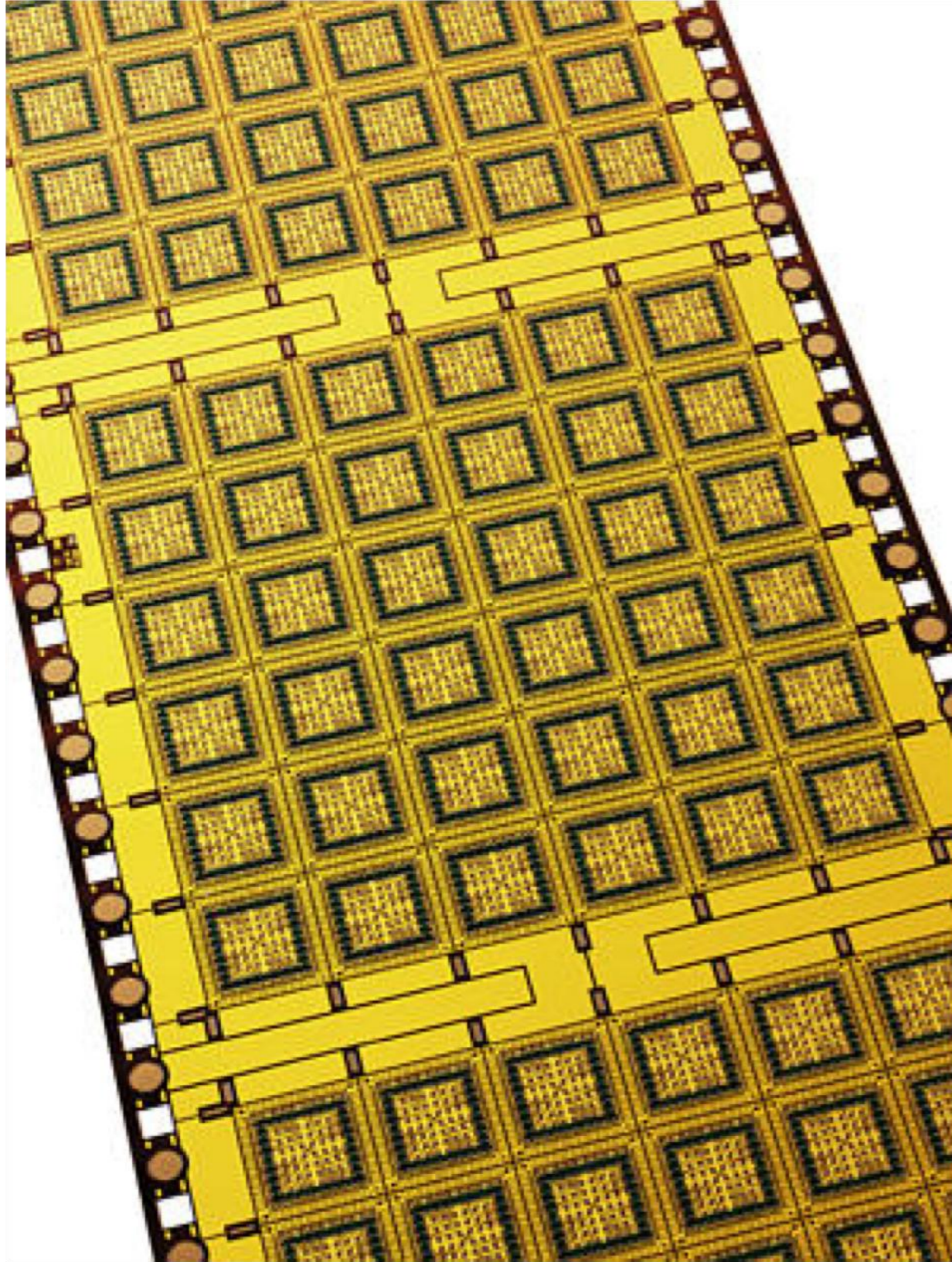
Dissolution au solvant



Erosion du substrat au plasma oxygène

Electrodéposition d'or

# Photolithographie sur cuivre



A partir des potentiels rédox standard, expliquons pourquoi  $\text{FeCl}_3$  est utilisé pour dissoudre le cuivre dans les procédés de fabrication des circuits imprimés, sachant que

$$\left[ E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0.77 \text{ V} \quad \left[ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0.34 \text{ V}$$

