

# Électrochimie des solutions

## Cours N°5

07.10.2025

Grégoire Gschwend

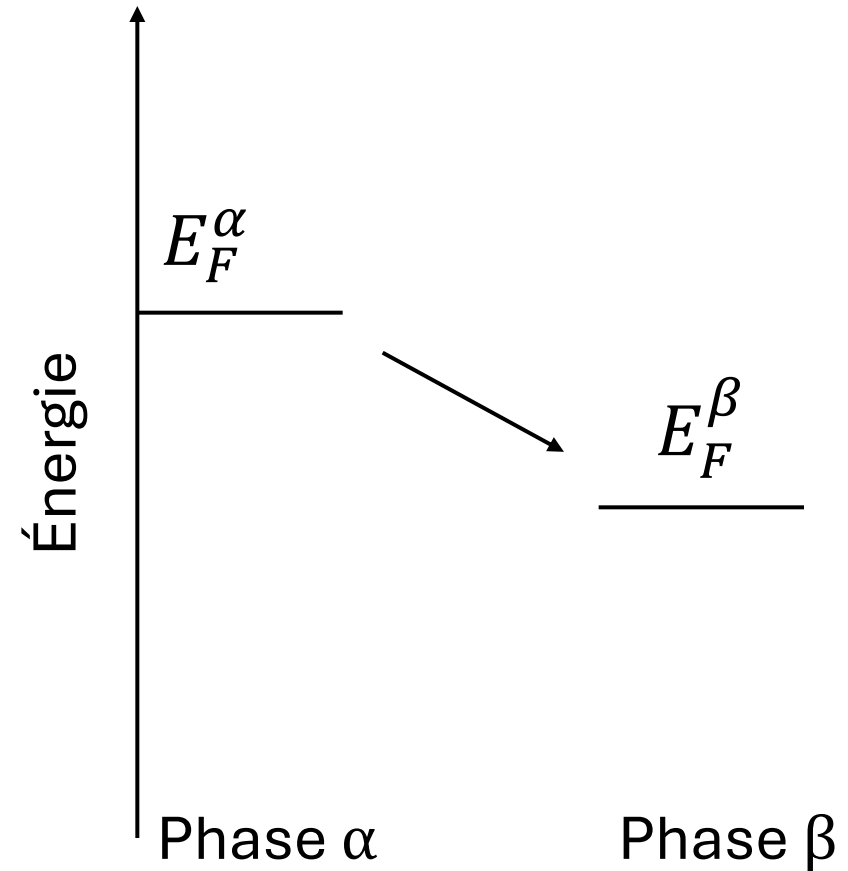
[gregoire.gschwend@csem.ch](mailto:gregoire.gschwend@csem.ch)

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

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

# Niveau de Fermi, résumé:

- Lorsque deux phases conductrices sont mises en contact, leurs niveaux de Fermi s'équilibrent:
  - Il y aura transfert d'électron de la phase au niveau de Fermi le plus haut vers la phase au niveau de Fermi le plus bas.
  - Pour des solides ce processus est bien défini car leur niveau de Fermi y est bien défini.
  - Qu'en est-il pour les solutions?

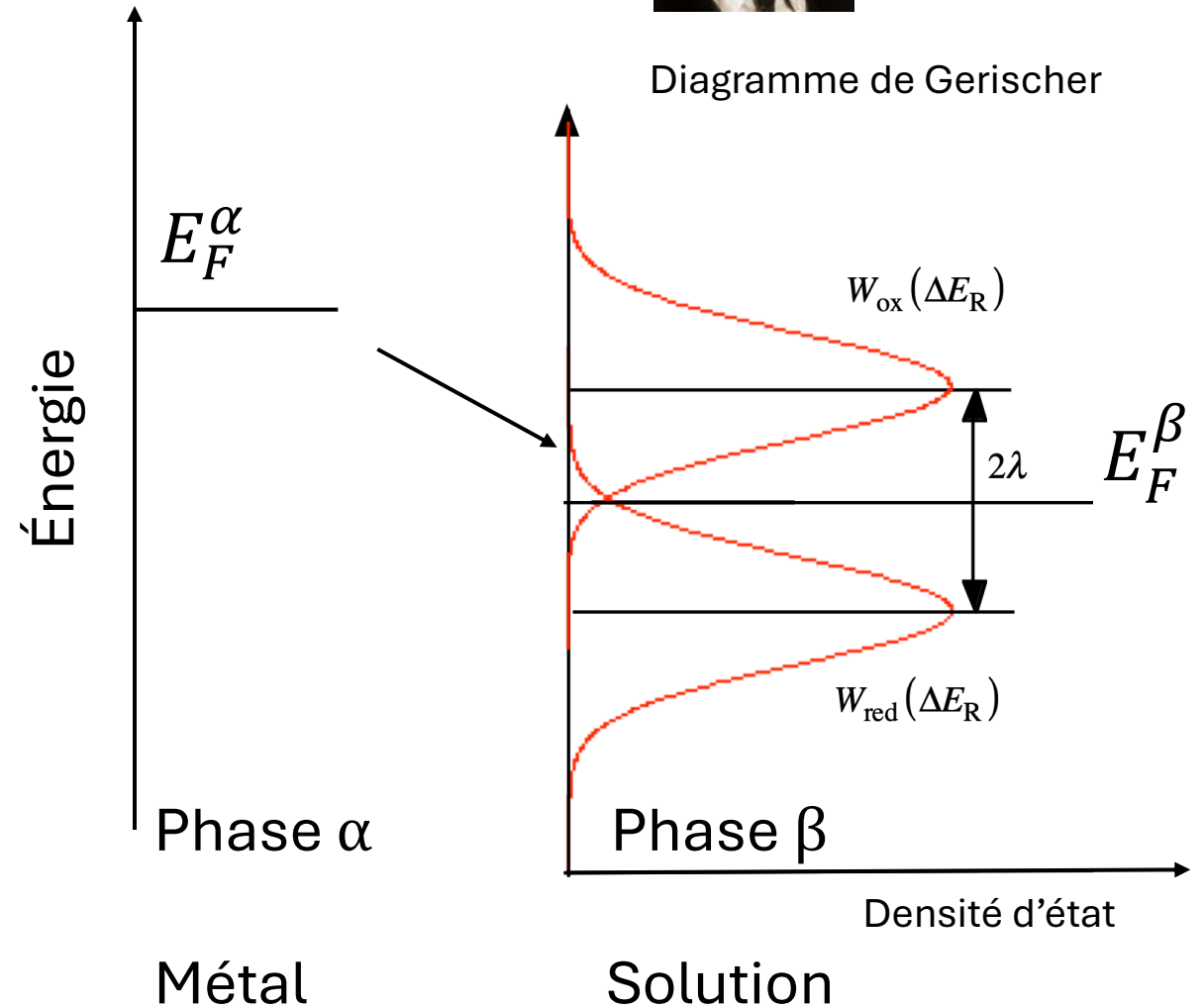


# Niveau de Fermi, résumé:

- Un modèle statistique, comme celui de Gerischer, permet de montrer qu'il y a équivalence entre le potentiel rédox d'un couple oxydant/réducteur en solution et le concept de niveau de Fermi.
  - Le niveau de Fermi en solution est donné par l'équation de Nernst:
$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_O}{a_R} \right)$$
  - L'équilibrage des niveaux de Fermi va mener à un changement du rapport de concentration des espèces en solution.

