

Électrochimie des solutions

Cours N°4

30.09.2025

Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

pardis.naderasli@epfl.ch

li.jiajun@epfl.ch

Equation de Nernst

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

Potentiel standard rédox absolu

➔ On peut définir un potentiel rédox standard par rapport à l'énergie d'un électron au repos dans le vide et non par rapport à un couple rédox de référence (e.g. H⁺/H₂)

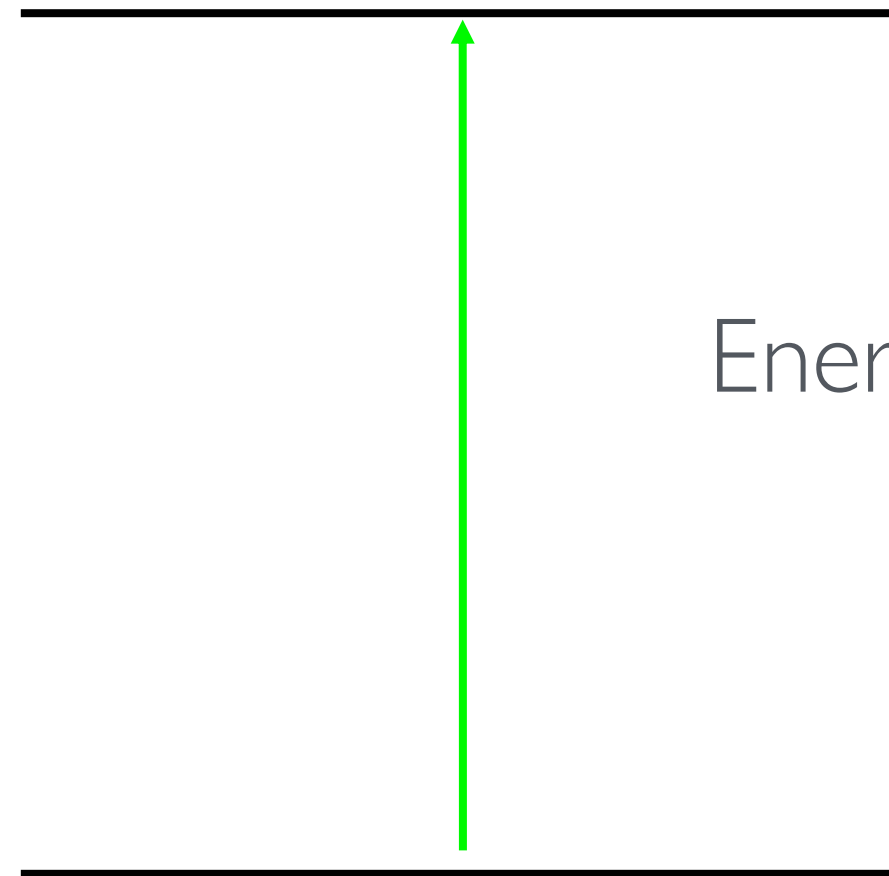


$$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} = -\frac{\Delta \tilde{G}_r^{\ominus}}{nF} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \tilde{\mu}_{\text{red}}^{\ominus,S}}{nF} = \frac{\alpha_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \alpha_{\text{red}}^{\ominus,S}}{nF} + \psi^S$$

$$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}, \psi^S=0} = \left(\alpha_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \alpha_{\text{red}}^{\ominus,S} \right) / nF$$

Énergie d'ionisation

État oxydé
+
électron au repos dans le vide

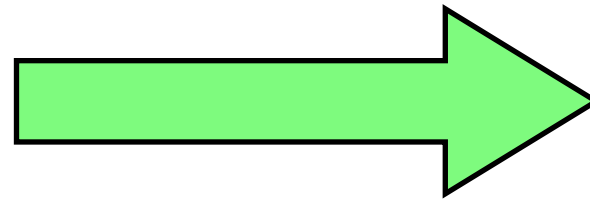


Energie d'ionisation

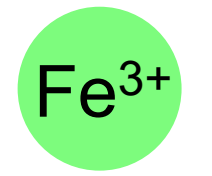
État réduit
Phase gazeuse

Potentiel redox absolu

État réduit en phase gazeuse



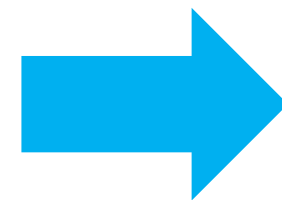
État oxydé en phase gazeuse
+
électron au repos dans le vide



e⁻

$-\Delta G_{\text{hyd}}(\text{R})$

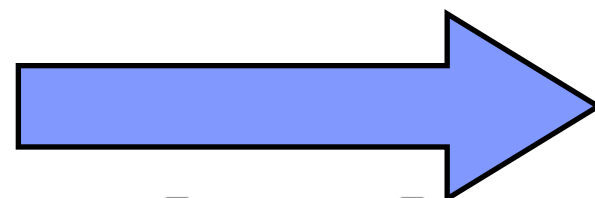
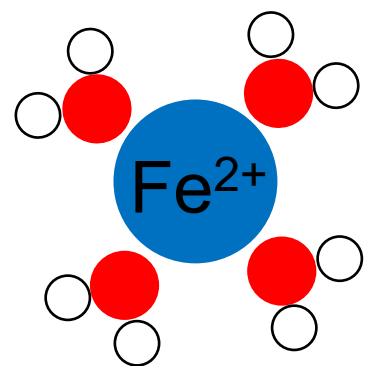
$$F[E_{\text{O/R}}]_{\text{abs}} = \Delta G_{\text{hyd}}(\text{O}) - \Delta G_{\text{hyd}}(\text{R}) + E_{\text{I}}$$



On peut relier le potentiel rédox absolu à l'énergie d'ionisation en phase gazeuse et aux énergies d'hydratation des espèces oxydées et réduites.

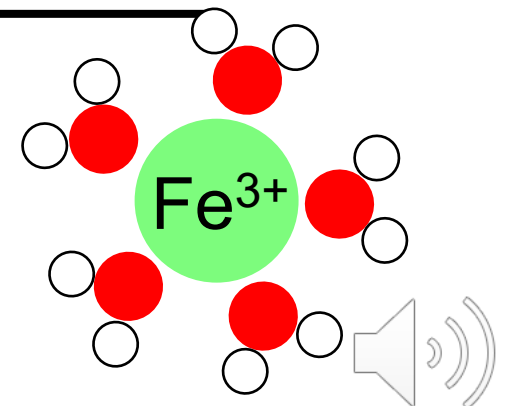
$\Delta G_{\text{hyd}}(\text{O})$

État réduit aqueux



$F[E_{\text{O/R}}]_{\text{abs}}$

Etat oxydé aqueux
+
électron au repos dans le vide



Potentiel redox absolu:

exemple du couple H^+/H_2

$$\left[E_{H^+/\frac{1}{2}H_2}^\ominus \right]_{\text{abs}} = \left[\Delta G_{\text{hyd}}^\ominus(H^+) + E_{I,H} + \frac{1}{2} E_{\text{liaison}}(H_{2(g)}) \right] / F$$

$$\left[E_{H^+/\frac{1}{2}H_2}^\ominus \right]_{\text{abs}} \cong 4.44 \pm 0.05 \text{ V}$$

H^+ gazeux +
électron au repos dans le vide

L'énergie d'hydratation du proton est difficile à mesurer, par conséquent le potentiel redox absolu du couple H^+/H_2 n'est pas déterminé précisément.

Demi-énergie de liaison: $\frac{1}{2} E_{\text{liaison}}$
+
Energie d'ionisation: $E_{I,H}$

$\Delta G_{\text{hyd}}(H^+)$

$\frac{1}{2} H_2$ gaz

$F [E_{O/R}]_{\text{abs}}$

H^+ aqueux +
électron au repos dans le vide

Potentiel redox absolu

application numérique

Définition du potentiel redox absolu:

$$\rightarrow F [E_{O/R}]_{\text{abs}} = \Delta G_{\text{hyd}}(\text{O}) - \Delta G_{\text{hyd}}(\text{R}) + E_{\text{I}}$$

On remplace par des valeurs numériques:

$$\begin{aligned} \rightarrow [E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}]_{\text{abs}} &= -(\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}) - \Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}) - E_{\text{I,Fe}^{2+}}) \\ &= -(-1930 + 4385 - 2957) / 96.485 = \boxed{5.20\text{V}} \end{aligned}$$

La valeur trouvée est en bonne adéquation avec la valeur obtenue via le potentiel redox absolu du couple H^+/H_2 et le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans l'échelle SHE:

$$\rightarrow [E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}]_{\text{abs}} = \boxed{4.44} + \boxed{0.77} = \boxed{5.21\text{V}}$$

Potentiel redox absolu de couple H^+/H_2 Potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Niveau de Fermi de l'électron en solution

➔ On peut décrire formellement une réaction rédox entre un métal et une espèce en solution, on doit définir le niveau de Fermi d'un électron en solution. On peut procéder par analogie avec les métaux.

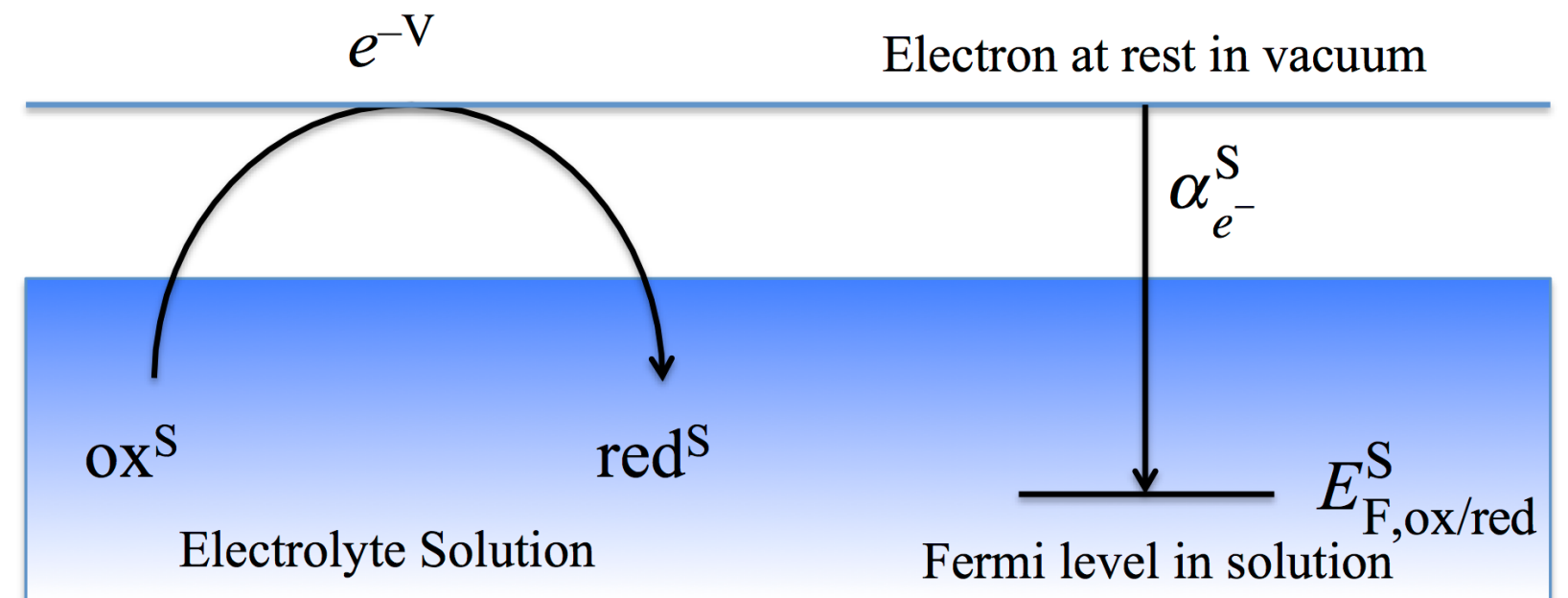
➔ Pour un métal on a:

$$\text{Niveau de Fermi} = -\Phi_M = \alpha_{e^-}^M$$

➔ On peut dire en solution que:

$$\text{Niveau de Fermi} = \alpha_{e^-}^S$$

$$-\alpha_{e^-}^S = e \left[E_{\text{ox/red}} \right]_{\text{AVS}, \psi^S=0}^S = \alpha_{\text{ox}}^S - \alpha_{\text{red}}^S$$

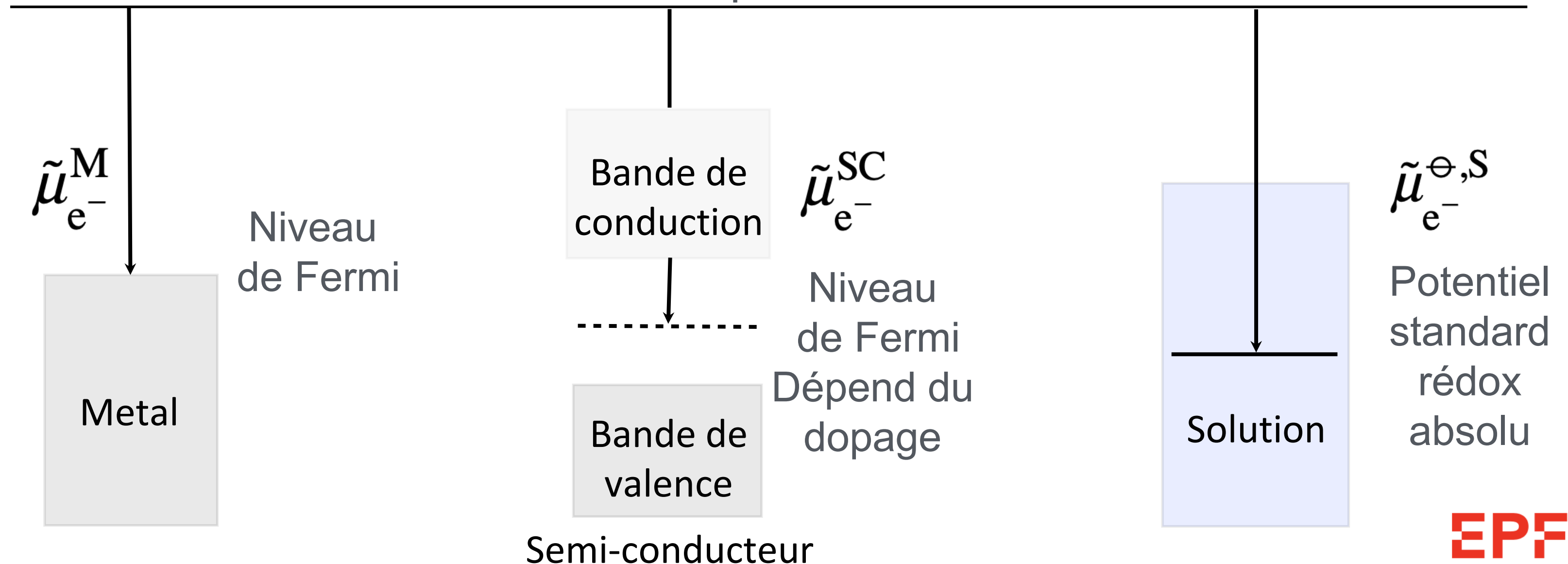


Niveau de Fermi de l'électron en solution

Potentiel électrochimique standard de l'électron en solution

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\ominus,S} = -F \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}, \psi^S=0}$$

Electron au repos dans le vide



Potentiel rédox

On peut maintenant prédire et comprendre le comportement électrochimique des semiconducteurs:

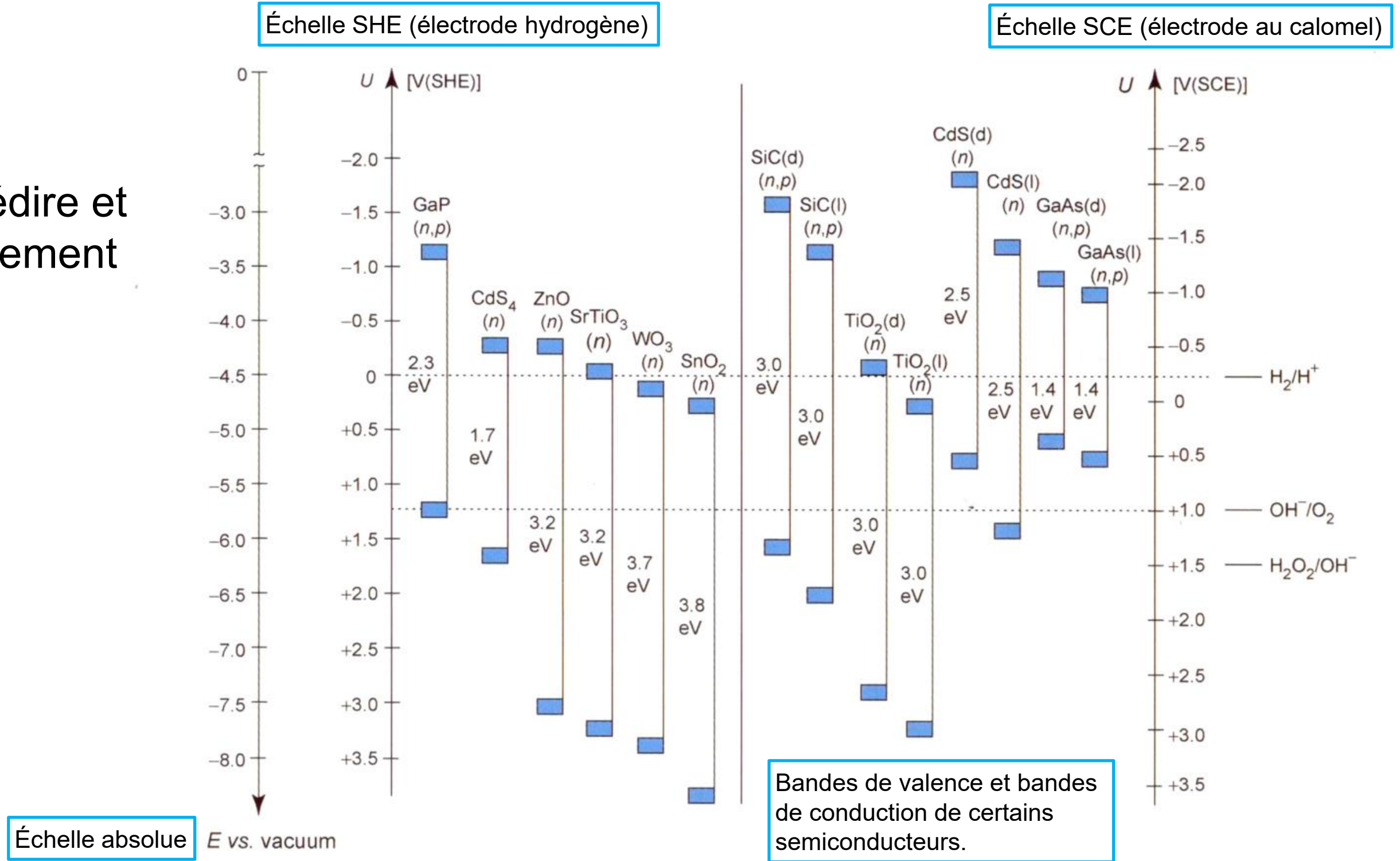
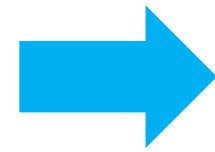


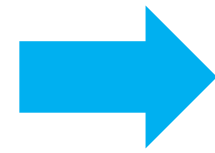
Figure 2.17 Position of energy bands of various semiconductors in the dark (d) and in the light (l) with respect to the SHE and SCE electrochemical scales U and the vacuum reference energy level E .

Niveau de Fermi de l'électron en solution:

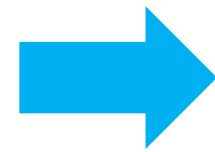
approche statistique



On définit l'énergie d'oxydation comme l'énergie nécessaire pour amener un électron de l'espèce réduite en solution vers le vide. Cette énergie est comparable au travail d'extraction pour un solide.

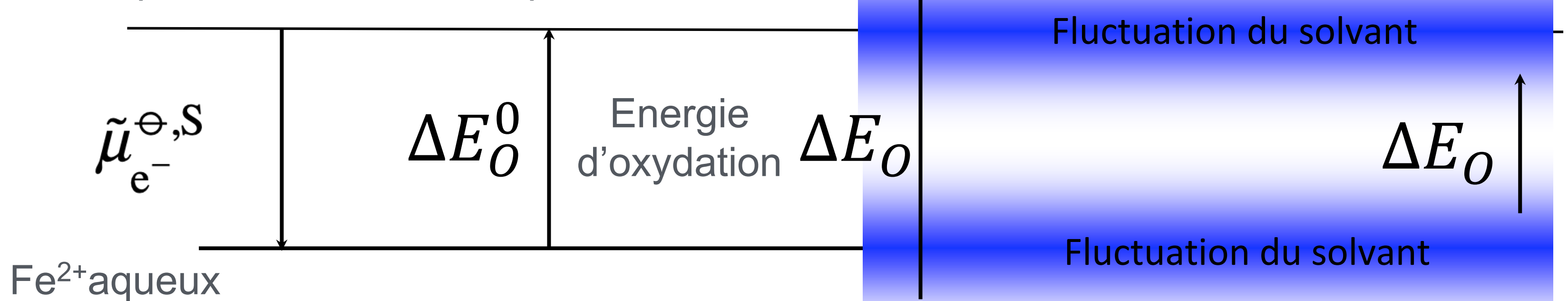


ΔE_O^0 est l'énergie d'oxydation pour des espèces parfaitement solvatées.



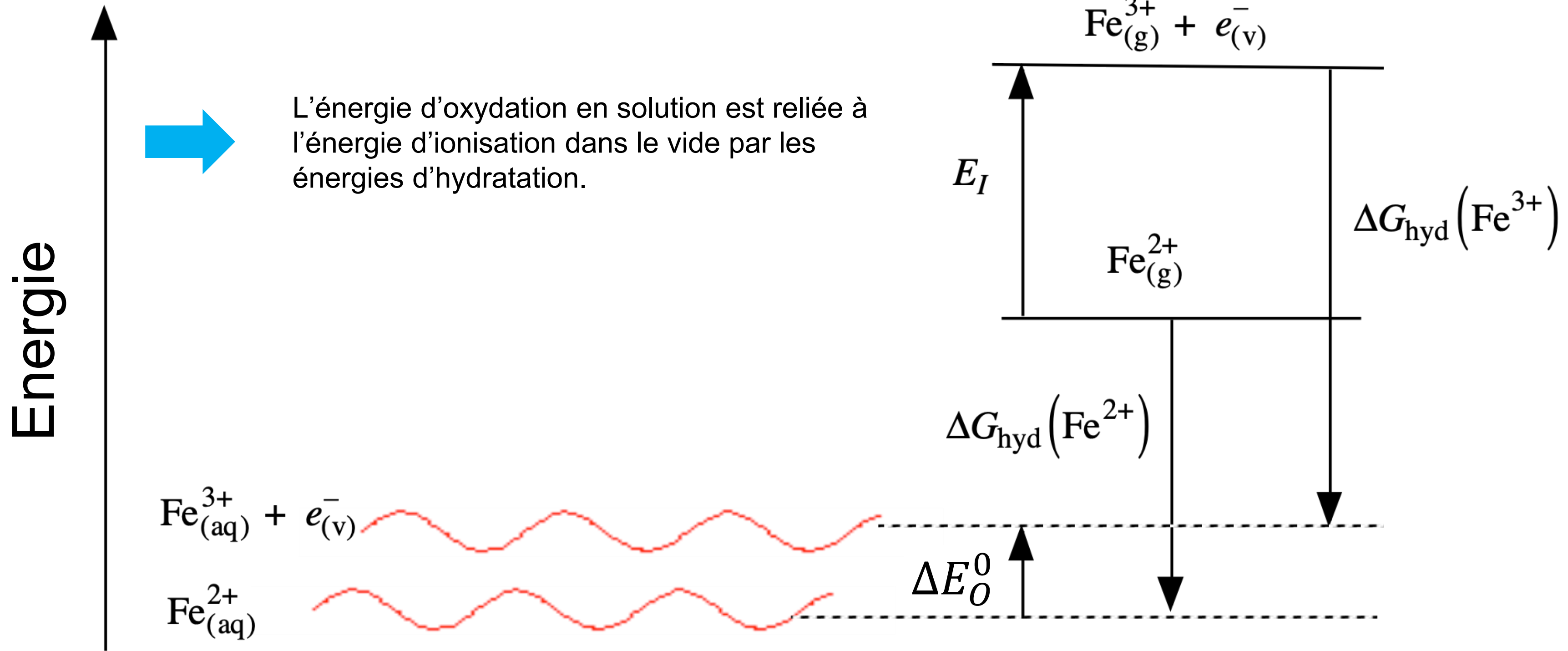
En réalité, l'énergie d'oxydation fluctue selon l'état de solvation. ΔE_O est l'énergie d'oxydation dépendante de l'état de solvation.

Fe³⁺ aqueux + électron au repos dans le vide



Energie d'oxydation:

comparaison au vide



Polarisation du solvant

On peut modéliser les fluctuations d'énergie liées au solvant avec une fonction harmonique de la polarisation.

$$E_{Fe^{2+}}(P) = \frac{K_{Fe^{2+}}}{2} (P - P_{Fe^{2+}}^0)^2 + E_{Fe^{2+}}^0$$

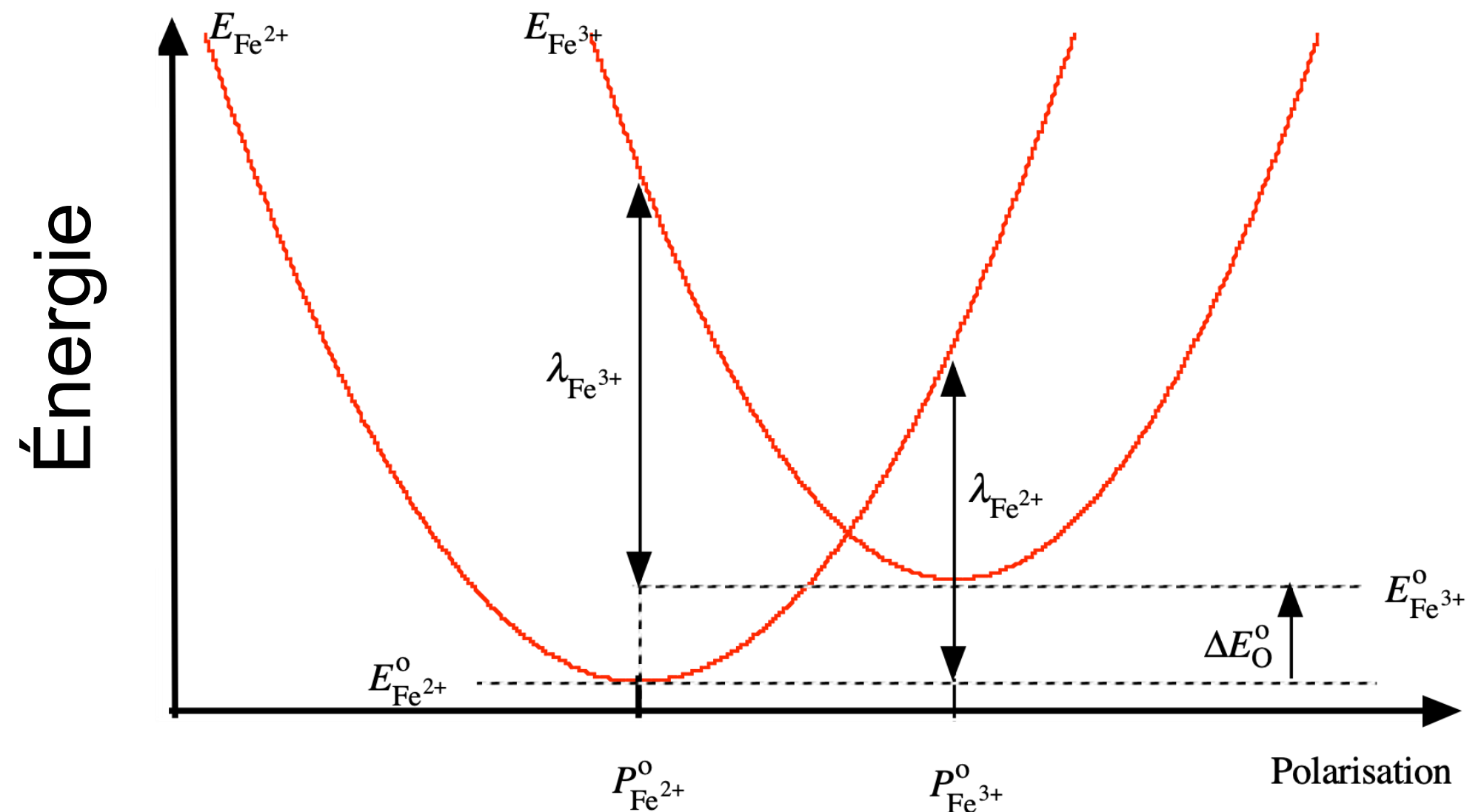
Dans ce modèle, l'énergie de réorganisation du solvant $\lambda_{Fe^{2+}}$ après réduction de Fe^{3+} est:

$$\lambda_{Fe^{2+}} = \frac{K_{Fe^{2+}}}{2} (P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)^2$$

L'énergie de réorganisation du solvant $\lambda_{Fe^{3+}}$ après oxydation de Fe^{2+} est:

$$\lambda_{Fe^{3+}} = \frac{K_{Fe^{3+}}}{2} (P_{Fe^{2+}}^0 - P_{Fe^{3+}}^0)^2$$

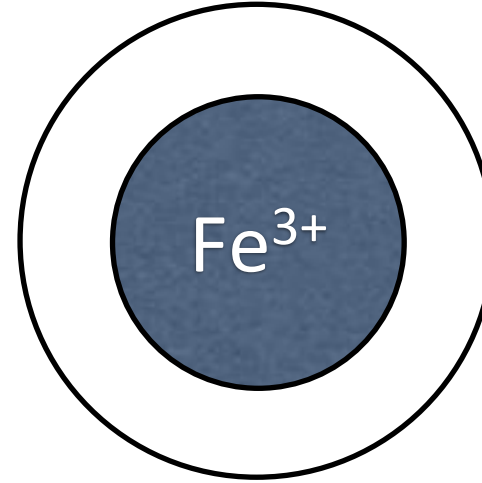
Transfert d'électron plus rapide que les réarrangement du solvant et des noyaux: principe de Franck–Condon



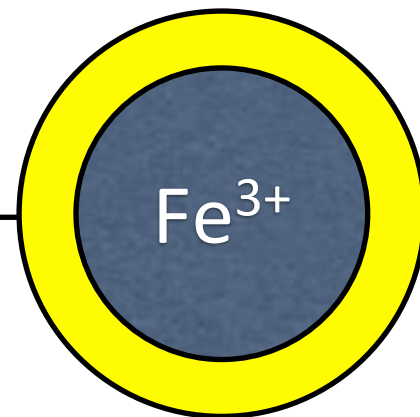
Energie de réorganisation du solvant:

dans un sens...