De même, expliquons pourquoi  $\text{FeCl}_3$  n'attaque pas les contacts en or sachant que

$$\left[ E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 1.83 \text{ V}$$

# Equation de Nernst

- Approche empirique
- Approche thermodynamique
- **Approche statistique de Fermi-Dirac**
- Approche potentiel électrochimique
- Potentiel rédox absolu

# Approche Fermi-Dirac

Equation de Nernst à un électron

$$E_{\text{SHE}} = \left[ E_{\text{ox/red}}^{\ominus'} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$$

$$\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = \exp \left[ \frac{F}{RT} \left( E_{\text{SHE}} - \left[ E_{\text{ox/red}}^{\ominus'} \right]_{\text{SHE}} \right) \right]$$

Equation de conservation

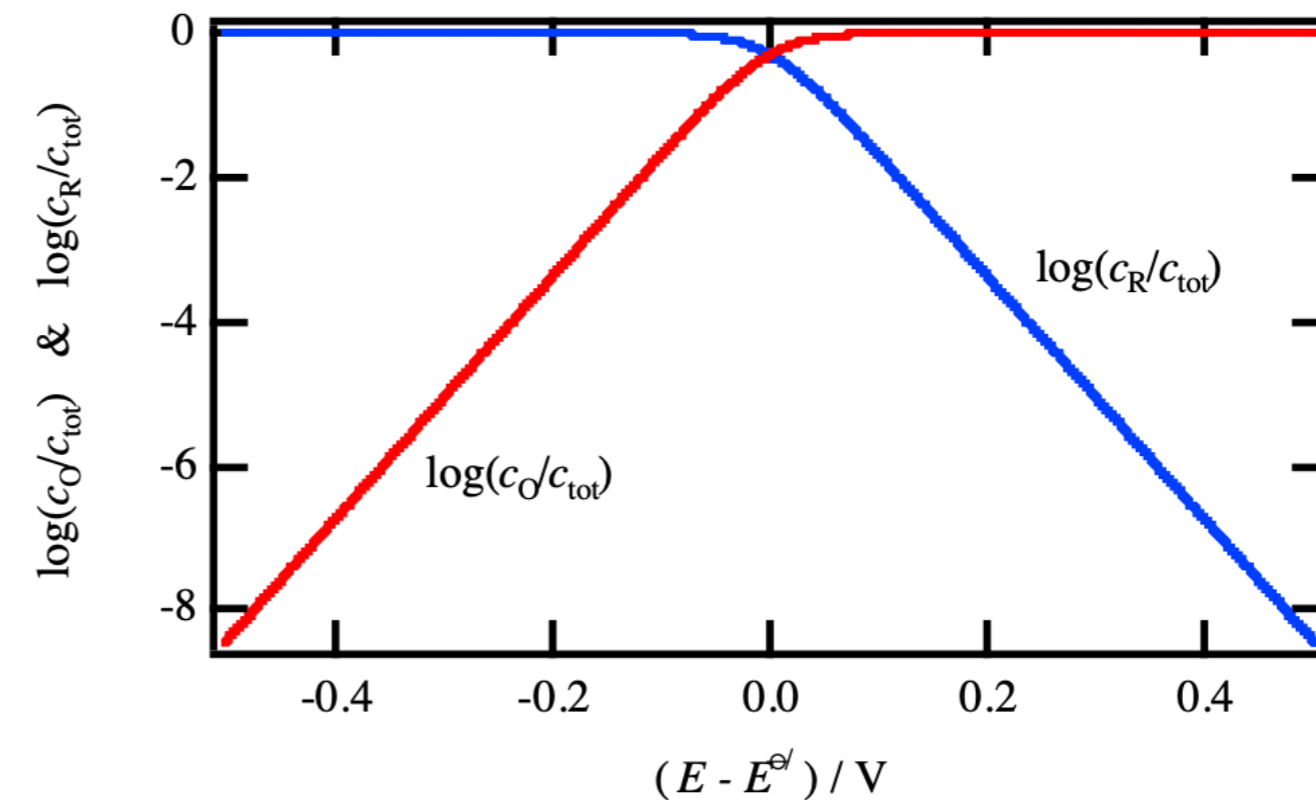