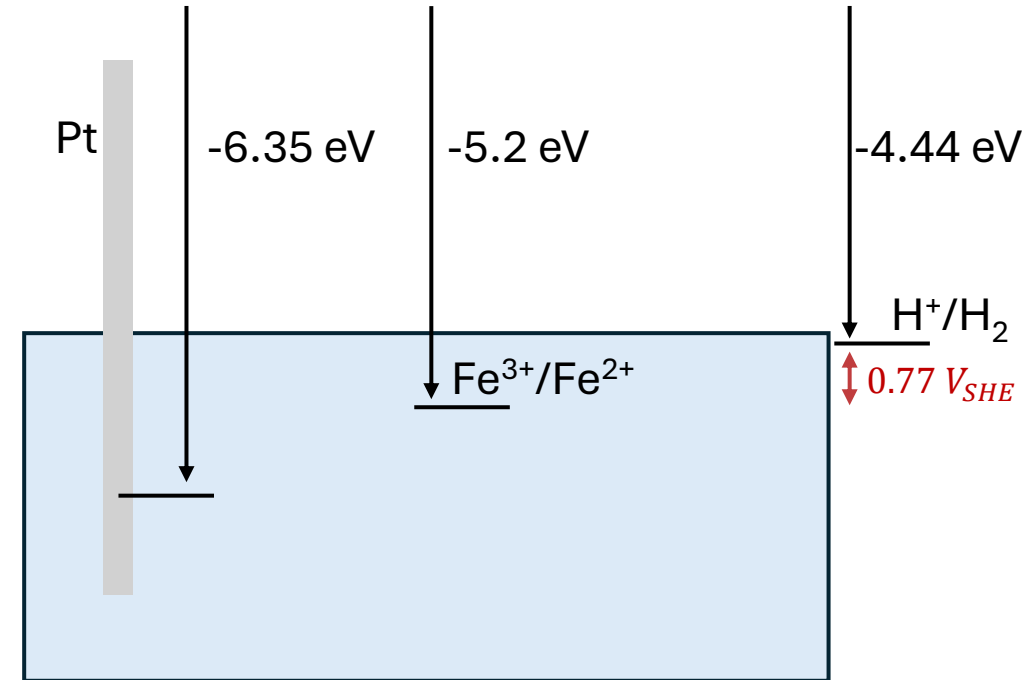


Heinz Gerischer,  
1919 - 1994



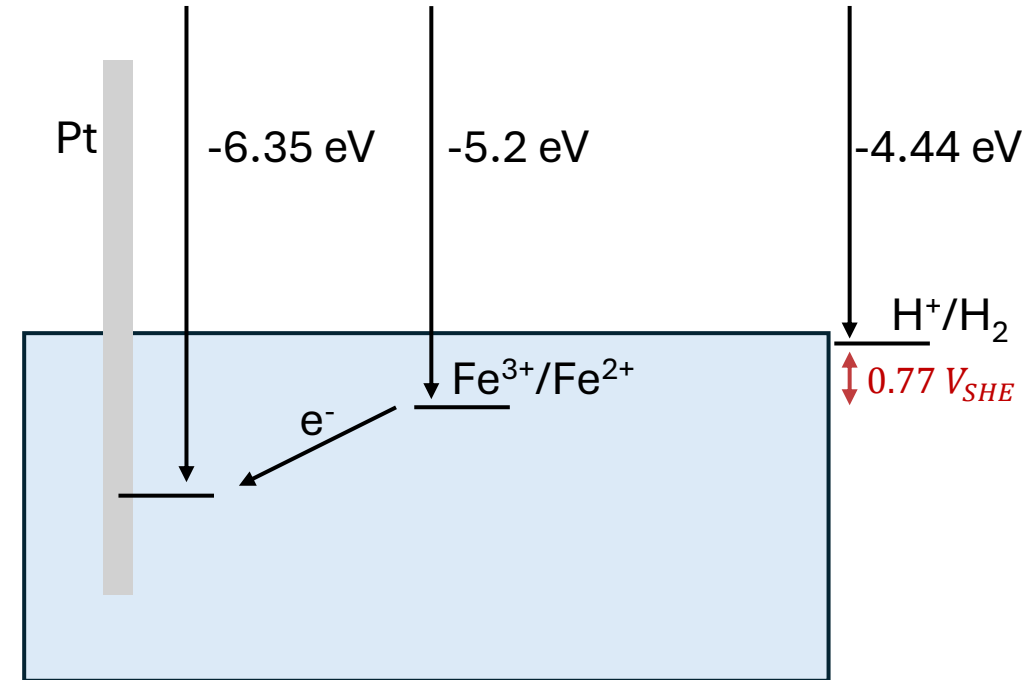
# Niveau de Fermi, résumé:

- Si l'on met en contact un morceau de platine avec une solution aqueuse de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  il y aura transfert d'électron de la solution ( $\text{Fe}^{2+}$ ) vers le platine, ce qui fera monter le niveau de Fermi du platine à cause du terme  $-F\psi$ .
- Une très petite quantité de charge suffit à équilibrer les niveaux de Fermi. On peut estimer que pour un fil de platine de 2 cm il y aura oxydation d'environ  **$1\text{e}^{-15}$  moles** de  $\text{Fe}^{2+}$ .



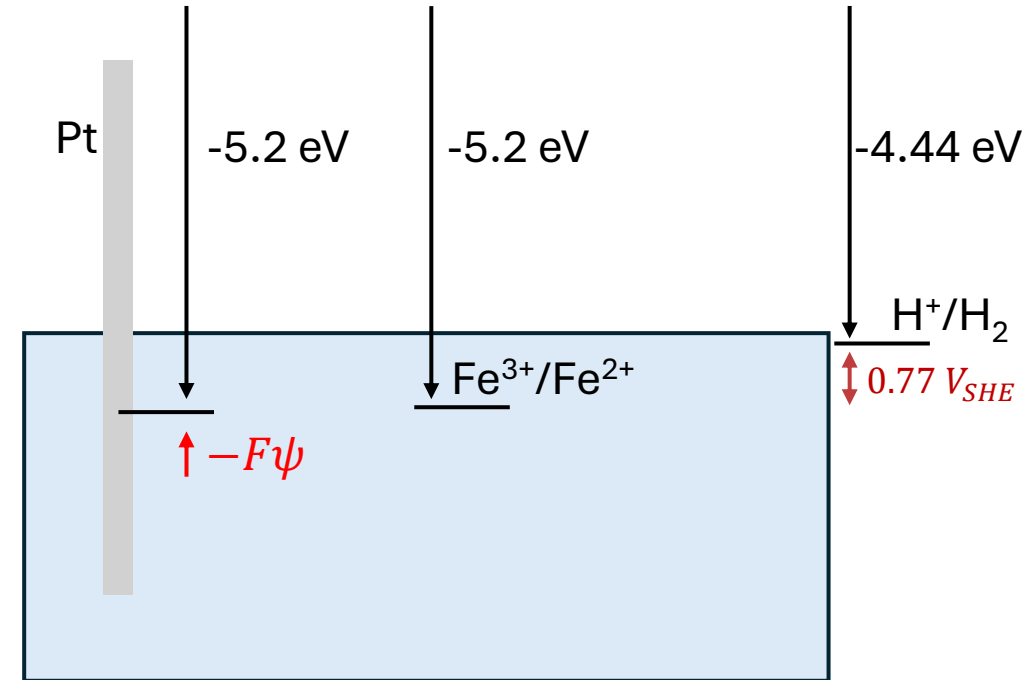
# Niveau de Fermi, résumé:

- Si l'on met en contact un morceau de platine avec une solution aqueuse de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  il y aura transfert d'électron de la solution ( $\text{Fe}^{2+}$ ) vers le platine, ce qui fera monter le niveau de Fermi du platine à cause du terme  $-F\psi$ .
- Une très petite quantité de charge suffit à équilibrer les niveaux de Fermi. On peut estimer que pour un fil de platine de 2 cm il y aura oxydation d'environ  **$1\text{e}^{-15}$  moles** de  $\text{Fe}^{2+}$ .



# Niveau de Fermi, résumé:

- Si l'on met en contact un morceau de platine avec une solution aqueuse de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  il y aura transfert d'électron de la solution ( $\text{Fe}^{2+}$ ) vers le platine, ce qui fera monter le niveau de Fermi du platine à cause du terme  $-F\psi$ .
- Une très petite quantité de charge suffit à équilibrer les niveaux de Fermi. On peut estimer que pour un fil de platine de 2 cm il y aura oxydation d'environ  $1\text{e}^{-15}$  moles de  $\text{Fe}^{2+}$ .



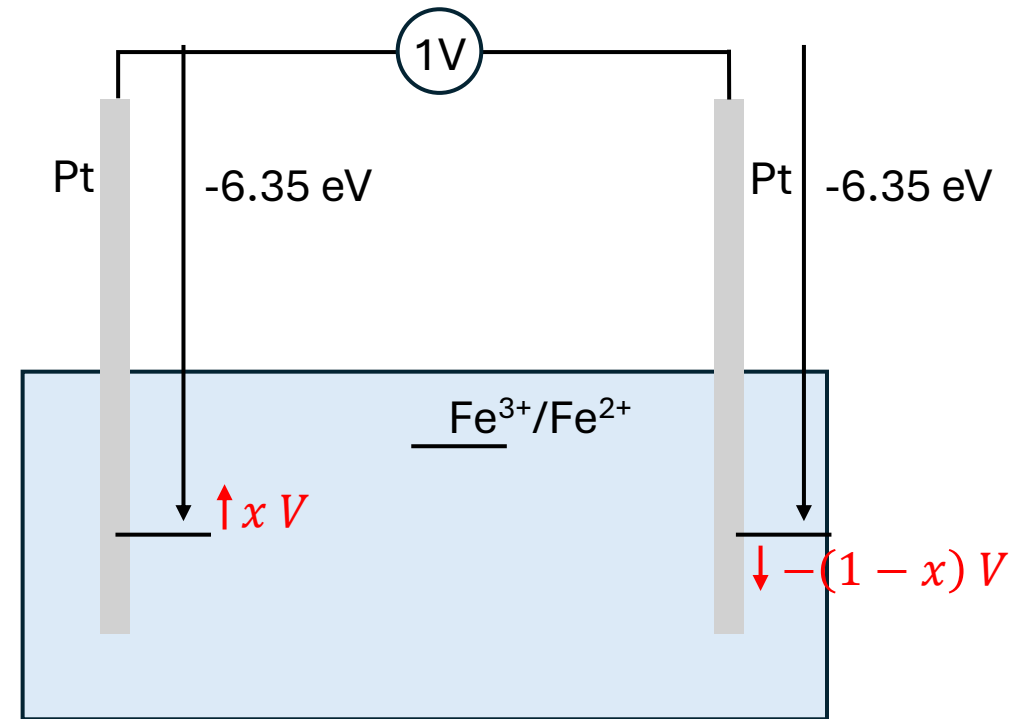
Au contact de la solution, le platine va oxyder des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La phase Pt deviendra **négativement chargée**, et la phase aqueuse **positivement chargée**, ce qui équilibrera les niveaux de Fermi. La quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  oxydée est **extrêmement faible**.