Fe³⁺ aqueux mal solvaté
électron au repos dans le vide



Fe³⁺ aqueux
électron au repos dans le vide

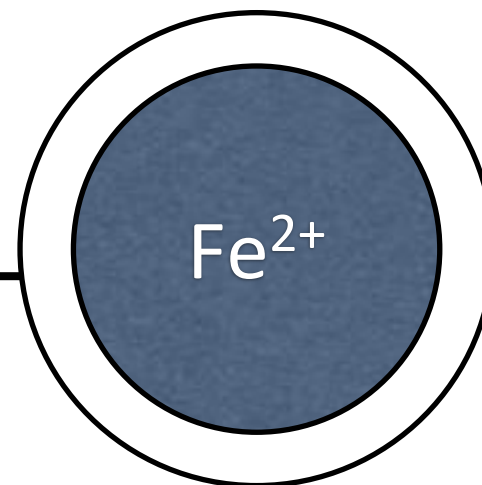


E_O^0

Fe²⁺ aqueux

Optimalement solvaté

=



Oxydation avec solvation gelée

$\lambda_{Fe^{3+}}$

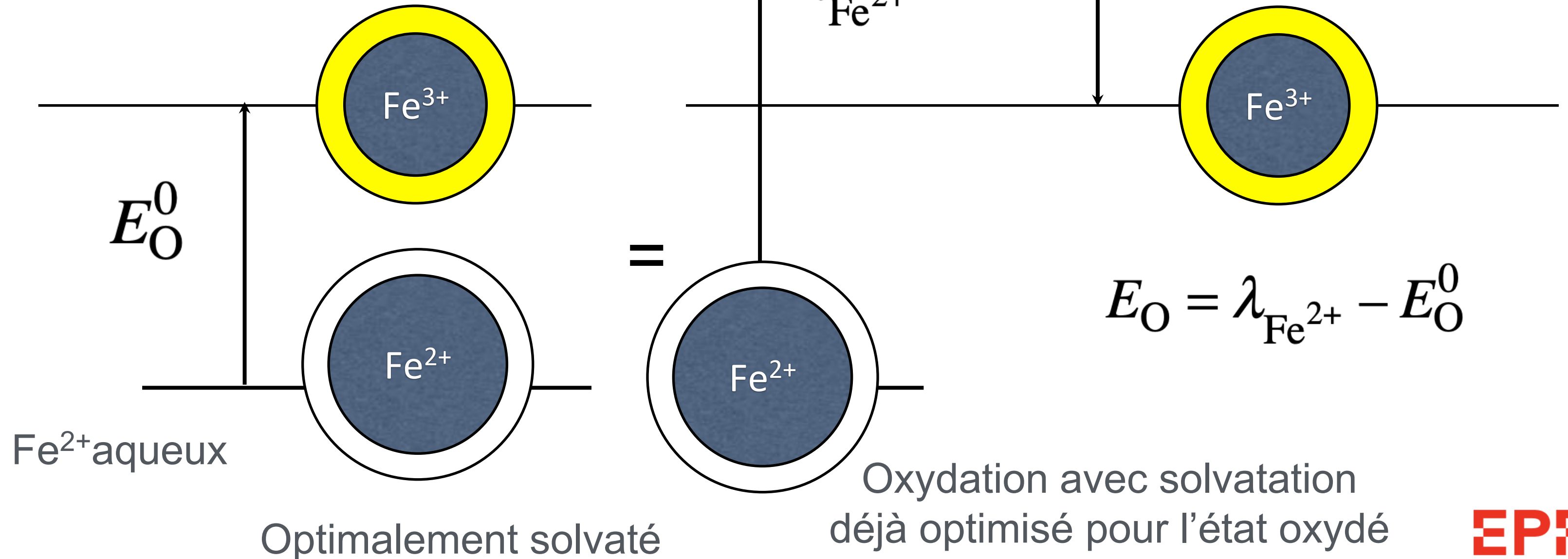
E_O

$$E_O = E_O^0 + \lambda_{Fe^{3+}}$$

Energie de réorganisation du solvant:

...et dans l'autre

Fe³⁺ aqueux
électron au repos dans le vide



Energie de réorganisation du solvant: changement de variable

➔ On veut exprimer les fluctuations d'énergies de solvation non plus en fonction de la polarisation mais en fonction de l'énergie d'oxydation à une polarisation donnée $\Delta E_O(P)$

$$E_{Fe^{2+}} = \frac{K_{Fe^{2+}}}{2} (P - P_{Fe^{2+}}^0)^2 + E_{Fe^{2+}}^0 \quad (1) \quad \lambda_{Fe^{2+}} = \frac{K_{Fe^{2+}}}{2} (P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)^2 \quad (2)$$

(2) → (1)

➔

$$E_{Fe^{2+}} - E_{Fe^{2+}}^0 = \frac{\lambda_{Fe^{2+}} (P - P_{Fe^{2+}}^0)^2}{(P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)^2} \quad (3)$$

Idem pour Fe^{3+}

➔

$$E_{Fe^{3+}} - E_{Fe^{3+}}^0 = \frac{\lambda_{Fe^{3+}} (P - P_{Fe^{3+}}^0)^2}{(P_{Fe^{2+}}^0 - P_{Fe^{3+}}^0)^2} = \frac{\lambda_{Fe^{3+}} (P - P_{Fe^{3+}}^0)^2}{(P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)^2} \quad (4)$$

(4) - (3)

➔

$$E_{Fe^{3+}} - E_{Fe^{3+}}^0 - E_{Fe^{2+}} + E_{Fe^{2+}}^0 = \frac{\lambda_{Fe^{3+}} (P - P_{Fe^{3+}}^0)^2 - \lambda_{Fe^{2+}} (P - P_{Fe^{2+}}^0)^2}{(P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)^2}$$

On fait l'hypothèse que $\lambda_{Fe^{3+}} = \lambda_{Fe^{2+}} = \lambda$

$$\Delta E_O(P) - \Delta E_O^0 = \frac{\lambda_{Fe^{3+}} (P - P_{Fe^{3+}}^0)^2 - \lambda_{Fe^{2+}} (P - P_{Fe^{2+}}^0)^2}{(P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)^2} = \lambda \frac{P_{Fe^{2+}}^0 + P_{Fe^{3+}}^0 - 2P}{P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0} \quad (5)$$

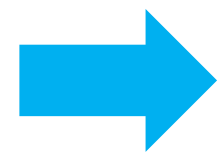
Energie de réorganisation du solvant

changement de variable

➔ On veut exprimer les fluctuations d'énergies de solvation non plus en fonction de la polarisation mais en fonction de l'énergie d'oxydation à une polarisation donnée $\Delta E_O(P)$

$$E_{Fe^{2+}} - E_{Fe^{2+}}^0 = \frac{\lambda(P - P_{Fe^{2+}}^0)^2}{(P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)^2} \quad (3) \quad \Delta E_O(P) - \Delta E_O^0 = \lambda \frac{P_{Fe^{2+}}^0 + P_{Fe^{3+}}^0 - 2P}{P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0} \quad (5)$$

À partir de (5)



$$P = \frac{P_{Fe^{2+}}^0 + P_{Fe^{3+}}^0}{2} - \frac{(\Delta E_O - \Delta E_O^0)(P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)}{2\lambda} \quad (6)$$

En isolant P on fixe sa valeur; ce n'est plus une variable.

$$\begin{aligned} P - P_{Fe^{2+}}^0 &= \frac{P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0}{2} - \frac{(\Delta E_O - \Delta E_O^0)(P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0)}{2\lambda} \\ &= \frac{P_{Fe^{3+}}^0 - P_{Fe^{2+}}^0}{2\lambda} (\lambda - \Delta E_O + \Delta E_O^0) \quad (7) \end{aligned}$$

(7) → (3)

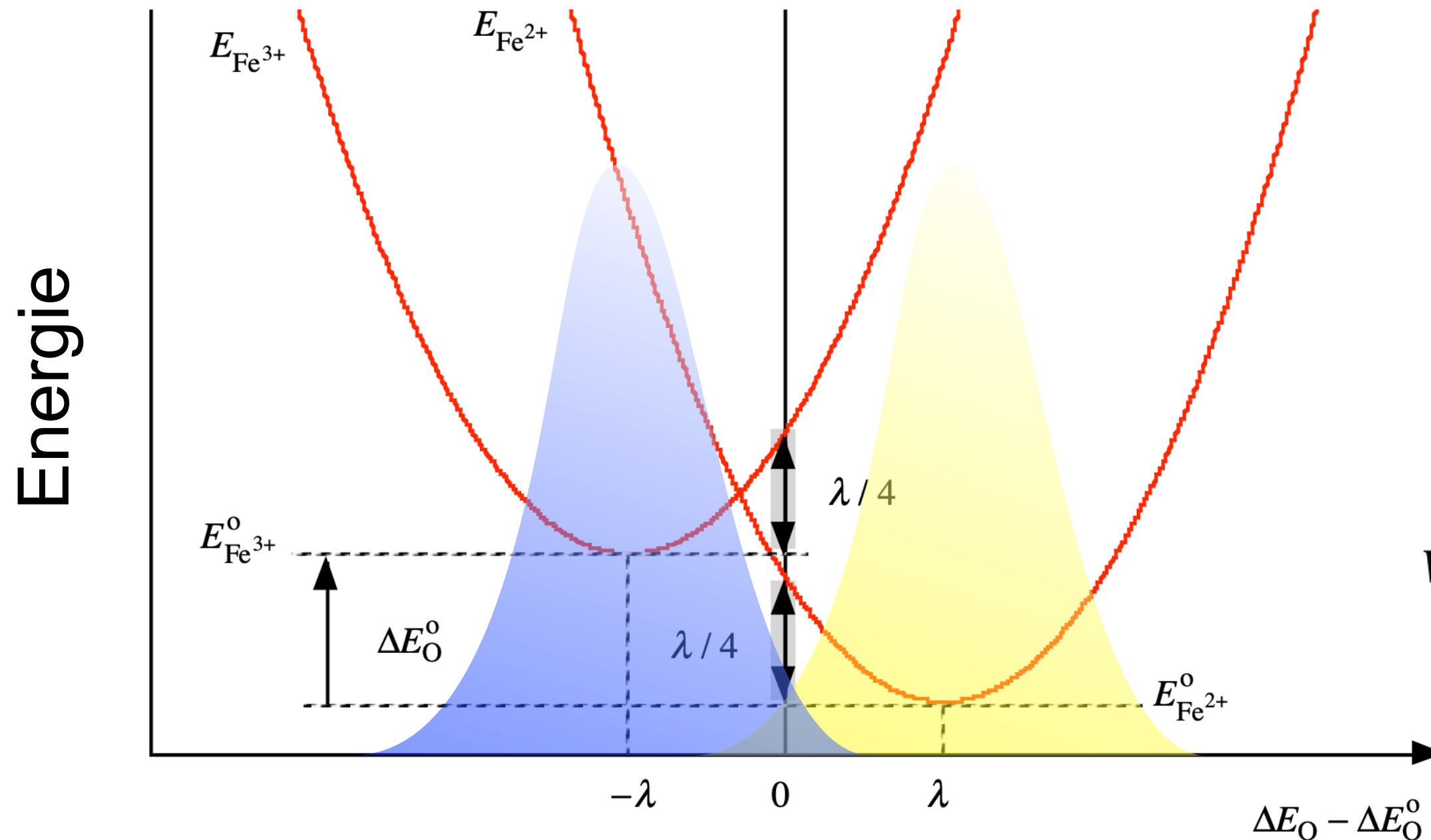


$$E_{Fe^{2+}} - E_{Fe^{2+}}^0 = \frac{(\lambda - \Delta E_O + \Delta E_O^0)^2}{4\lambda} = \frac{(\Delta E_O - \Delta E_O^0 - \lambda)^2}{4\lambda} \quad (8) \quad E_{Fe^{3+}} - E_{Fe^{3+}}^0 = \frac{(\Delta E_O - \Delta E_O^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (9)$$

Diagramme Énergie-Énergie

➔ On trace les Équations 8 et 9 en fonction de $\Delta E_O - \Delta E_O^0$. Les courbes sont des paraboles dont les minima correspondent à des ions parfaitement solvatés.

➔ Maintenant que la variable des Équations 8 et 9 est une énergie, on peut utiliser une statistique de Boltzmann pour calculer la probabilité que le système soit dans un certain état.

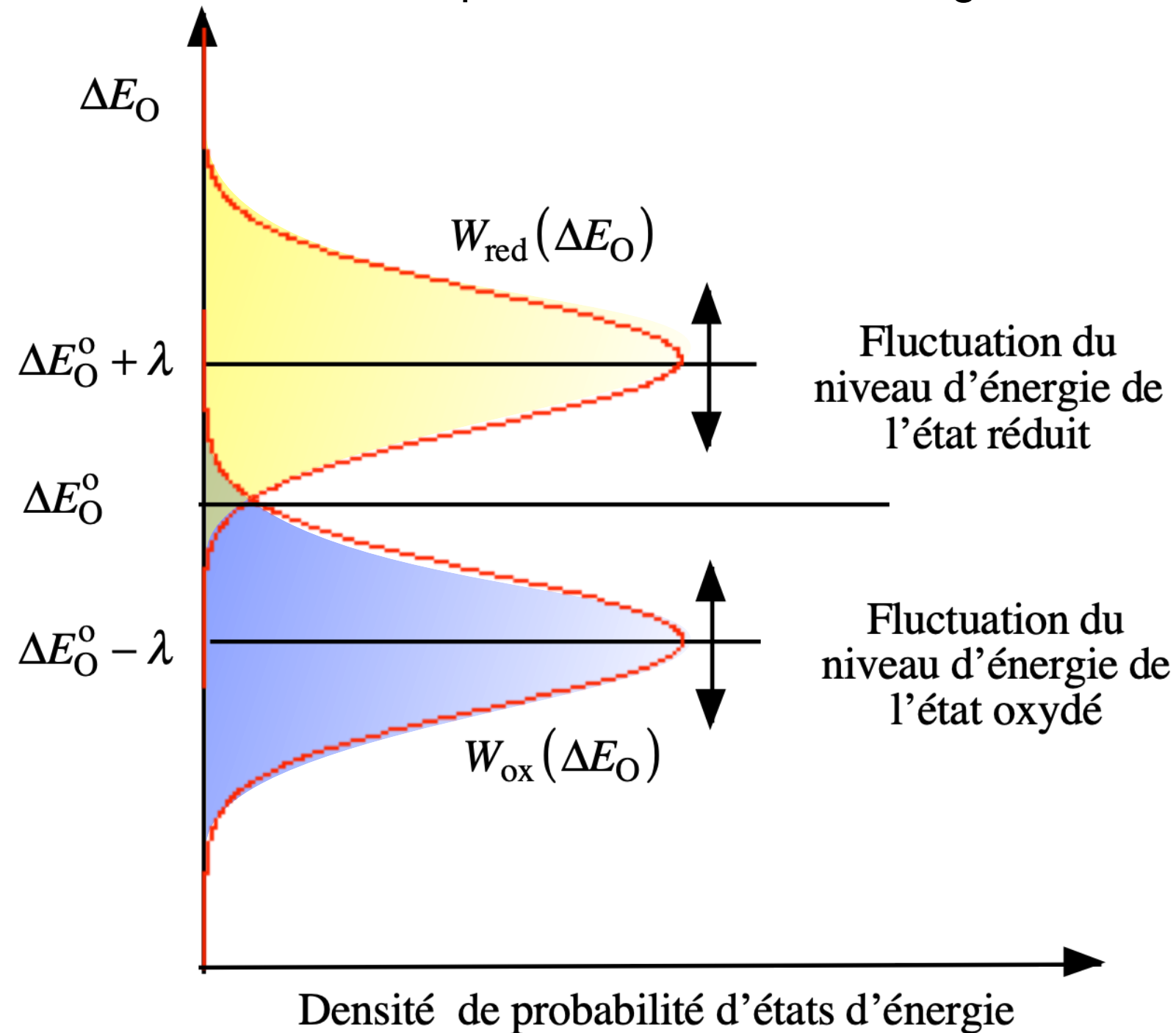


$$W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O) = \frac{e^{-\frac{(\Delta E_O - (\Delta E_O^0 - \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}}$$

$$W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O) = \frac{e^{-\frac{(\Delta E_O - (\Delta E_O^0 + \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}}$$

Diagramme de Gerischer pour l'oxydation

➔ En tournant le graphe de 90°, on obtient une représentation plus habituelle des niveaux d'énergie et de leur densité de probabilité. C'est un diagramme de Gerischer.