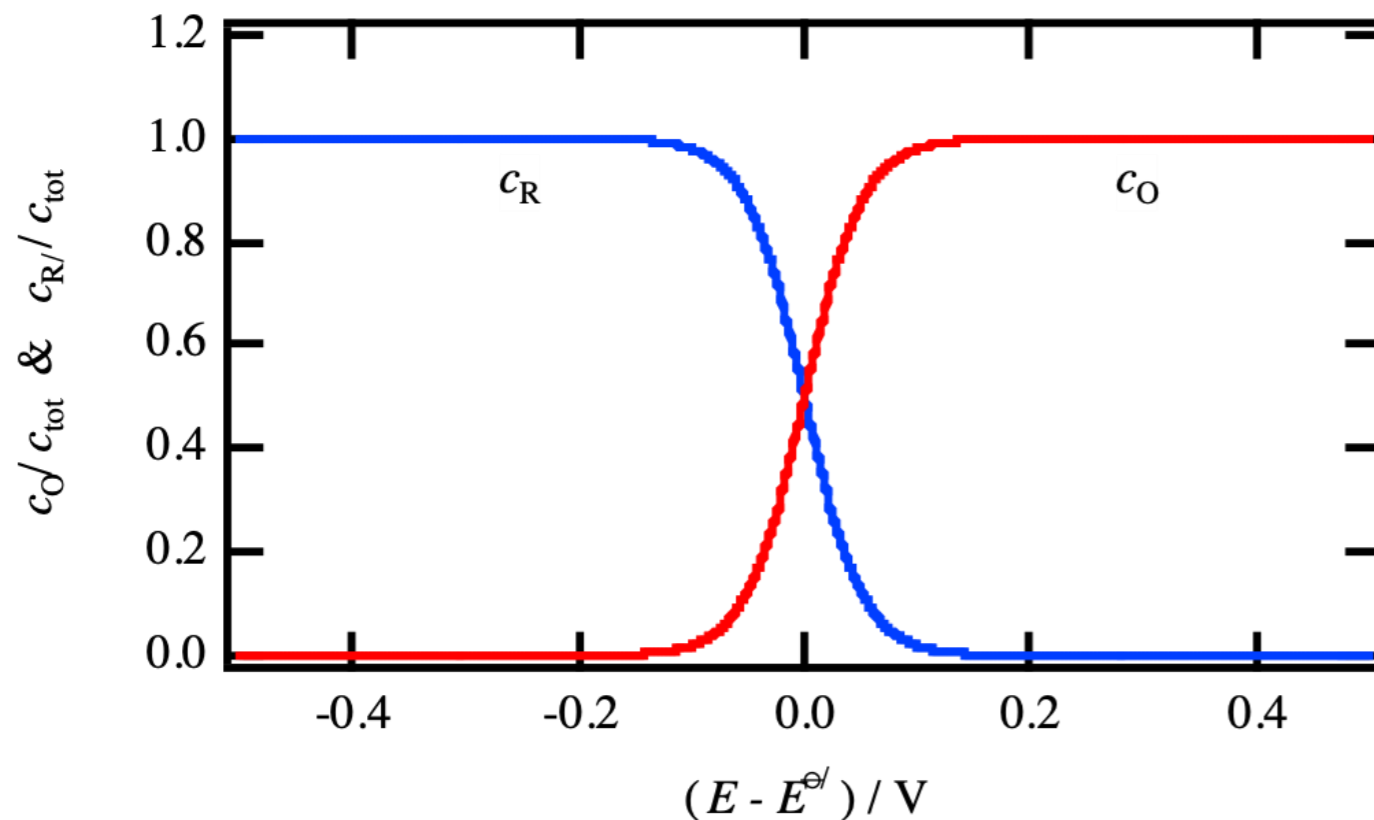
$$c_{\text{ox}} + c_{\text{red}} = c_{\text{tot}}$$

# Concentrations vs Potentiel

$$c_{\text{red}} = c_{\text{tot}} \left[ \frac{1}{1 + e^{F(E - [E_{\text{ox/red}}^{\ominus/}]_{\text{SHE}})/RT}} \right]$$

$$c_{\text{ox}} = c_{\text{tot}} \left[ \frac{1}{1 + e^{-F(E - [E_{\text{ox/red}}^{\ominus/}]_{\text{SHE}})/RT}} \right]$$

Statistique de Fermi-Dirac à deux états : soit réduit, soit oxydé



Définition statistique du potentiel standard: niveau de Fermi du couple rédox en solution.



# Equation de Nernst

- Approche empirique
- Approche thermodynamique
- **Approche potentiel électrochimique**

Refaire la démonstration donnée aux pages 63-64

- Approche statistique de Fermi-Dirac
- Potentiel rédox absolu