$$E_{F_{Pt}} = \alpha_{Pt}^0 - F\psi_{Pt}$$

$$E_{F_{Sol}} = [E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}]_{abs}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) - F\psi_{Sol} - F\chi_{Sol}$$

# Niveau de Fermi, résumé:

- Si l'on impose une différence de potentiel de 1V entre deux électrodes de platine, comment les niveaux de Fermi des deux électrodes vont-ils changer?
- La «répartition» des 1V de différence entre les deux électrodes **dépend de leur capacité**. En pratique, les capacités sont difficiles à évaluer; on ne **contrôle donc pas précisément ce que l'on fait**.
- Pour résoudre ce problème il faut **une troisième électrode**.



*Au contact de la solution, le platine va oxyder des ions Fe<sup>2+</sup>. La phase Pt deviendra **négativement chargée**, et la phase aqueuse **positivement chargée**, ce qui équilibrera les niveaux de Fermi. La quantité de Fe<sup>2+</sup> oxydée est **extrêmement faible**.*

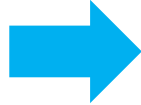
$$E_{F_{Pt}} = \alpha_{Pt}^0 - F\psi_{Pt}$$

$$E_{F_{Sol}} = [E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}]_{abs}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \right) - F\psi_{Sol} - F\chi_{Sol}$$

# Mesure des potentiels rédox standard

- Mesure directe avec une électrode à hydrogène
- Mesure avec une électrode de référence
- Mesure spectroélectrochimique

# Mesure directe avec électrode à hydrogène sans pont salin:

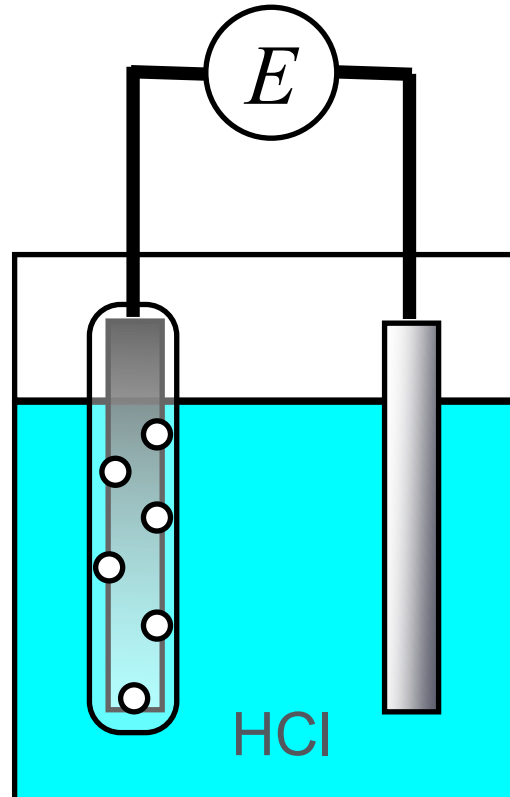


Une mesure directe vs. SHE est possible dans certain cas, par exemple pour AgCl/Ag



Electrode de platine en contact avec des bulles de  $\text{H}_2$  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

# 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

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

L'ion  $\text{Ag}^+$  précipite en solution, on doit faire intervenir le produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ .

# 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

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

On regroupe  
les constantes  
ensemble.

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

# Mesure directe sans pont salin:

Les termes constants regroupés permettent d'exprimer le potentiel rédox standard de AgCl/Ag en fonction du potentiel rédox standard de Ag<sup>+</sup>/Ag et du produit de solubilité de AgCl.

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

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

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

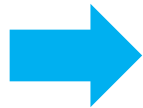
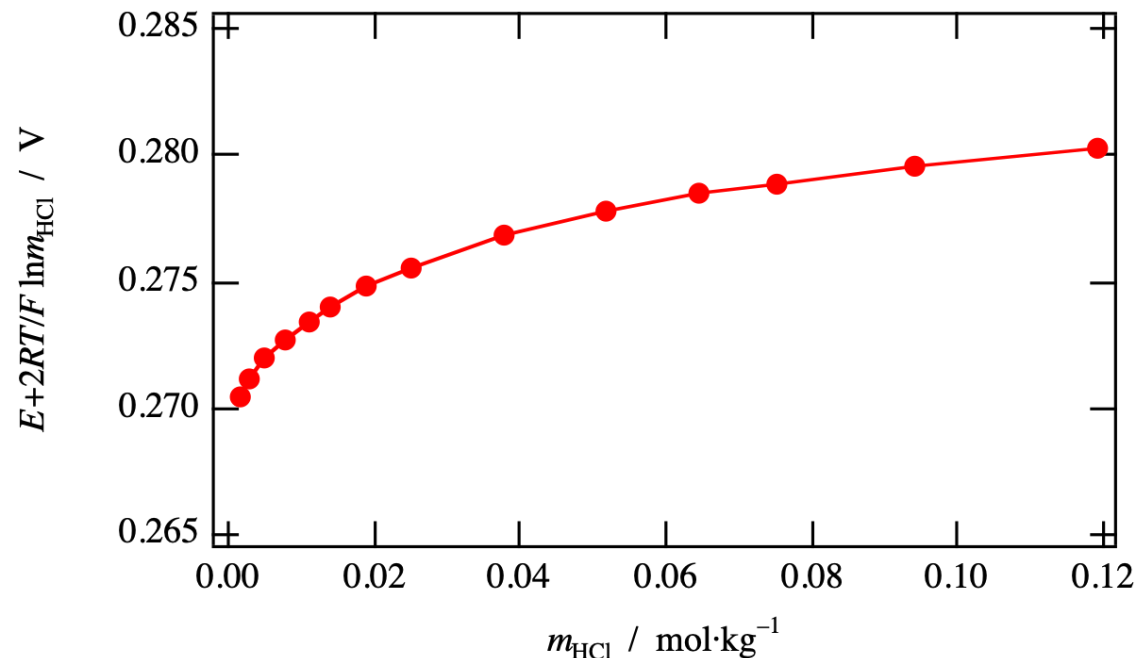
On fait l'hypothèse que la pression de H<sub>2</sub> est en conditions standard.