H.Gerischer, Z. Phys. Chem., **26**, 223, 1960
https://doi.org/10.1524/zpch.1960.26.3_4.223

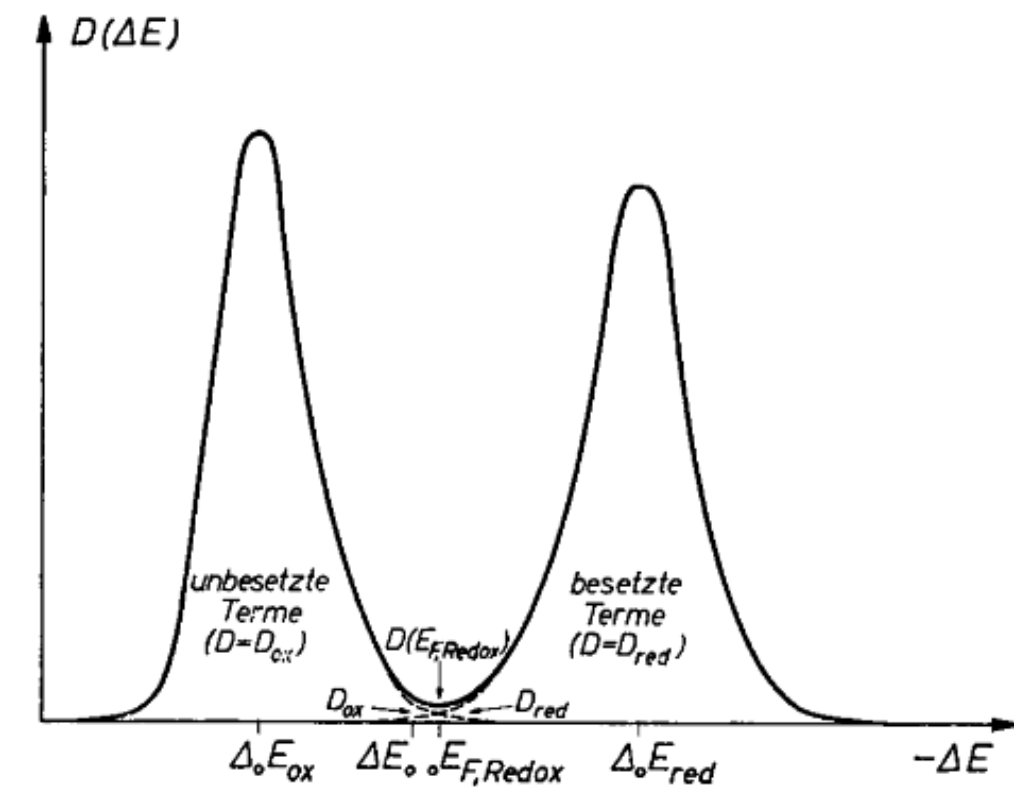


Abb. 3. Verteilungsfunktion der Energieterme für Elektronen im Redoxelektrolyten bei $c_{ox} = c_{red}$ (schematisch)

Statistique de Fermi-Dirac à deux états

➔ On peut exprimer la densité totale d'états possibles à partir des densités d'états des espèces réduites et oxydées.

$$D(\Delta E_O) = D_{Fe^{2+}}(\Delta E_O) + D_{Fe^{3+}}(\Delta E_O)$$

➔ Dans un système à deux états, si $F(\Delta E_O)$ est la probabilité que le couple rédox soit dans l'état oxydé alors $1 - F(\Delta E_O)$ est la probabilité qu'il soit dans l'état réduit. On aura donc:

$$D_{Fe^{2+}}(\Delta E_O) = D(\Delta E_O)(1 - F(\Delta E_O)) \quad D_{Fe^{3+}}(\Delta E_O) = D(\Delta E_O)F(\Delta E_O)$$

➔ Le rapport des deux équations donne:

$$\frac{1-F(\Delta E_O)}{F(\Delta E_O)} = \frac{D_{Fe^{2+}}(\Delta E_O)}{D_{Fe^{3+}}(\Delta E_O)} = \frac{c_{Fe^{2+}}W_{Fe^{2+}}(\Delta E_O)}{c_{Fe^{3+}}W_{Fe^{3+}}(\Delta E_O)} = \frac{c_{Fe^{2+}}e^{-\frac{(\Delta E_O - (\Delta E_O^0 + \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{c_{Fe^{3+}}e^{-\frac{(\Delta E_O - (\Delta E_O^0 - \lambda))^2}{4kT\lambda}}} = \frac{c_{Fe^{2+}}e^{\frac{\Delta E_O - \Delta E_O^0}{kT}}}{c_{Fe^{3+}}} = e^{\frac{\Delta E_O - \Delta E_{F_O}}{kT}}$$

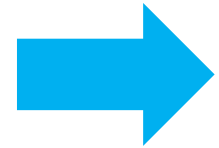
où:

$$\Delta E_{F_O} = \Delta E_O^0 + kT \ln \left(\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \right)$$

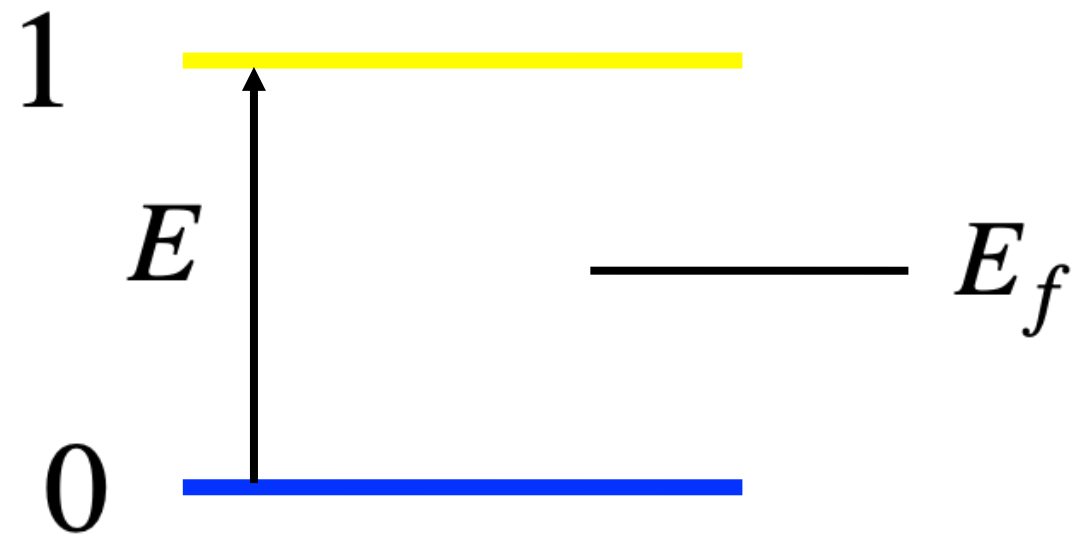
ainsi:

$$F(\Delta E_O) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E_O - \Delta E_{F_O}}{kT}}}$$

Statistique de Fermi-Dirac à deux états



On a donc une statistique de Fermi-Dirac à deux états.



Systeme à une particule

Deux niveaux d'énergie : 0 et E

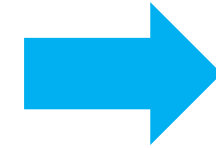
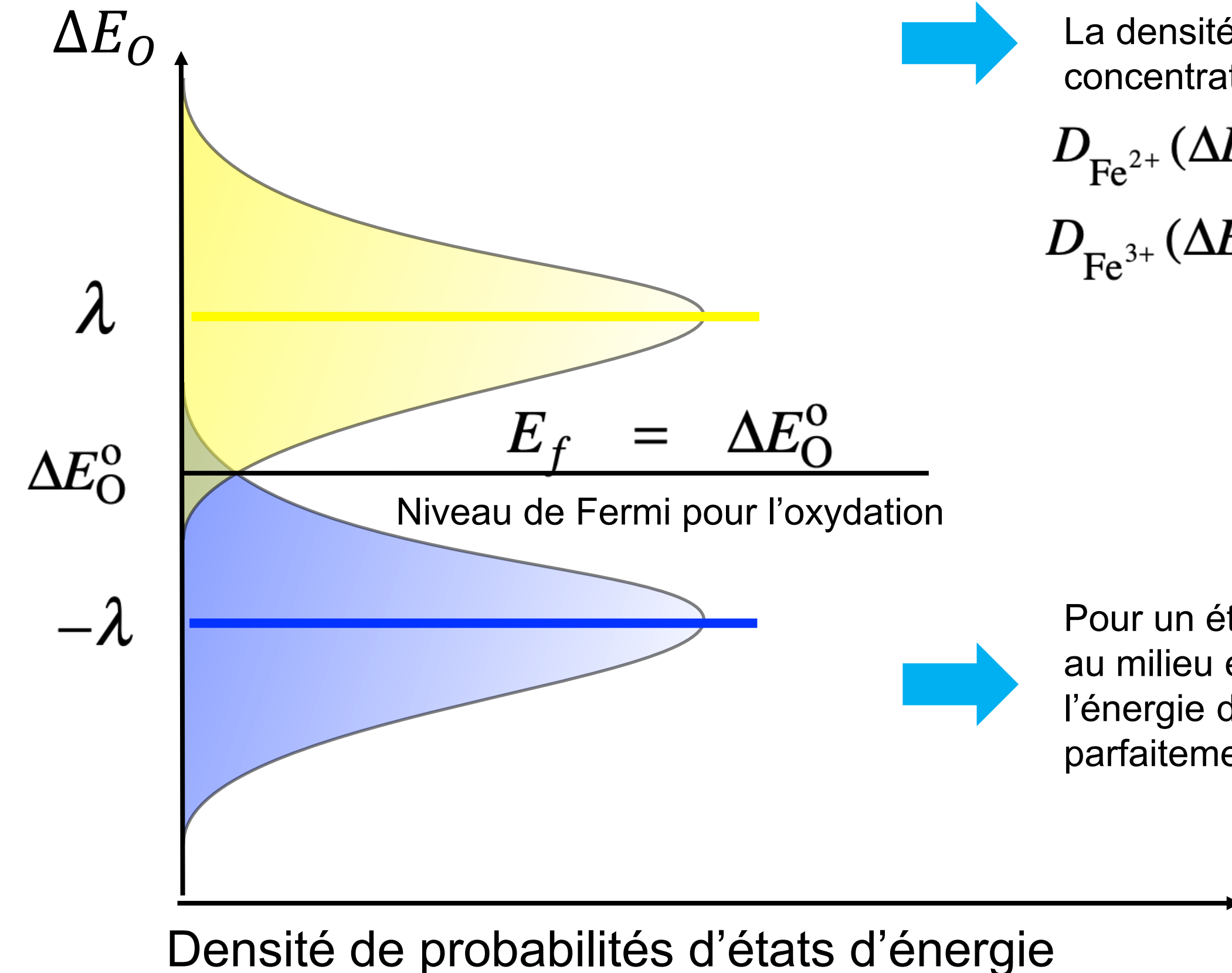
$$n_0 = \frac{1}{1 + e^{-E_f/kT}} \quad n_1 = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/kT}}$$

$$n_0 + n_1 = 1$$

$$E_f = E/2$$

Le niveau de Fermi se trouve au milieu

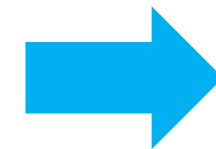
Statistique de Fermi pour l'oxydation



La densité d'état est le produit de la concentration par la fonction de distribution:

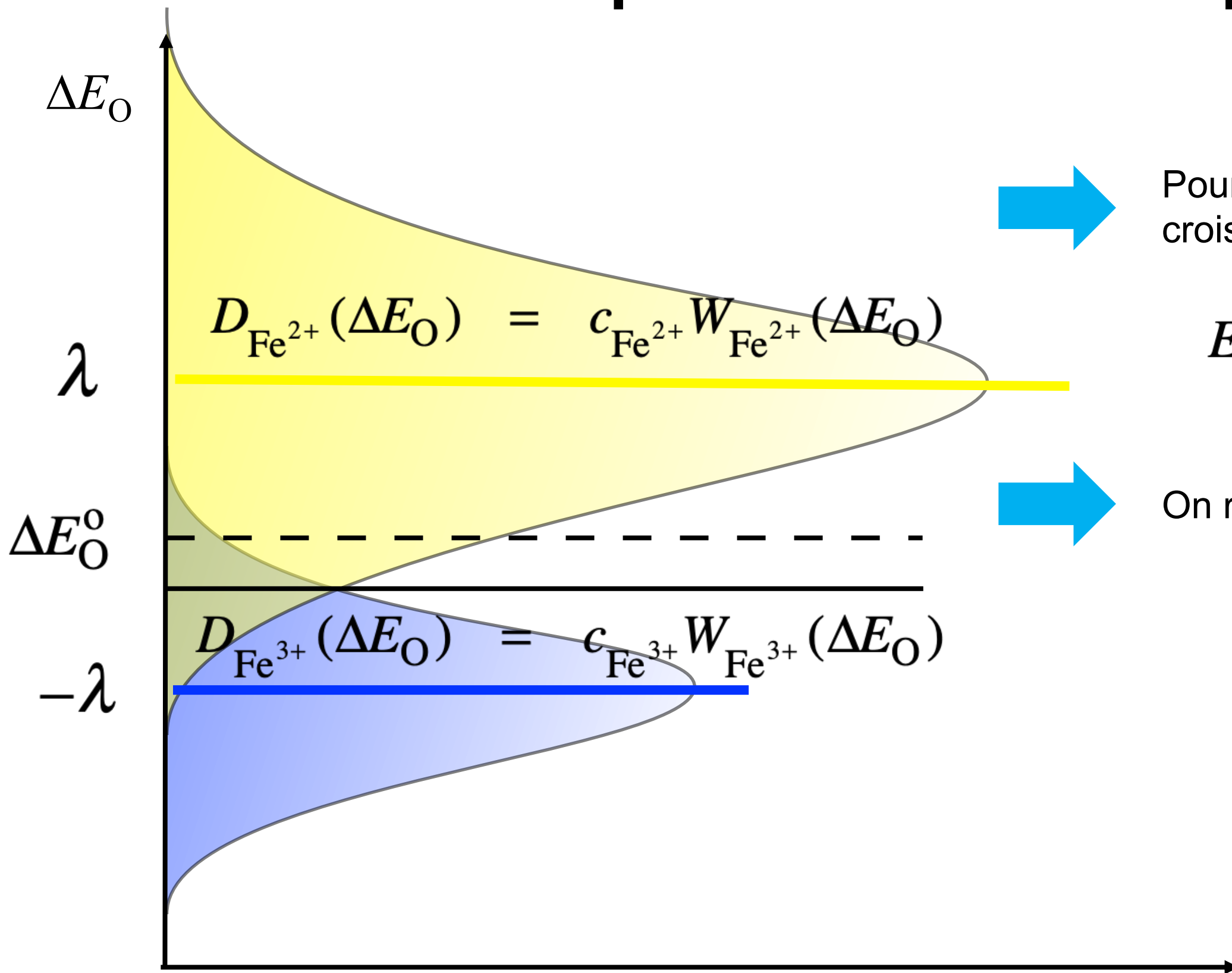
$$D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O) = c_{\text{Fe}^{2+}} W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O)$$

$$D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O) = c_{\text{Fe}^{3+}} W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O)$$



Pour un état standard, $c_O = c_R$, les gaussiennes se croisent au milieu et l'on peut dire que le niveau de Fermi est égal à l'énergie d'oxydation dans le cas où les ions sont parfaitement solvatés.

Statistique de Fermi pour l'oxydation



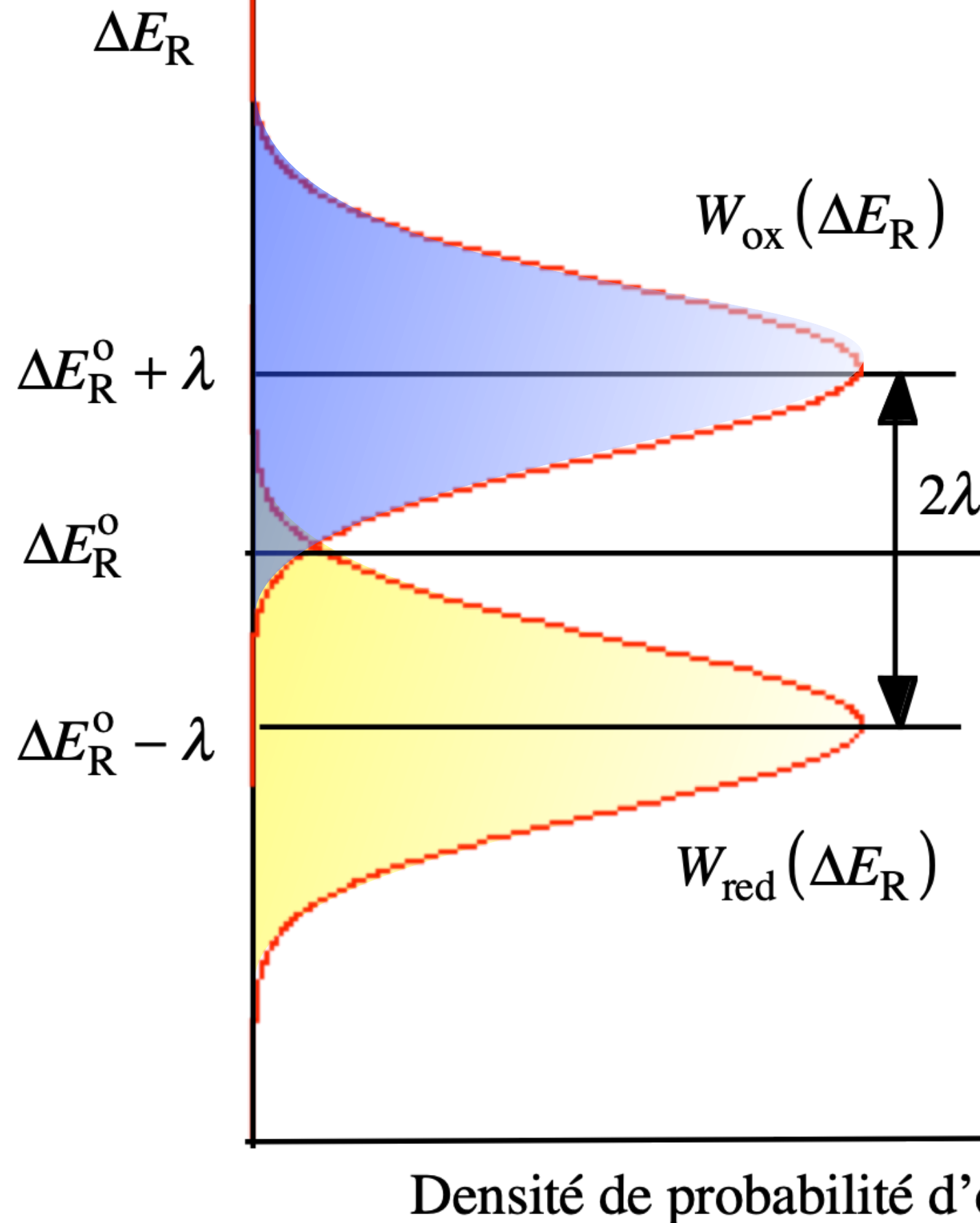
Pour un état général où, $c_O \neq c_R$, les gaussiennes ne se croisent plus au milieu mais en E_f où:

$$E_f = \Delta E_O^0 + kT \ln \left(\frac{c_O}{c_R} \right) \leq \Delta E_O^0$$

On retrouve ainsi l'équation de Nernst.