Mesure expérimentale

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

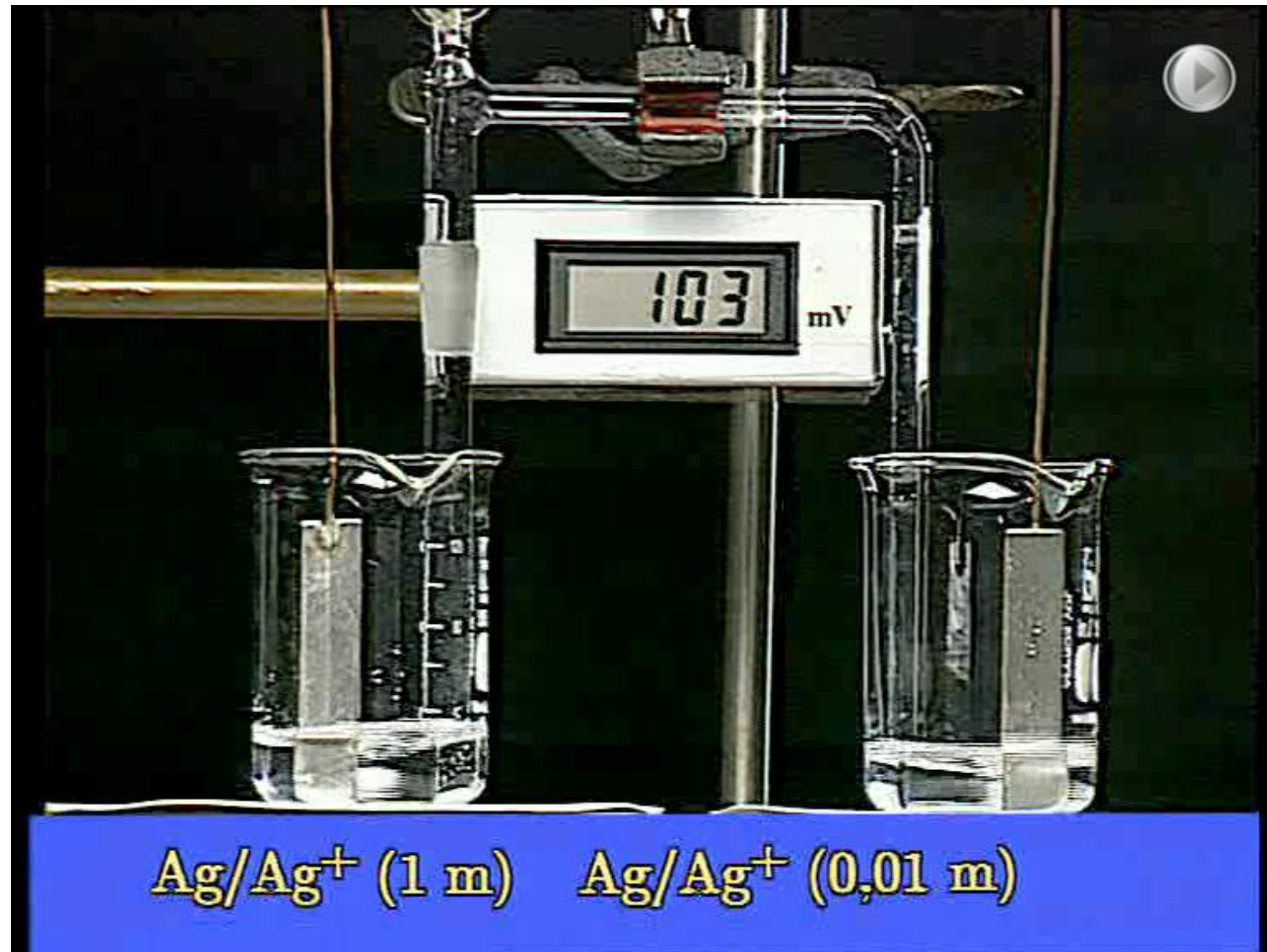
# Exemple : Electrode au calomel

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



La tangente devient verticale 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.

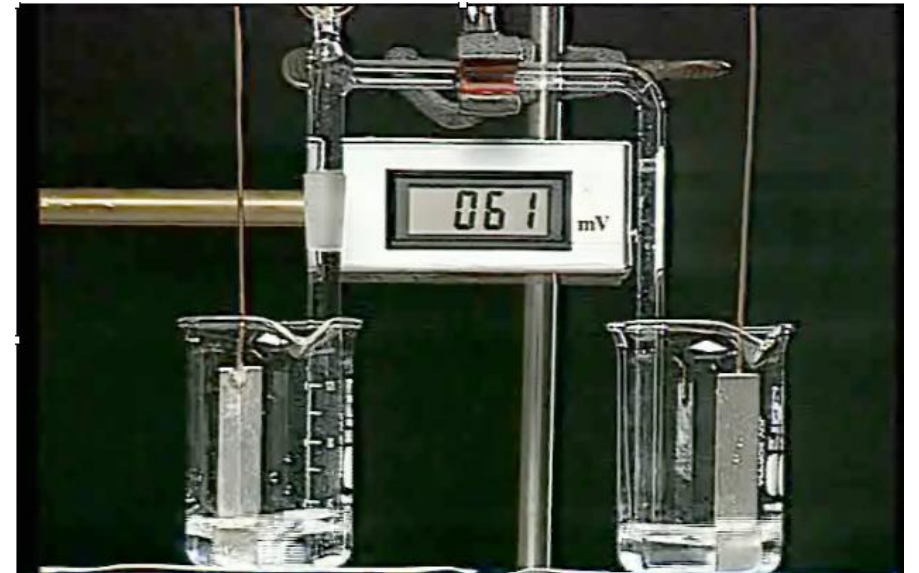
Quelle est la tension aux bornes pour les concentrations en  $\text{Ag}^+$  suivantes?

A gauche 0.01 M d' $\text{Ag}^+$ , à droite 0.01 M d' $\text{Ag}^+$

A gauche 0.1 M d' $\text{Ag}^+$ , à droite 0.01 M d' $\text{Ag}^+$

A gauche 1 M d' $\text{Ag}^+$ , à droite 0.01 M d' $\text{Ag}^+$

A gauche 1 M d' $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$  à saturation, à droite 0.01 M d' $\text{Ag}^+$



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

# Exercice

A gauche 0.01 M Ag<sup>+</sup>, à droite 0.01 M Ag<sup>+</sup>

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

A gauche 0.1 M Ag<sup>+</sup>, à droite 0.01 M Ag<sup>+</sup>

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

A gauche 1 M Ag<sup>+</sup>, à droite 0.01 M Ag<sup>+</sup>

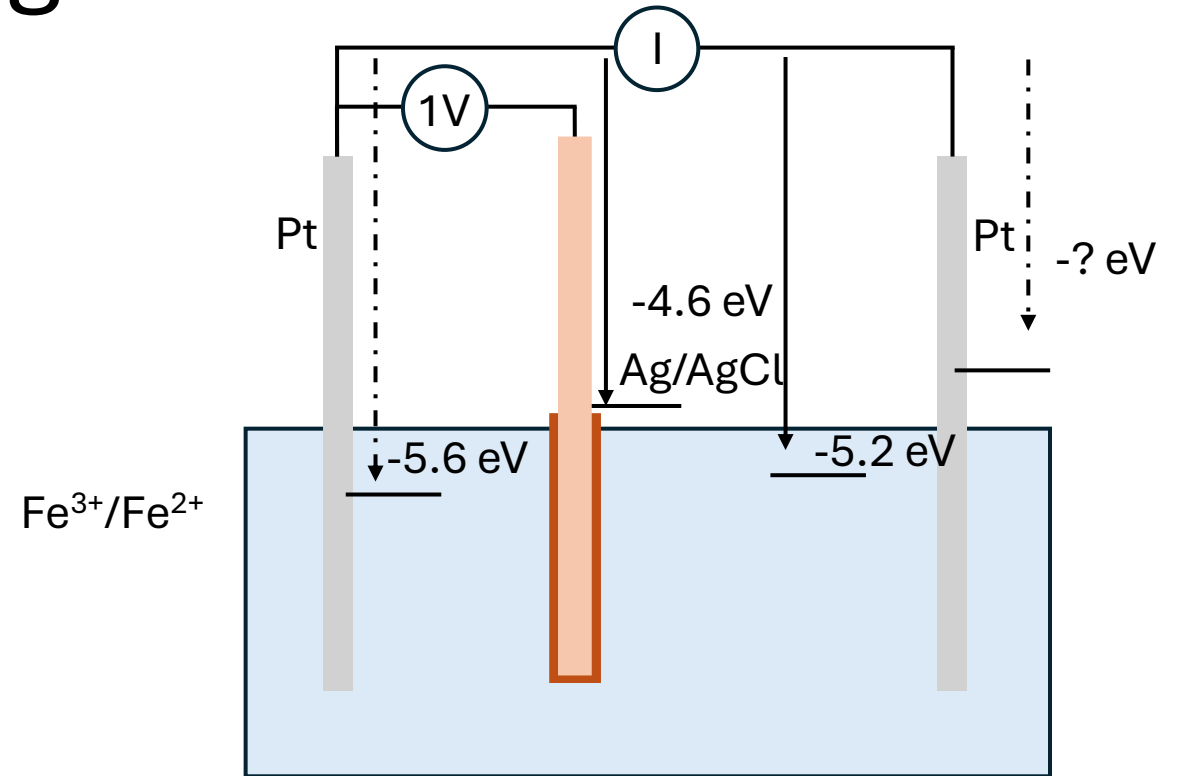
$$E = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{\text{Ag}^+}^{\text{d}}}{c_{\text{Ag}^+}^{\text{g}}} \right) \approx -0.12\text{ V}$$

A gauche 1 M d'AgNO<sub>3</sub> + NaCl à saturation, à droite 0.01 M d'Ag<sup>+</sup>

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

# Niveau de Fermi, montage à trois électrodes:

- Un montage à deux électrodes ne permet pas de contrôler précisément le niveau de Fermi des électrodes.
- En utilisant une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl) on peut contrôler précisément le niveau de Fermi d'une des deux électrodes de platine.
- On peut donc contrôler précisément la différence de potentiel entre la solution et l'électrode.
- L'électrode contrôlée est **l'électrode de travail**, l'autre est la **contre électrode**. L'électrode d'argent est **l'électrode de référence**.



Le niveau de Fermi de l'électrode de référence est constant car l'activité du chlorure est constante (on fait l'hypothèse que la solution est du chlorure de fer).