Densité de probabilités d'états d'énergie

Statistique de Fermi pour la réduction



Fluctuation d'énergie pour l'état oxydé

$$\Delta E_{\text{FR}} = \Delta E_{\text{R}}^0 + kT \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} \right)$$

Fluctuation d'énergie pour l'état réduit

Potentiel électrochimique pour l'électron en solution

$$\tilde{\mu}_{e^-}^S = \Delta E_{\text{FR}}$$

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\ominus, S} = \mu_{e^-}^{\ominus, S} - F\chi^S - F\psi^S = \Delta E_{\text{R}}^0 = \Delta E_{\text{FR}}^{\ominus}$$

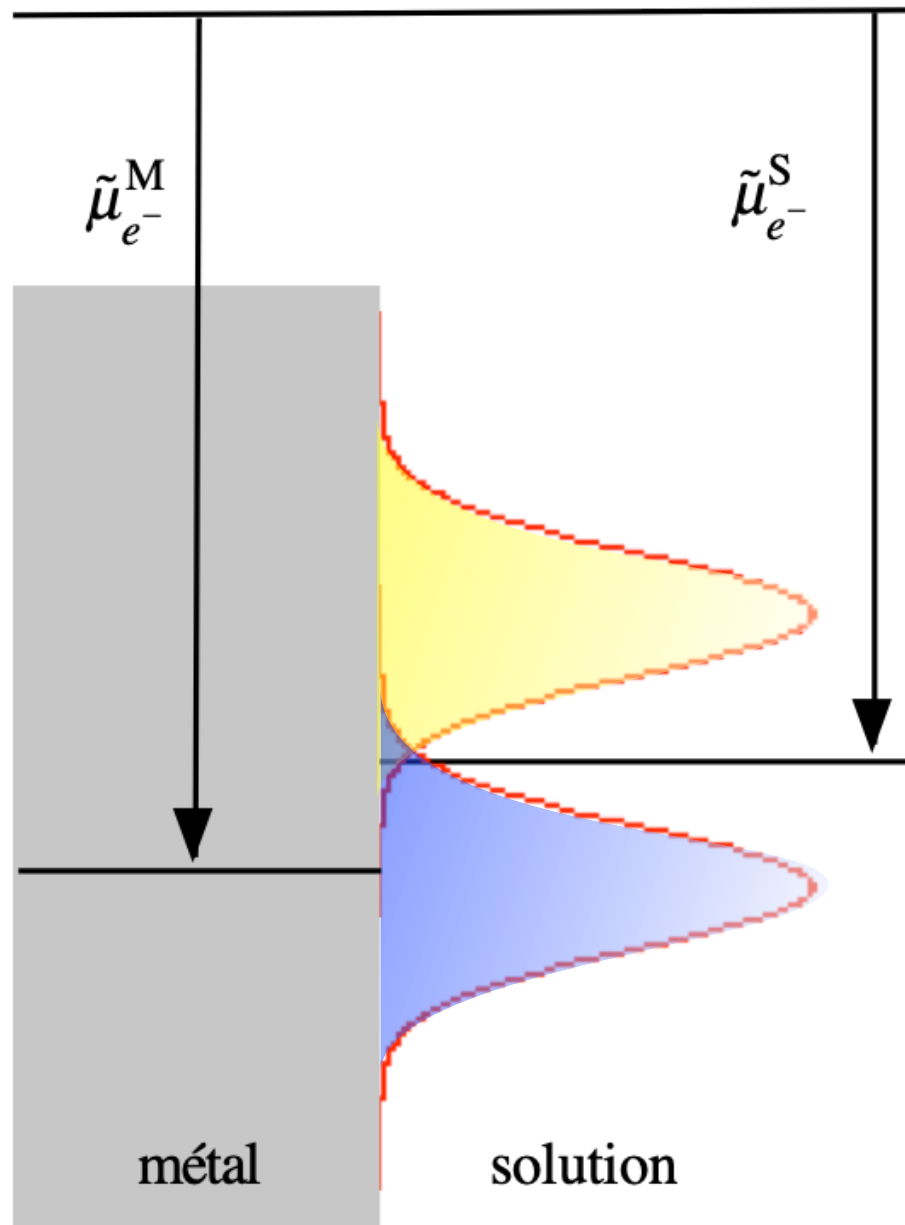
Niveaux de Fermi

Différentes statistiques

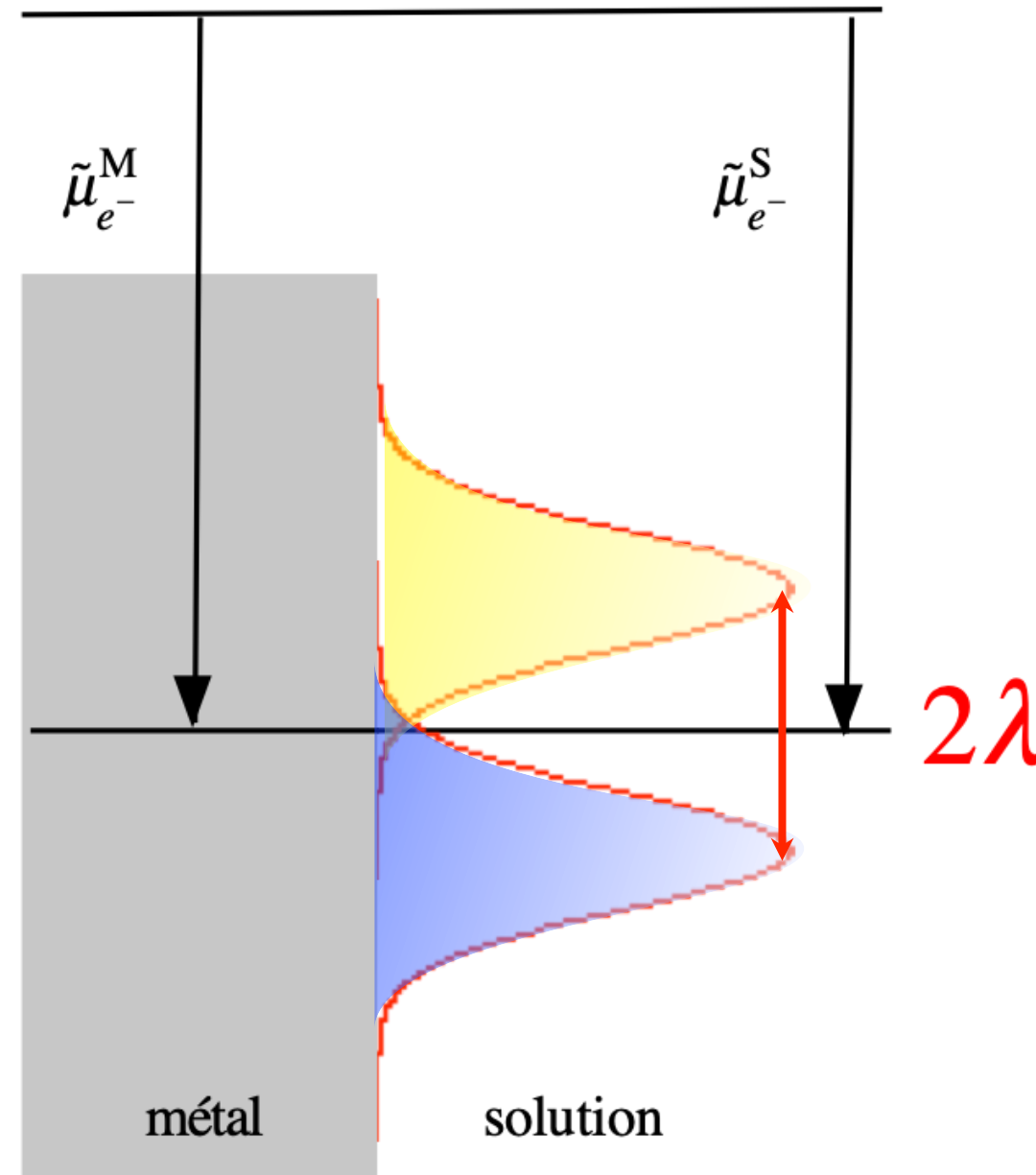
Potentiel électrochimique de l'électron sur le métal

Potentiel électrochimique de l'électron en solution

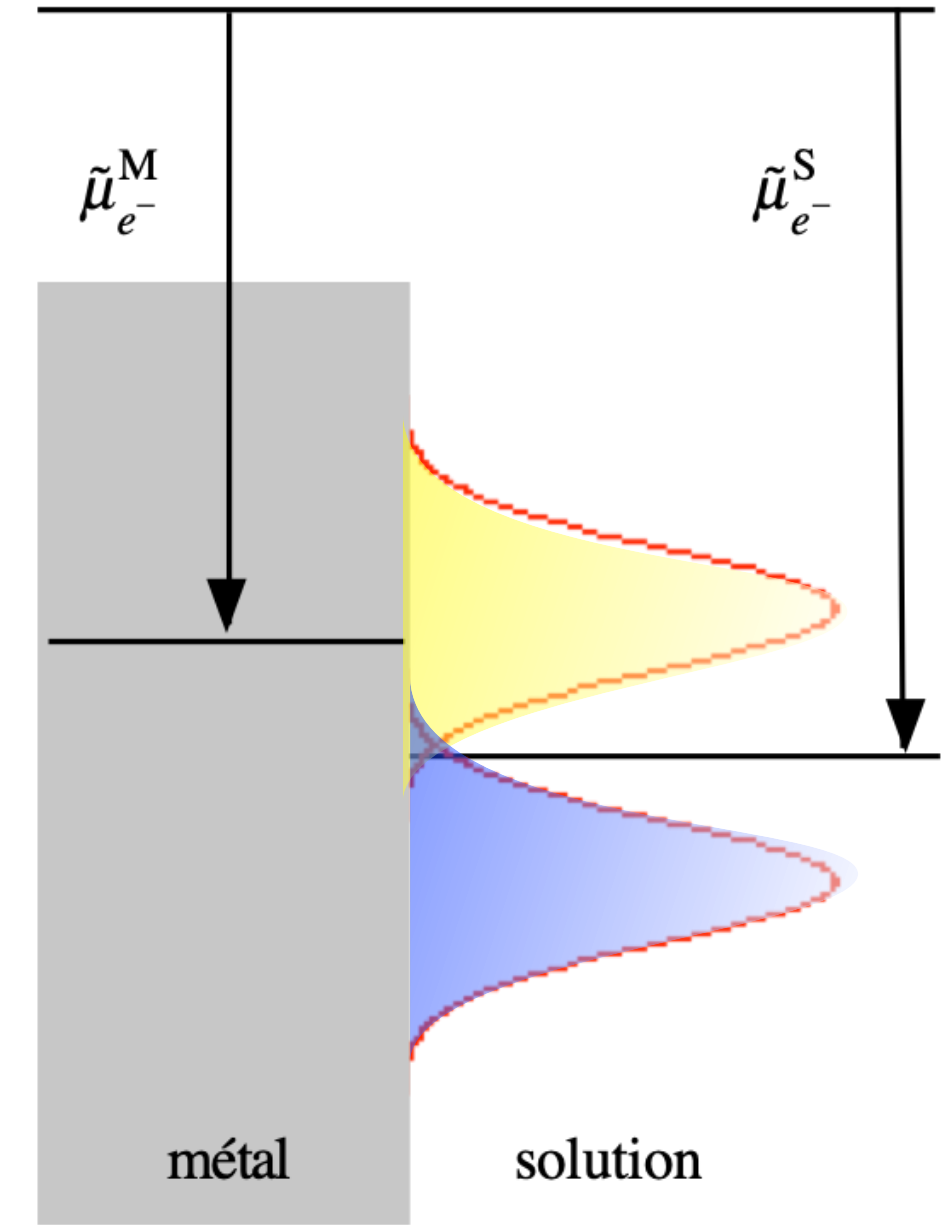
$$\tilde{\mu}_{e^-}^S = \Delta E_{FR}$$



Oxydation



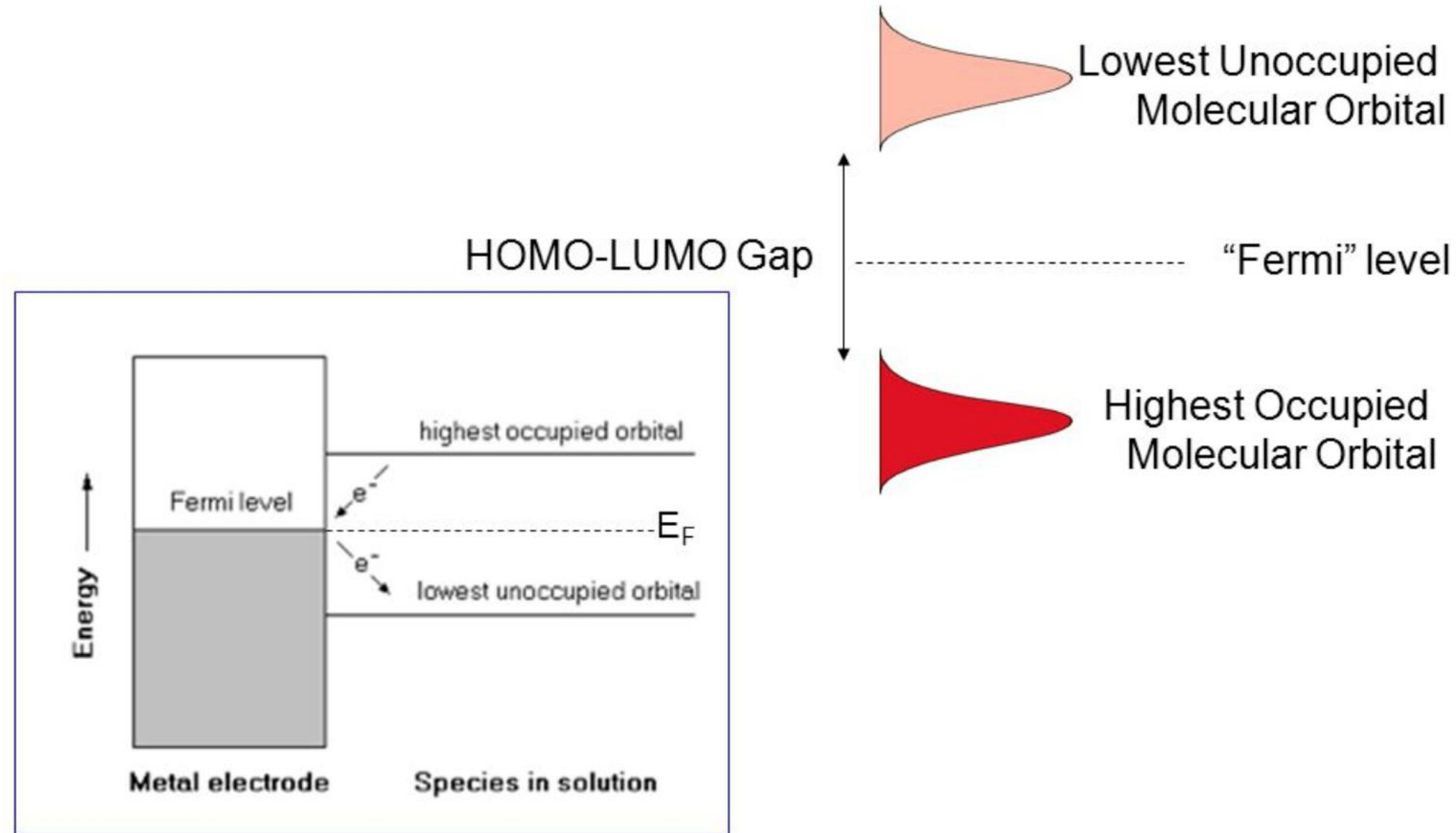
Equilibre



Réduction

An Ion in Solution

- ion's electronic structure: HOMO, LUMO, HOMO-LUMO gap.