La différence de potentiel entre les deux électrodes de platine n'importe pas, elle doit juste permettre le passage du courant qui permet de maintenir la tension voulue entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

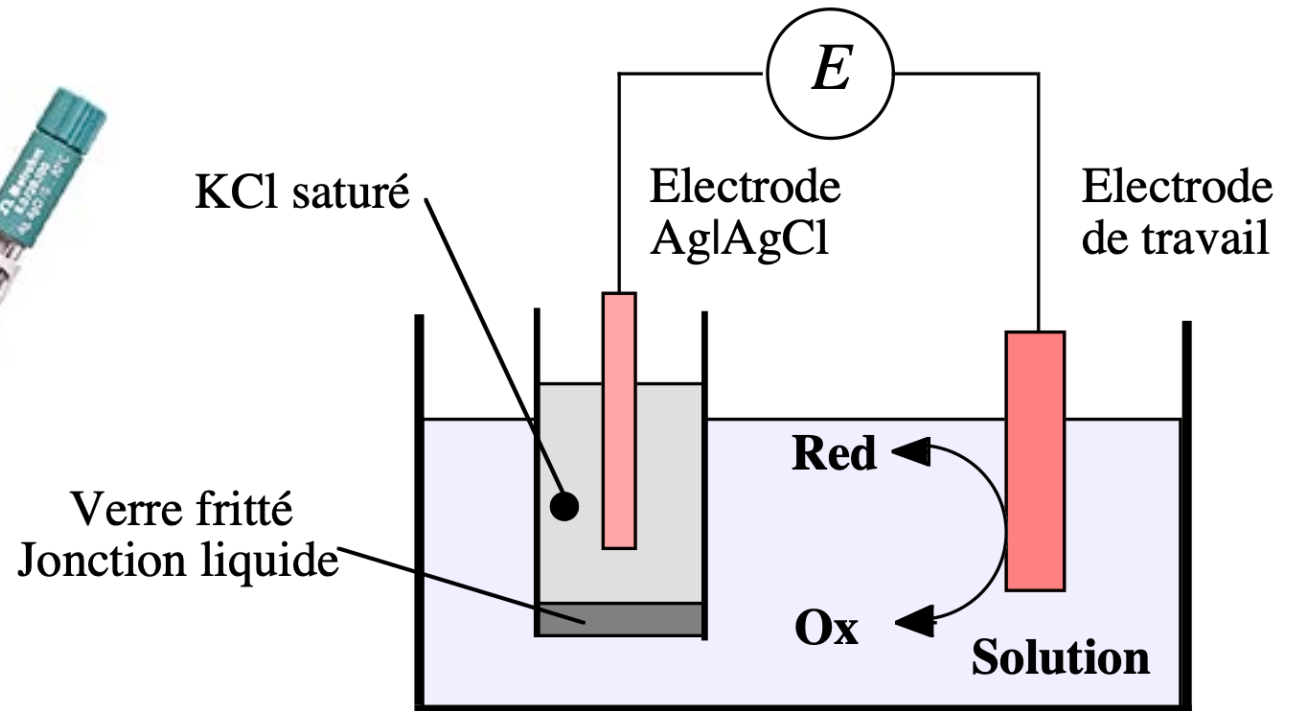
$$E_{F_{Ag}} = [E_{AgCl/Ag}]_{abs}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{Cl^-})$$

← Constante

# Mesure avec électrode de référence

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

En pratique, l'électrode référence n'est pas en contact direct avec la solution mais en est protégée par une jonction liquide supportée par un verre fritté. Le fil d'argent recouvert de chlorure d'argent baigne dans une solution saturée de chlorure de potassium.



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 &gt; Domaines techniques &gt; Chimie &gt; Potentiels de référence

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

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](#)

## Électrodes de référence

Les électrodes de référence forment un élément essentiel de chaque circuit de mesure électrochimique. Toute mesure électrochimique exactes 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.

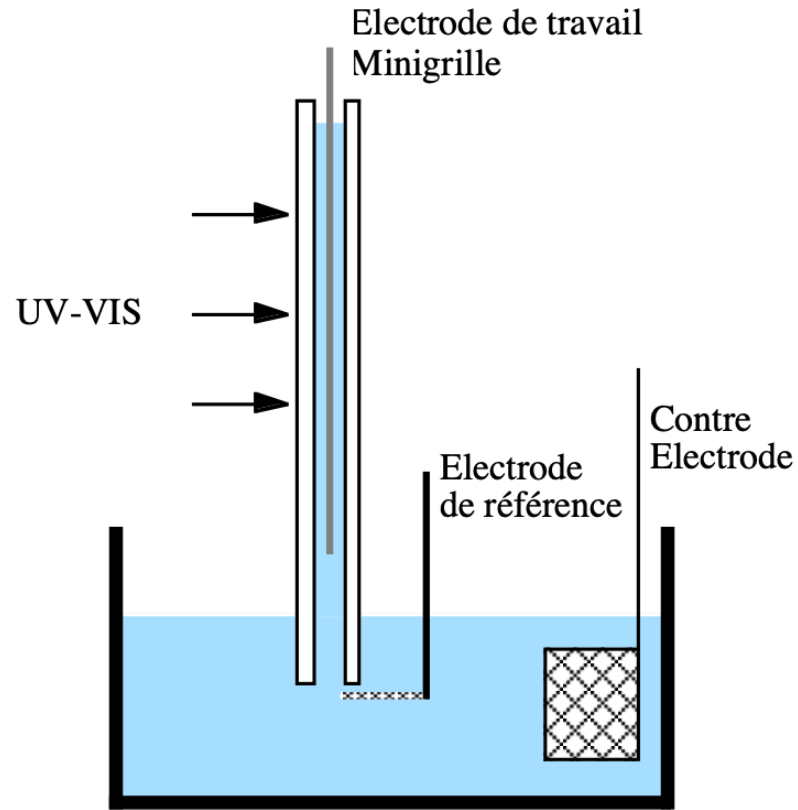
[Début de la page](#)

Dernière modification: 2/9/2009

Office fédéral de métrologie

[Informations juridiques](#) | [Contact](#)

# 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

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

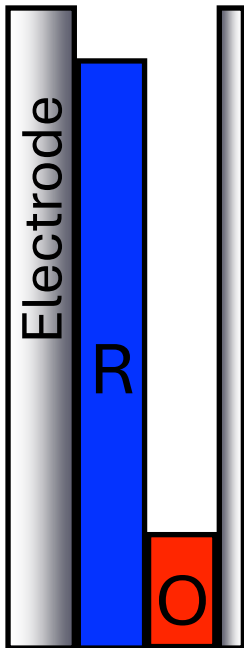
En variant le potentiel imposé, on varie le rapport des concentrations

Réduction cathodique

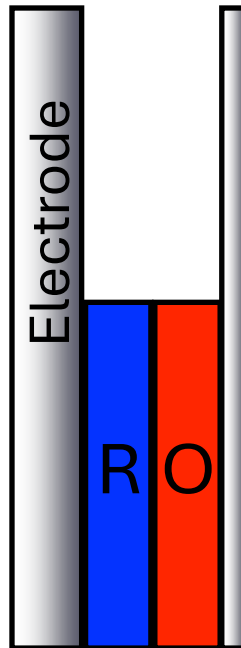
Equilibre à l'état standard

Oxydation anodique

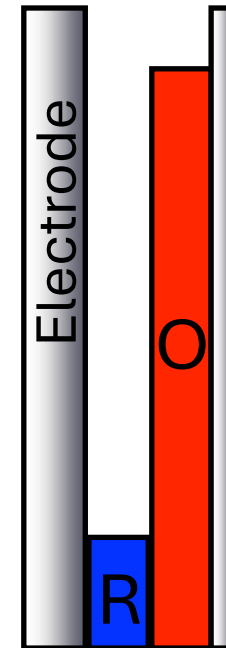
$$E < E^{\ominus}$$
$$c_{\text{O}} < c_{\text{R}}$$



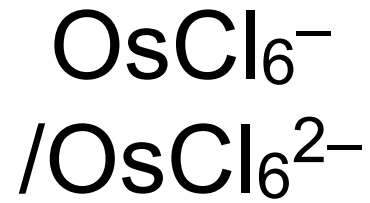
$$E = E^{\ominus}$$
$$c_{\text{O}} = c_{\text{R}}$$