Dan Thomas, Univ. Guelph, Canada
<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chem7234/>

David Cahen, Weizmann Inst., 02 - 2015

The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective

John B. Goodenough* and Kyu-Sung Park

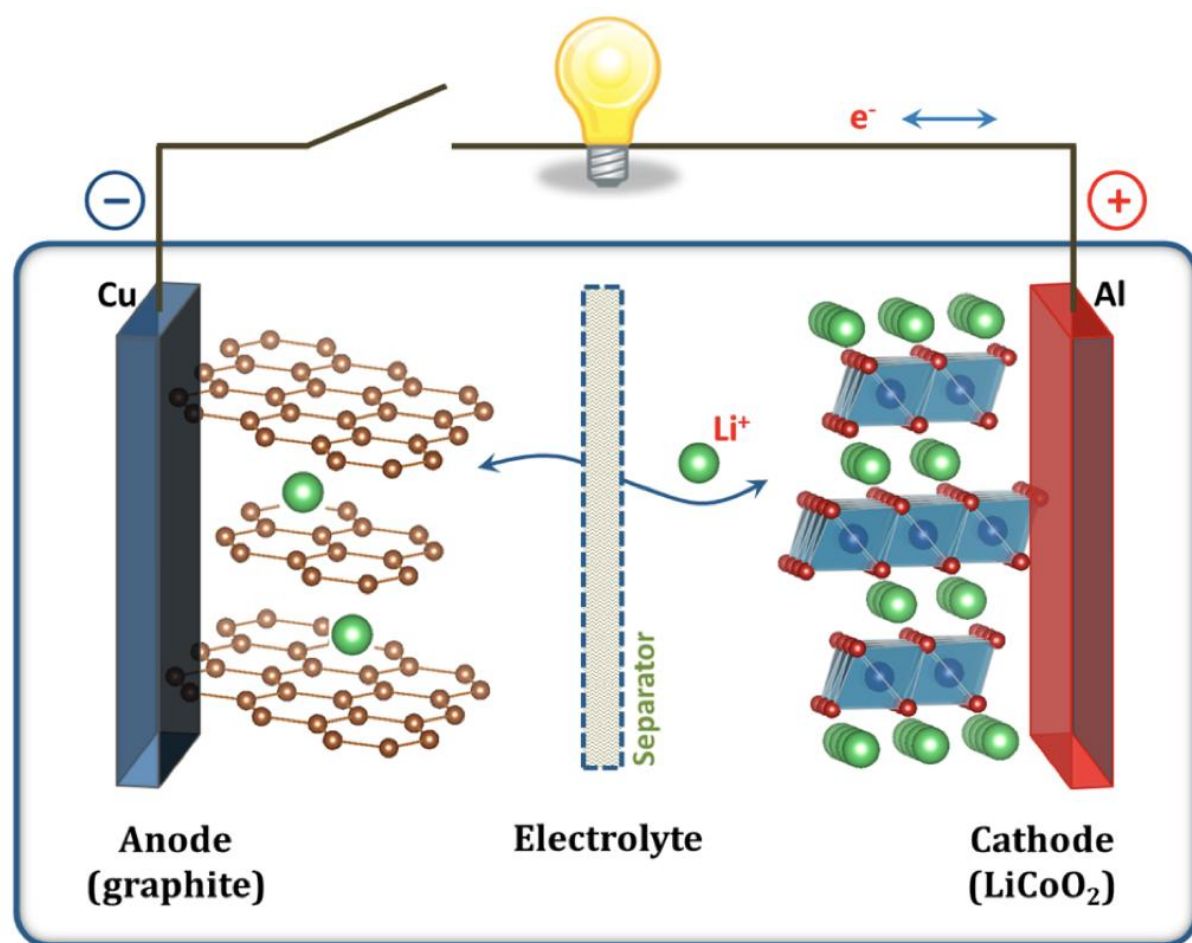
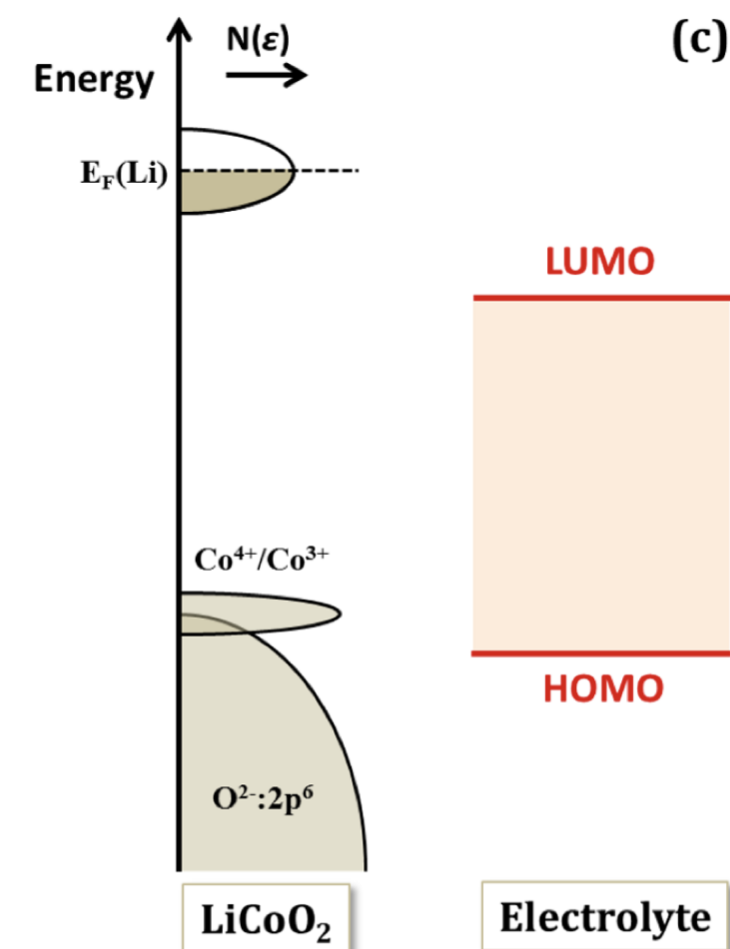


Figure 1. Schematic illustration of the first Li-ion battery ($\text{LiCoO}_2/\text{Li}^+$ electrolyte/graphite).



FAKE NEWS

Figure 2. Relative energies of the electrolyte window E_g and the electrode electrochemical potentials μ_A and μ_C with no electrode/electrolyte reaction: (a) liquid electrolyte with solid electrodes; (b) solid electrolyte with liquid or gaseous reactants. (c) Schematic energy diagram of $\mu_A(\text{Li})$ and $\mu_A(\text{LiCoO}_2)$ and their relative energy positions with respect to the HOMO and LUMO of a carbonate-based electrolyte.

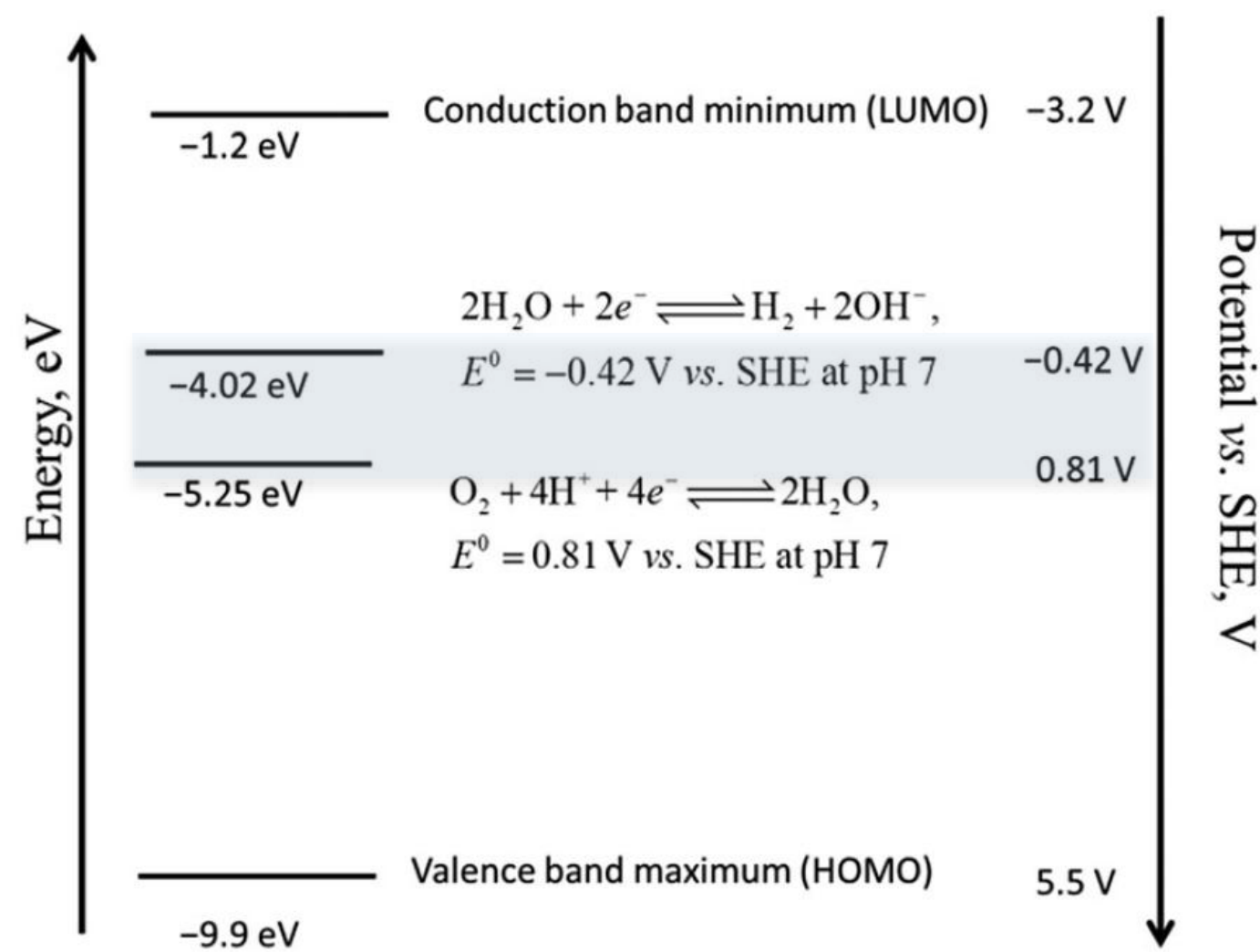


Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception†

Pekka Peljo * and Hubert H. Girault *

Cite this: *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 2306

The thermodynamic potential window of water is only 1.23 V, limited by the hydrogen evolution at 4.02 eV and oxygen evolution at 5.25 eV, both at pH 7 (assuming the IUPAC recommendation of 0 V vs. standard hydrogen electrode (SHE) corresponding to the energy level of 4.44 eV on the absolute scale where the energy of electron in vacuum is 0 eV. The



liquid water is an oxide with a band gap of 8.7 eV to 8.9 eV.

Fig. 2 HOMO, LUMO and the thermodynamic potential window of the stability of water at pH 7.

Mesure des potentiels rédox standard

- Mesure directe avec une électrode à hydrogène
- Mesure avec une électrode de référence
- Mesure spectroélectrochimique
- Mesure ampérométrique
- Mesure par titrage rédox

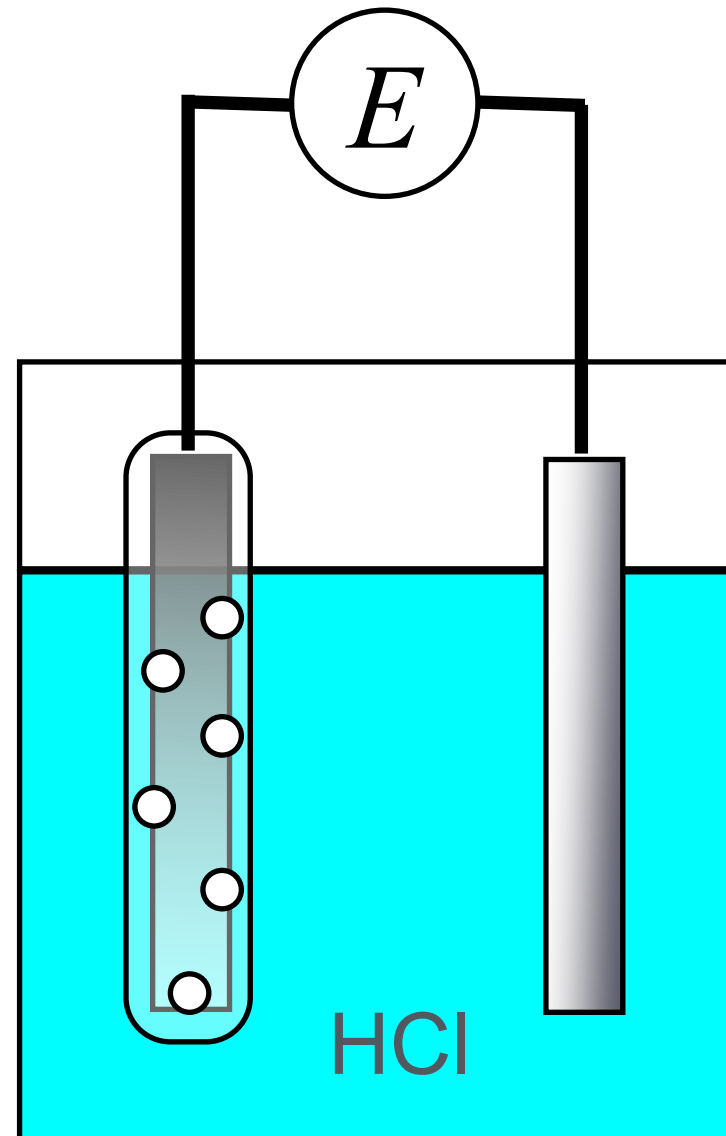
Mesure directe avec électrode à hydrogène sans pont salin

Mesurons le potentiel rédox standard pour le couple Ag|AgCl



Electrode de platine en contact avec des bulles de H_2 dans une solution d'acide chlorhydrique.

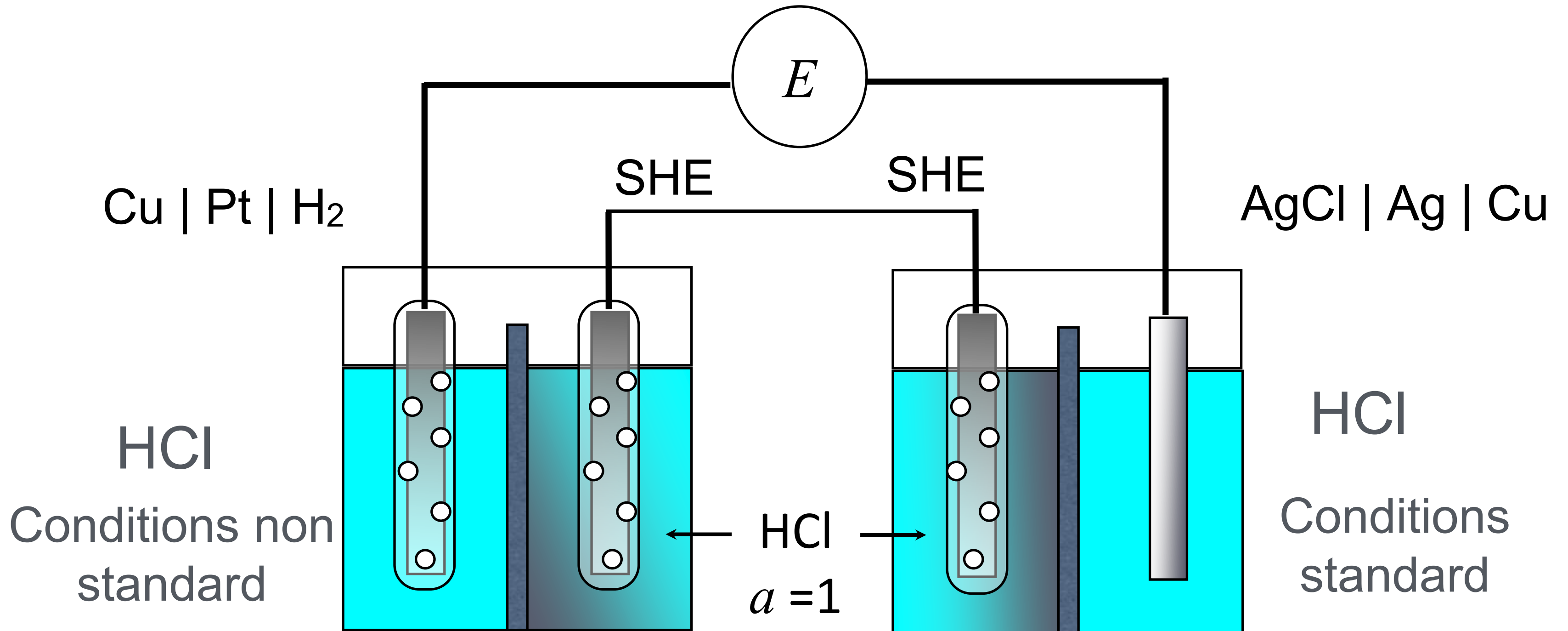
HCl concentration
Conditions non standard