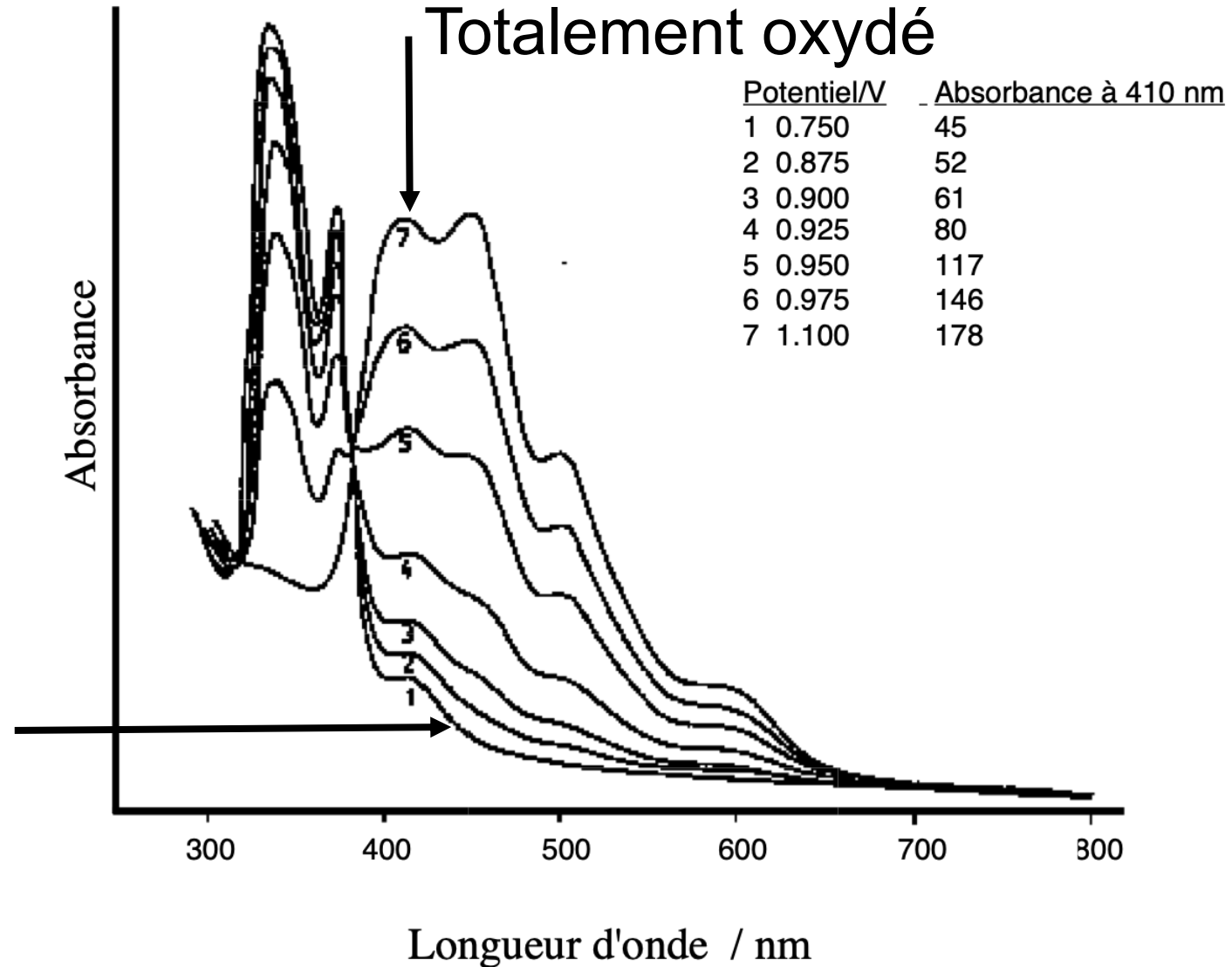
$$E > E^{\ominus}$$
$$c_{\text{O}} > c_{\text{R}}$$



# Mesure spectroélectrochimique

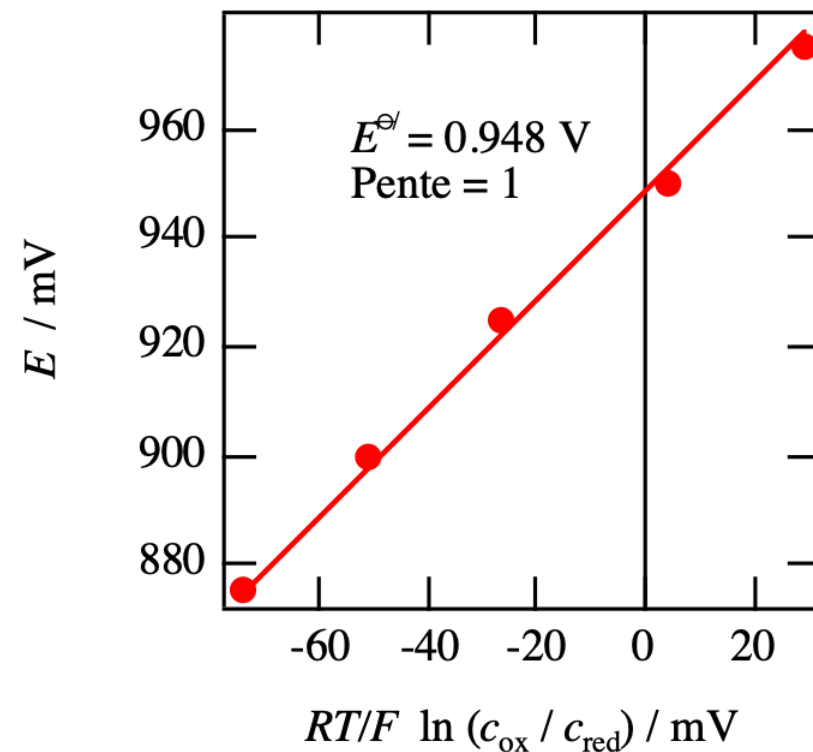


Totalement  
réduit



# 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



# Equilibres électrochimiques

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

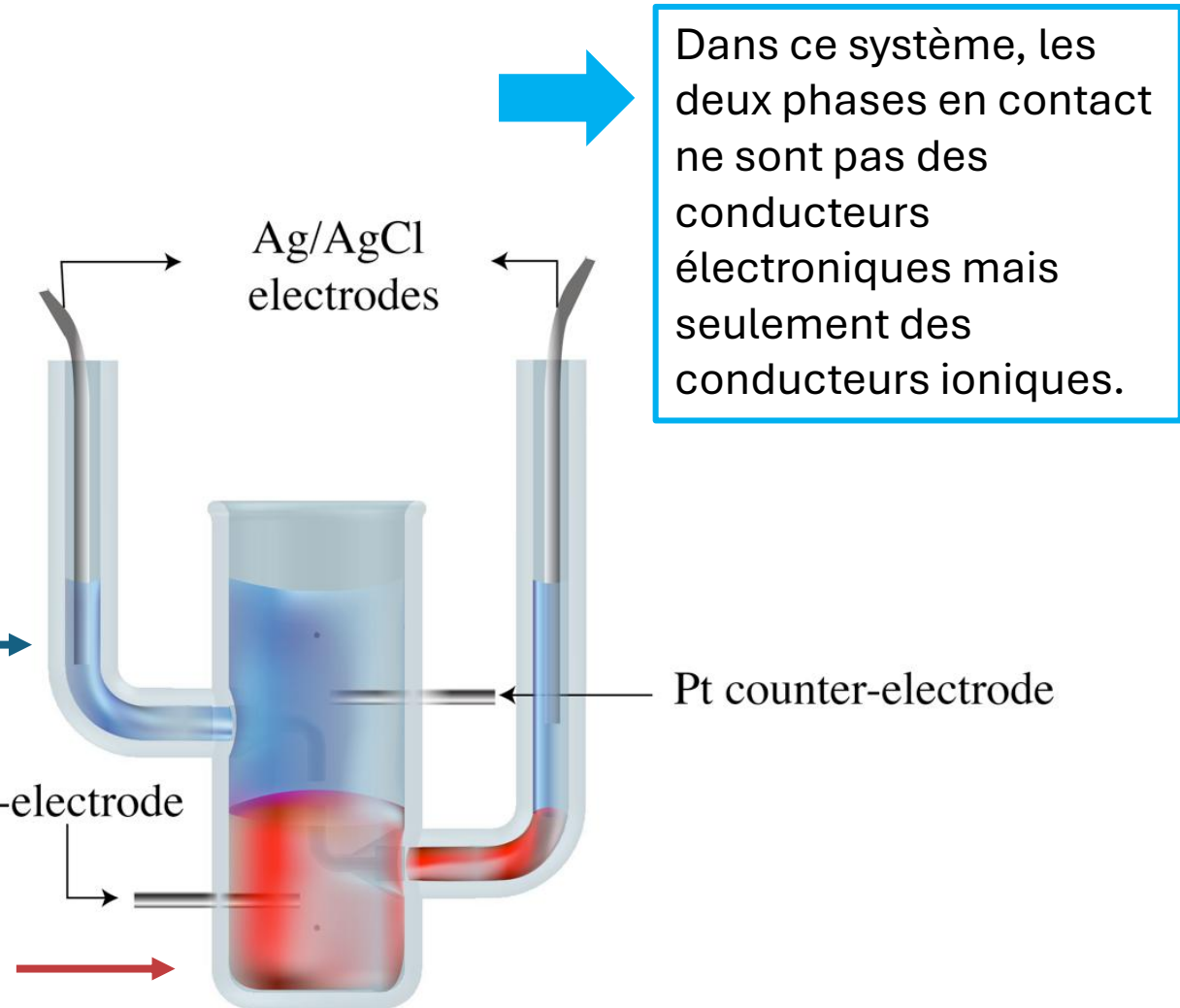
# Comment polariser une interface liquide-liquide?