Electrode d'argent recouverte d'une couche d'AgCl dans une solution d'acide chlorhydrique

Circuit équivalent

Deux cellules de Nernst en séries



Mesure directe sans pont salin

Tension de cellule

$$E = \left(\left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \right] \right) - \left(\left[E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[a_{\text{H}^+} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^{-1/2} \right] \right)$$

Deux cellules de Nernst en séries

$$E = \left(\left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{H}^+}} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} \right] \right)$$

Mesure directe sans pont salin

Produit de solubilité du chlorure d'argent

$$K_S = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \cong \frac{c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-}}{c^{\ominus 2}}$$

Tension de cellule

$$\begin{aligned} E &= \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{K_S}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{1/2} \right] \\ &= \left\{ \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln K_S \right\} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{1/2} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \end{aligned}$$

Mesure directe sans pont salin

Potentiel rédox standard du couple AgCl|Ag

$$\left[E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln K_S = 0.799 - 0.577 = 0.222 \text{ V}$$

Tension de cellule

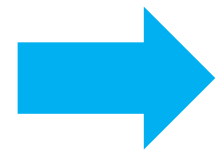
$$\begin{aligned} E &= \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{K_S}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{1/2} \right] \\ &= \left[E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \end{aligned}$$

Mesure expérimentale

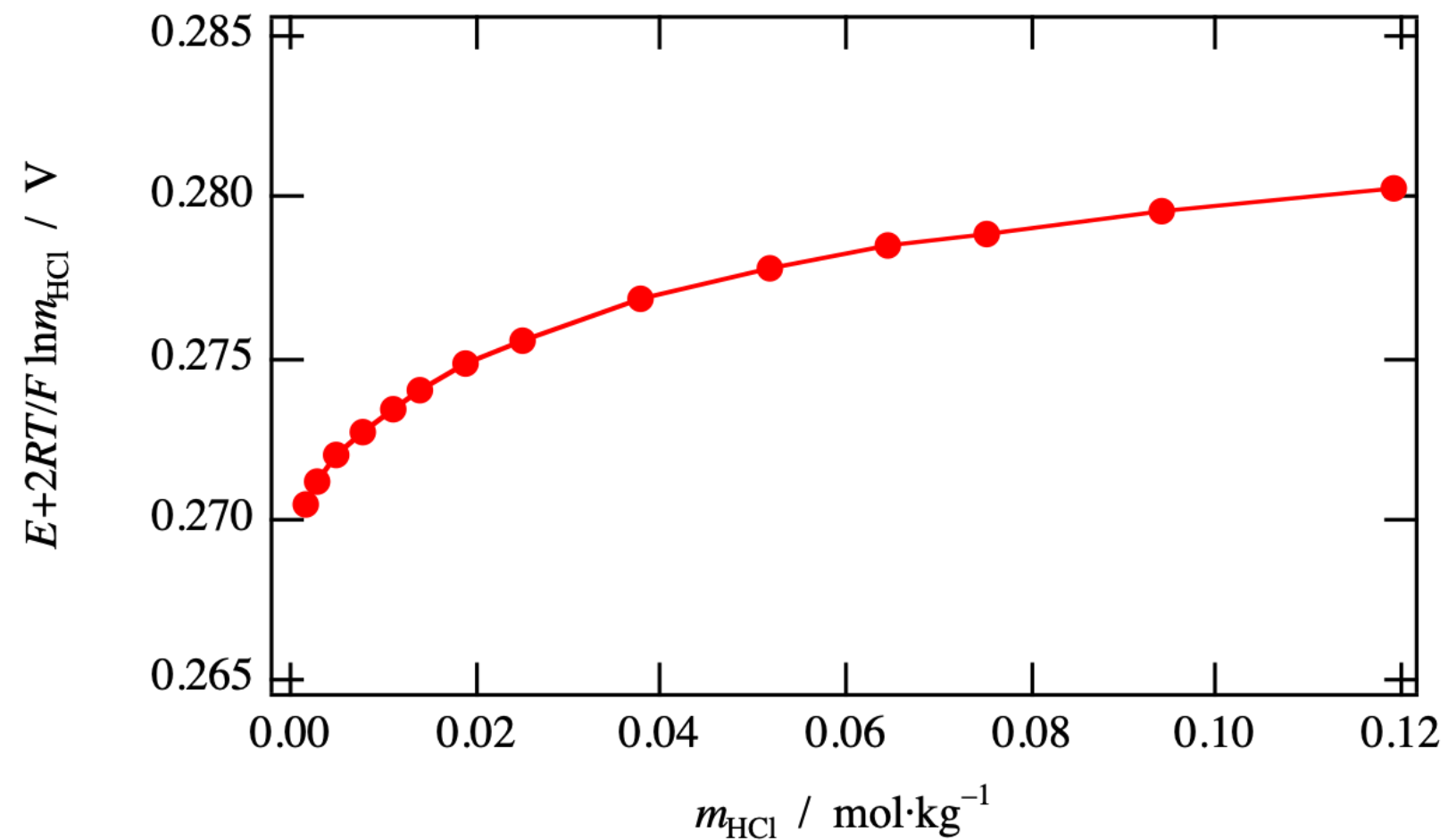
$$\left[E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = \lim_{c_{\text{HCl}} \rightarrow 0} \left(E + \frac{RT}{F} \ln (c_{\text{H}^+} c_{\text{Cl}^-}) \right)$$

Exemple : Electrode au calomel

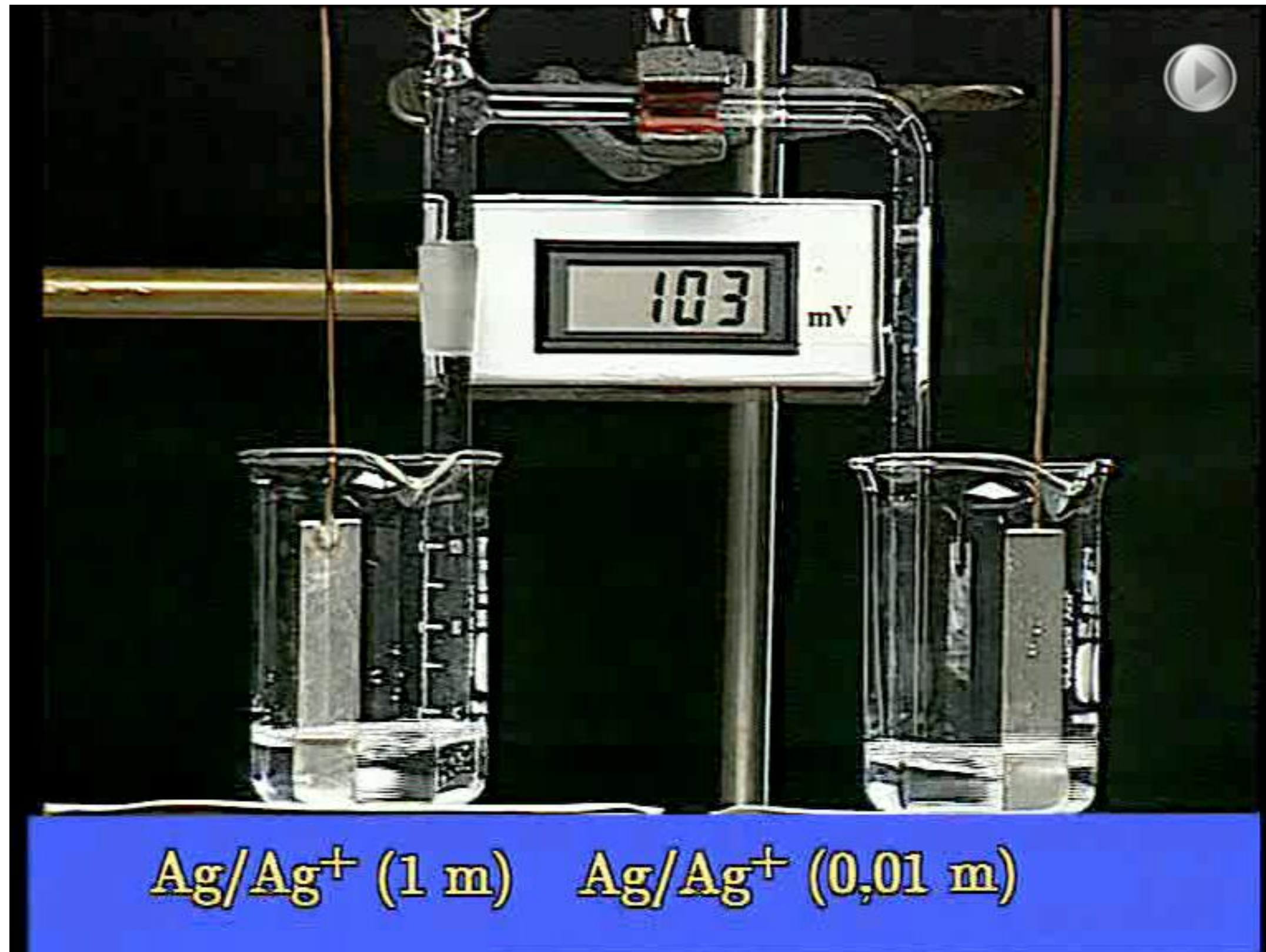
$$\begin{aligned} E &= \left[E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} - \frac{RT}{F} \ln \left[a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \right] \\ &= \left[E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\gamma_{\text{H}^+}^m \gamma_{\text{Cl}^-}^m \right] - \frac{RT}{F} \ln \left[m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \right] \\ &= \left[E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} - \frac{2RT}{F} \ln \left[m_{\text{HCl}} \right] \end{aligned}$$



La tangente devient vertical pour des concentrations très faibles, mesurer la valeur devient expérimentalement difficile.



Electrode d'argent



Exercice

Soit deux électrodes d'argent reliées à un voltmètre. Les solutions sont reliées par un pont salin.

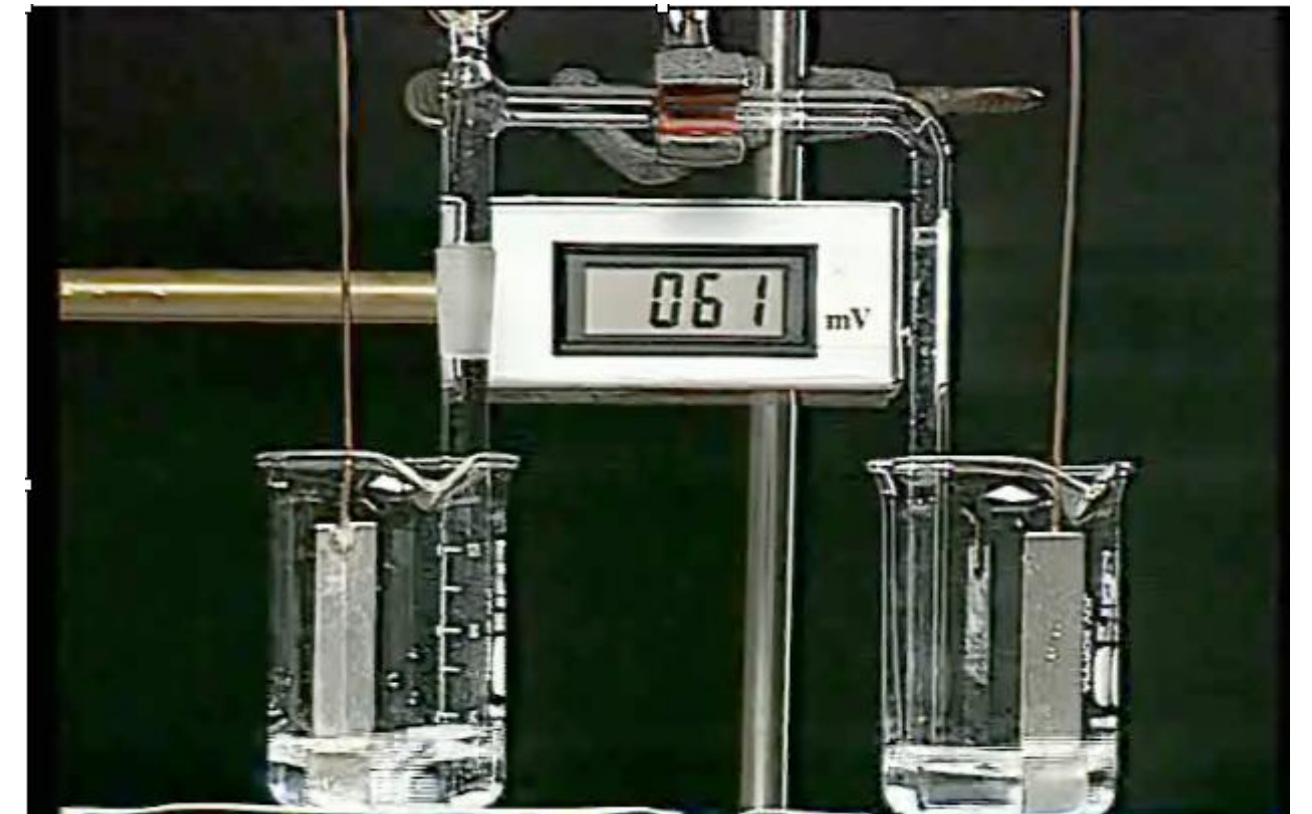
Quelle est la tension aux bornes pour les concentrations en Ag^+ suivantes?

A gauche 0.01 M d' Ag^+ , à droite 0.01 M d' Ag^+

A gauche 0.1 M d' Ag^+ , à droite 0.01 M d' Ag^+

A gauche 1 M d' Ag^+ , à droite 0.01 M d' Ag^+

A gauche 1 M d' AgNO_3 + NaCl à saturation, à droite 0.01 M d' Ag^+



$$K_S = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1.77 \cdot 10^{-10}$$

Exercice

A gauche 0.01 M Ag⁺, à droite 0.01 M Ag⁺

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Ag}^+}^{\text{d}}}{c_{\text{Ag}^+}^{\text{g}}} \right) \approx 0\text{V}$$

A gauche 0.1 M Ag⁺, à droite 0.01 M Ag⁺

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Ag}^+}^{\text{d}}}{c_{\text{Ag}^+}^{\text{g}}} \right) \approx -0.06\text{ V}$$