4 electrode potentiostat



Solution aqueuse avec un sel hydrophile  
e.g. LiCl

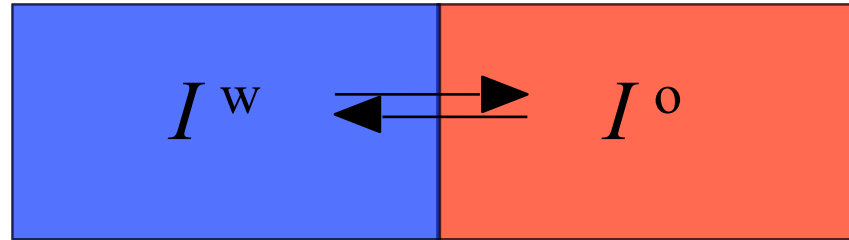
Solution organique avec un sel lipophile,  
tetrabutylammonium-tetraphenylborate dans un  
solvant non miscible avec l'eau (solvant chlorés,  
nitrobenzène, trifluorotoluène, ...).



# Transfert d'ions: équation de Nernst



L'équilibrage des niveaux de Fermi se fera par transfert d'ion, et non par transfert d'électron.



Égalité des potentiels électrochimiques

$$\tilde{\mu}_i^w = \tilde{\mu}_i^o$$

En développant

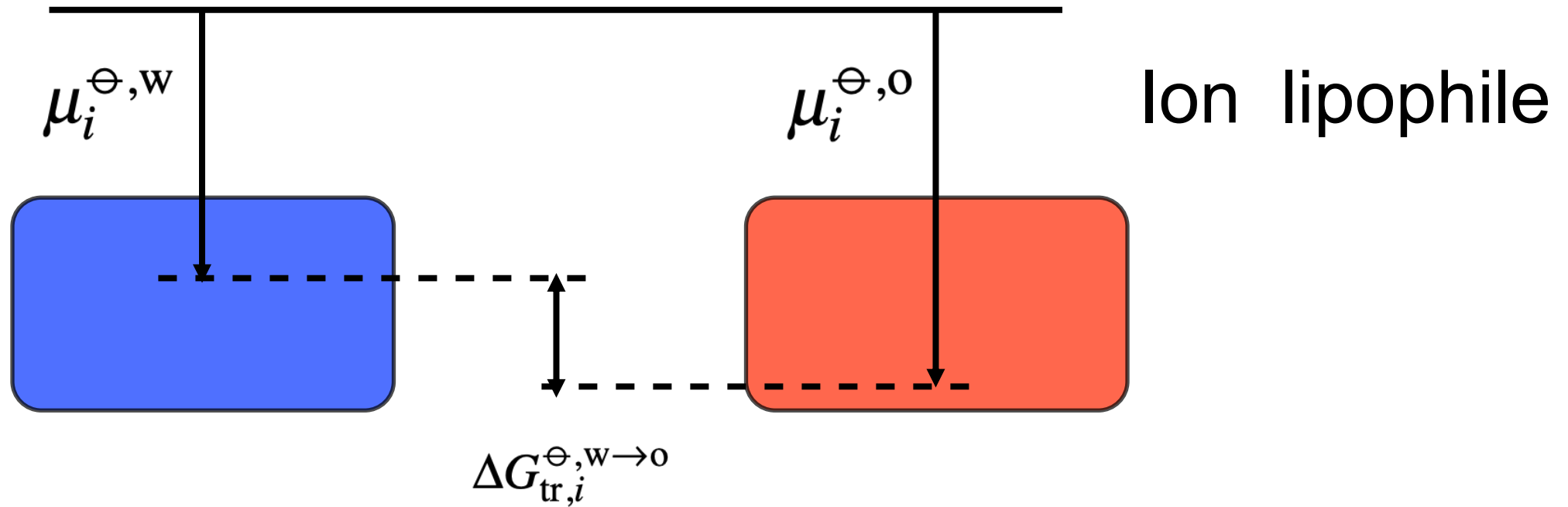
$$\tilde{\mu} = \mu^\ominus + RT \ln a + zF\phi$$

Equation de Nernst pour un transfert d'ions

$$\Delta_o^w \phi = \phi^w - \phi^o = \Delta_o^w \phi_i^\ominus + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{a_i^o}{a_i^w} \right)$$

Activité dans deux phases différentes.

# Potentiel standard de transfert



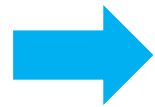
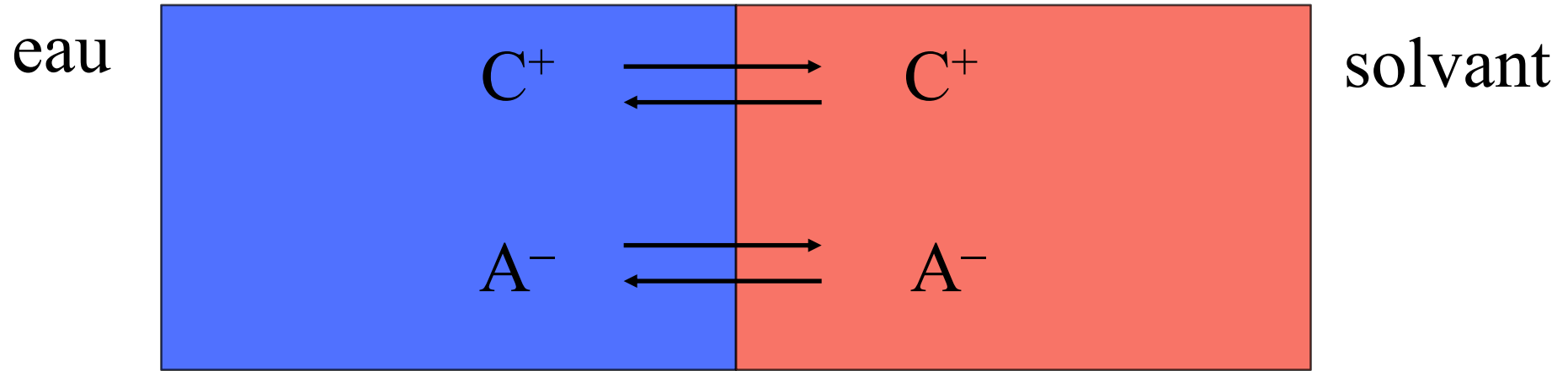
Energie de Gibbs de transfert

$$\Delta G_{tr,i}^{\ominus, w \rightarrow 0} = \mu_i^{\ominus, 0} - \mu_i^{\ominus, w}$$

Potentiel standard de transfert

$$\Delta_0^w \phi_i^{\ominus} = \frac{\Delta G_{tr,i}^{\ominus, w \rightarrow 0}}{z_i F}$$

# Partage d'un sel



Si un sel est présent dans les deux phases, les anions et les cations vont se répartir selon l'équation de Nernst pour les ions.

Equation de Nernst pour le cation et l'anion

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{C^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{C^+}^o}{a_{C^+}^w} \right) \quad \Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{A^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{A^-}^o}{a_{A^-}^w} \right)$$

# Potentiel de distribution à l'équilibre:

Égalité des potentiels chimiques dans les deux phases.

$$\mu_{C^+}^{0,w} + RT \ln(a_{C^+}^w) + F\phi^w = \mu_{C^+}^{0,o} + RT \ln(a_{C^+}^o) + F\phi^o \quad (1)$$

$$\mu_{A^-}^{0,w} + RT \ln(a_{A^-}^w) - F\phi^w = \mu_{A^-}^{0,o} + RT \ln(a_{A^-}^o) - F\phi^o \quad (2)$$

De (1) et (2) on obtient les équations de Nernst pour les ions.

$$\Delta_o^w \phi = \mu_{C^+}^{0,o} - \mu_{C^+}^{0,w} + RT \ln\left(\frac{a_{C^+}^o}{a_{C^+}^w}\right) = \Delta_o^w \phi_{C^+}^o + RT \ln\left(\frac{a_{C^+}^o}{a_{C^+}^w}\right)$$

$$\Delta_o^w \phi = \mu_{A^-}^{0,o} - \mu_{A^-}^{0,w} - RT \ln\left(\frac{a_{A^-}^o}{a_{A^-}^w}\right) = \Delta_o^w \phi_{A^-}^o - RT \ln\left(\frac{a_{A^-}^o}{a_{A^-}^w}\right)$$

Égalité entre les deux équations de Nernst:

Potentiel de distribution indépendant du rapport des volumes des phases et égal à la moyenne des potentiels de transfert des ions.