A gauche 1 M Ag⁺, à droite 0.01 M Ag⁺

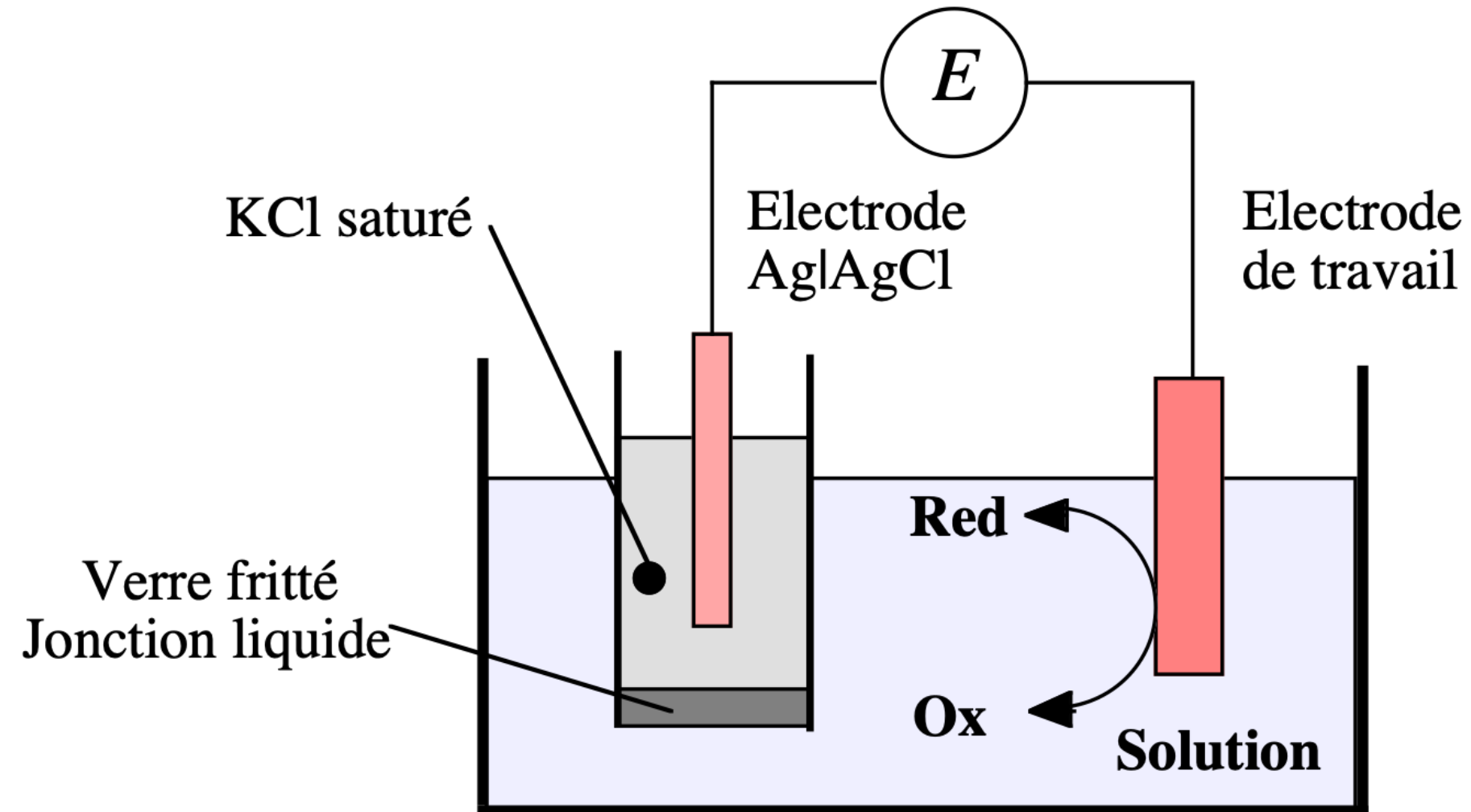
$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Ag}^+}^{\text{d}}}{c_{\text{Ag}^+}^{\text{g}}} \right) \approx -0.12\text{ V}$$

A gauche 1 M d'AgNO₃ + NaCl à saturation, à droite 0.01 M d'Ag⁺

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Ag}^+}^{\text{d}}}{c_{\text{Ag}^+}^{\text{g}}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{10^{-2}}{10^{-9}} \right) \approx 0.42\text{ V} \quad K_{\text{S}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1.77 \cdot 10^{-10}$$

Mesure avec électrode de référence

$$E = \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right)$$





Métrologie

- Métrologie légale
- Organisme de certification METAS-Cert
- Instruments de pesage
- Masse et densité
- Force, couple et pression
- Electricité
- Longueur
- Temps et fréquence
- Thermométrie et hygrométrie
- Rayonnements ionisants et radioactivité
- Optique et fibre optique
- Débit et hydrométrie
- Acoustique et vibration
- Analyse de gaz
- Particules et aérosols
- Chimie**
 - Electrodes ioniques sélectives
 - Biocapteurs
 - Potentiels de référence**
 - Analyse de pureté
- Alcool
- Trafic

Home > Domaines techniques > Chimie > Potentiels de référence

[Envoyer l'article](#) | [Version imprimable](#)

Électrodes de référence

Les électrodes de référence forment un élément essentiel de chaque circuit de mesure électrochimique. Toute mesure électrochimique exacte en potentiométrie et ampérométrie n'est possible qu'en combinaison avec des électrodes de référence stables.



Les variations lentes de potentiel, dues à des modifications chimiques dans la zone de contact entre l'électrolyte interne et l'analyte, le diaphragme ou l'électrode, ne sont fréquemment pas identifiées et provoquent ainsi des erreurs de mesure.

METAS emploie, par défaut, une électrode normale à hydrogène hautement stabilisée afin de caractériser les électrodes de référence pour ce qui est de leur potentiel électrochimique et de leur stabilité dans le temps. La transmission des valeurs de référence de l'électrode à hydrogène s'effectue directement ou indirectement via d'autres électrodes de référence caractérisées de METAS.

Recherche rapide

Recherche

[Recherche évoluée](#)

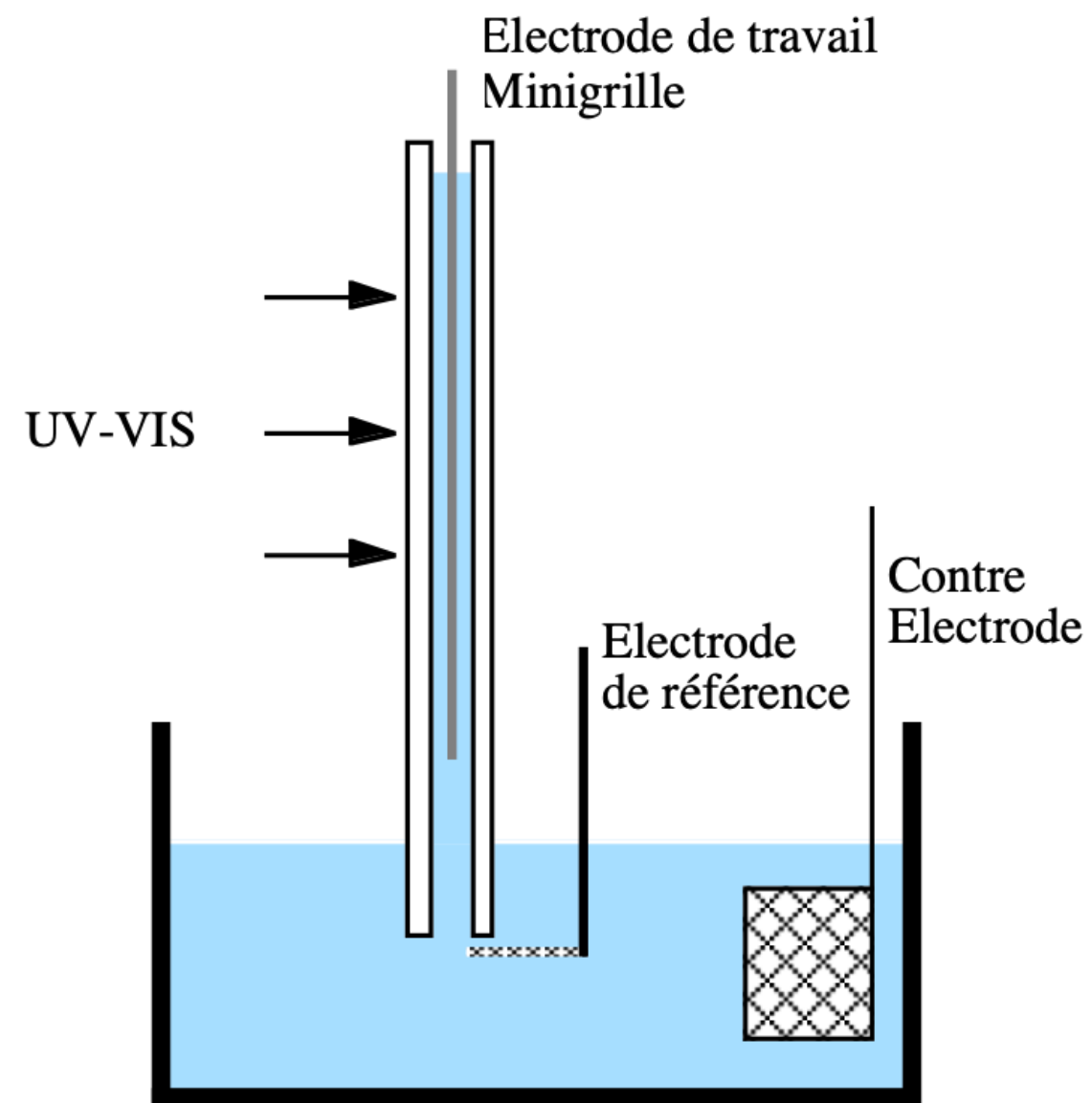
Contact

- [Schwaller Daniel](#)
- [Samuel Wunderli](#), chef du laboratoire

Services

- [Caractérisation d'électrodes de référence \(2009, 0.2 MB\)](#)
- [Base de données des prestations](#)

Mesure spectroélectrochimique



Enregistrement d'un spectre UV-vis à différents potentiels

Contrôle du potentiel par un potentiostat.

On applique une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en passant du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Voir chapitre 7

Couche Mince

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

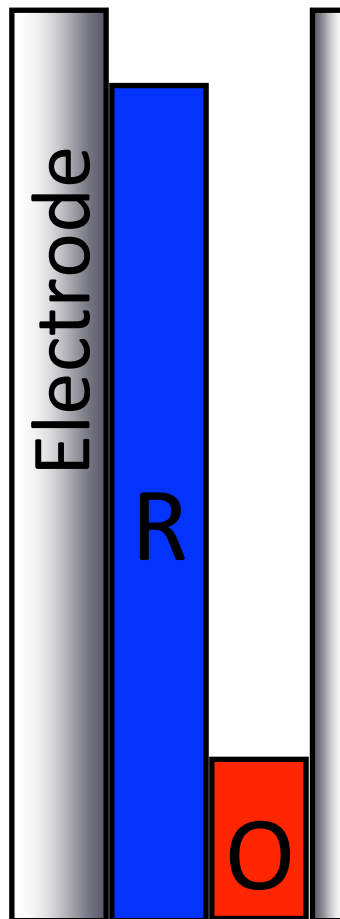
En variant le potentiel imposé, on varie le rapport des concentrations

Réduction cathodique

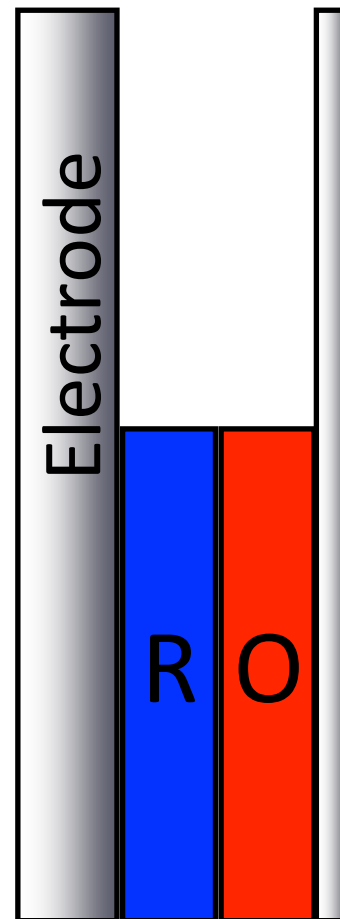
Equilibre à l'état standard

Oxydation anodique

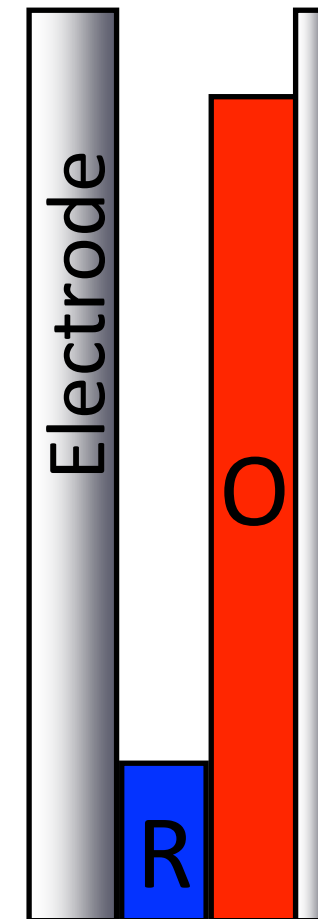
$$E < E^{\ominus}$$
$$c_{\text{O}} < c_{\text{R}}$$



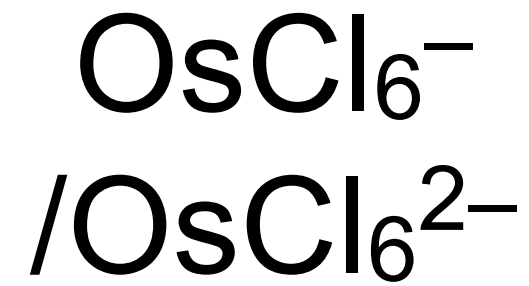
$$E = E^{\ominus}$$
$$c_{\text{O}} = c_{\text{R}}$$



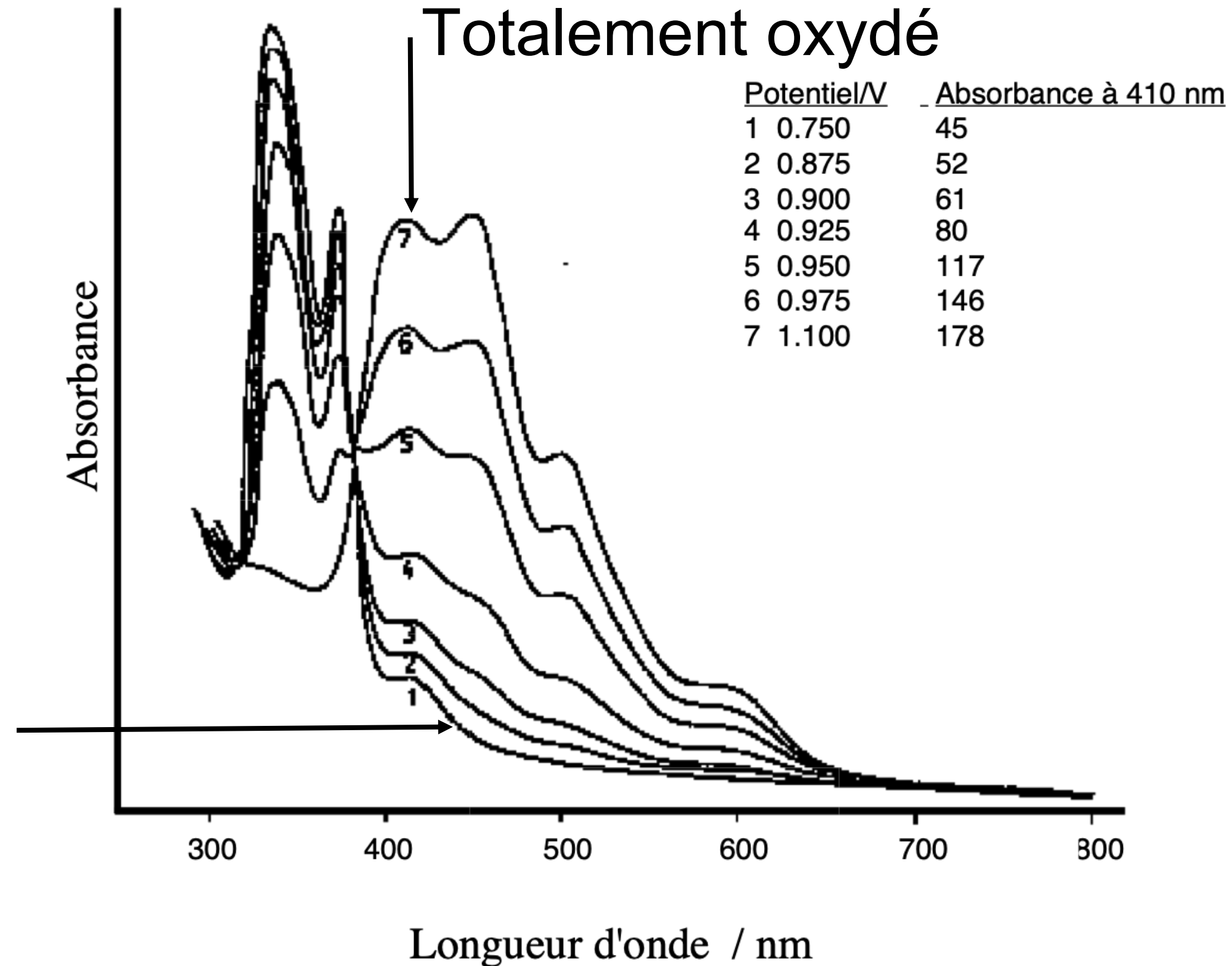
$$E > E^{\ominus}$$
$$c_{\text{O}} > c_{\text{R}}$$



Mesure spectroélectrochimique



Totalement
réduit



Mesure spectroélectrochimique

Potentiel V	$c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$	$\log(c_{\text{ox}}/c_{\text{red}})$
0.875	$(52 - 45)/(178 - 52) = 0.055$	-1.255
0.9	$(61 - 45)/(178 - 61) = 0.1367$	-0.864
0.925	$(80 - 45)/(178 - 80) = 0.357$	-0.447
0.95	$(117 - 45)/(178 - 117) = 1.80$	0.072
0.975	$(146 - 45)/(178 - 146) = 3.15$	0.499