$$\Delta_o^w \phi_{\text{dis}} = \frac{\Delta_o^w \phi_{C^+}^{\ominus'} + \Delta_o^w \phi_{A^-}^{\ominus'}}{2} = \frac{\Delta_o^w \phi_{C^+}^{\ominus} + \Delta_o^w \phi_{A^-}^{\ominus}}{2} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{\gamma_{C^+}^o \gamma_{A^-}^w}{\gamma_{C^+}^w \gamma_{A^-}^o}\right)$$

# Exercice

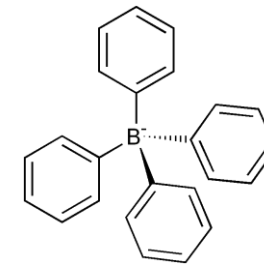
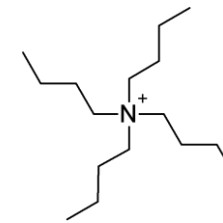
## Données thermodynamiques

$$\Delta G_{\text{tr,Na}^+}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

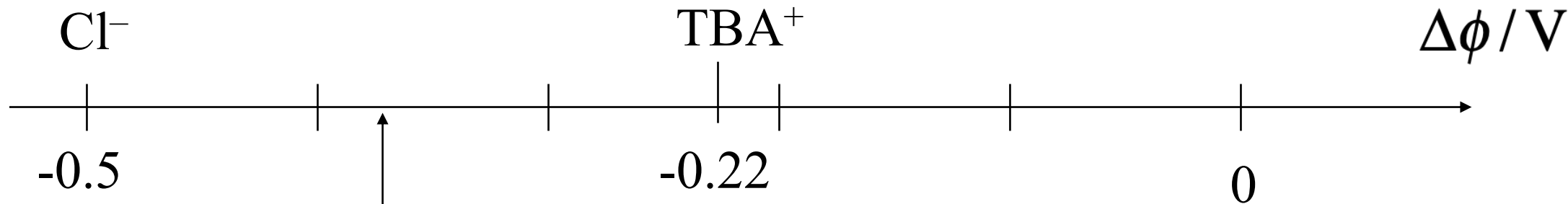
$$\Delta G_{\text{tr,TBA}^+}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = -22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{tr,Cl}^-}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{tr,TPB}^-}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Quelle est la différence de potentiel Galvani suite au partage de TBACl?



$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{eau}} \phi_{\text{TBACl}} = -360 \text{ mV}$$



Moyenne des potentiels de transfert.

# Exercice

## Données thermodynamiques

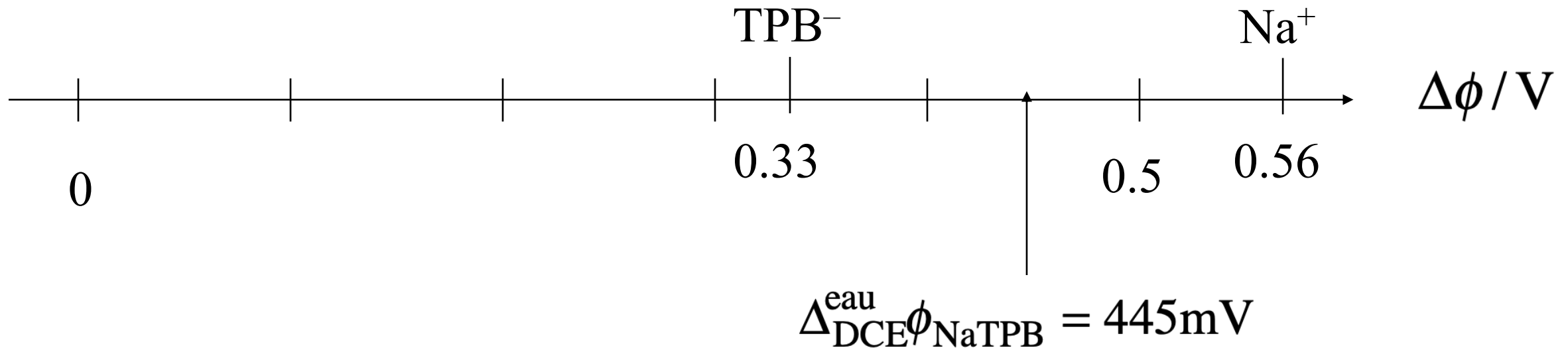
$$\Delta G_{\text{tr,Na}^+}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{tr,TBA}^+}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = -22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{tr,Cl}^-}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{tr,TPB}^-}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quelle est la différence de potentiel Galvani suite au partage de NaTPB?



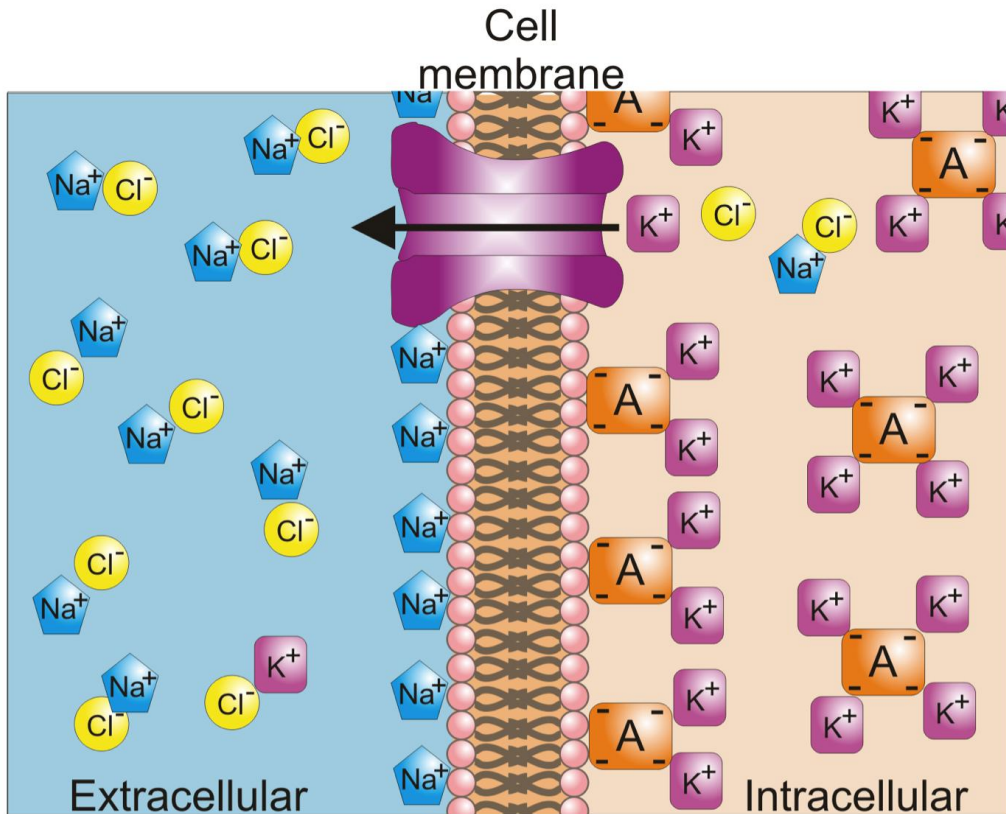
# Coefficient de distribution d'un ion

La distribution d'un ion dépend du potentiel

$$P_i = \frac{a_i^0}{a_i^w} = \exp\left[z_i F \left( \Delta_0^w \phi - \Delta_0^w \phi_i^\ominus \right) / RT\right]$$

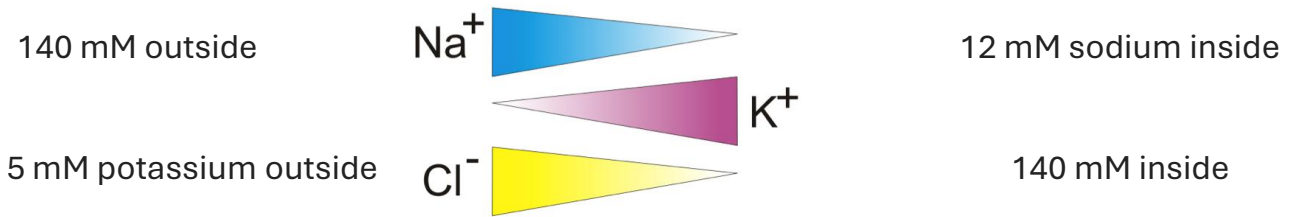
$$P_i = \frac{a_i^0}{a_i^w} = P_i^\ominus \exp\left[z_i F \Delta_0^w \phi / RT\right]$$

avec  $\ln P_i^\ominus = -\frac{\mu_i^{\ominus,0} - \mu_i^{\ominus,w}}{RT} = -\frac{\Delta G_{\text{tr},i}^{\ominus,w \rightarrow 0}}{RT} = -\frac{z_i F}{RT} \Delta_0^w \phi_i^\ominus$



Charge Separation **+**   Across Membrane

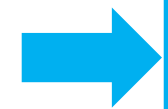
Ion Concentration Gradients



Reversal potential

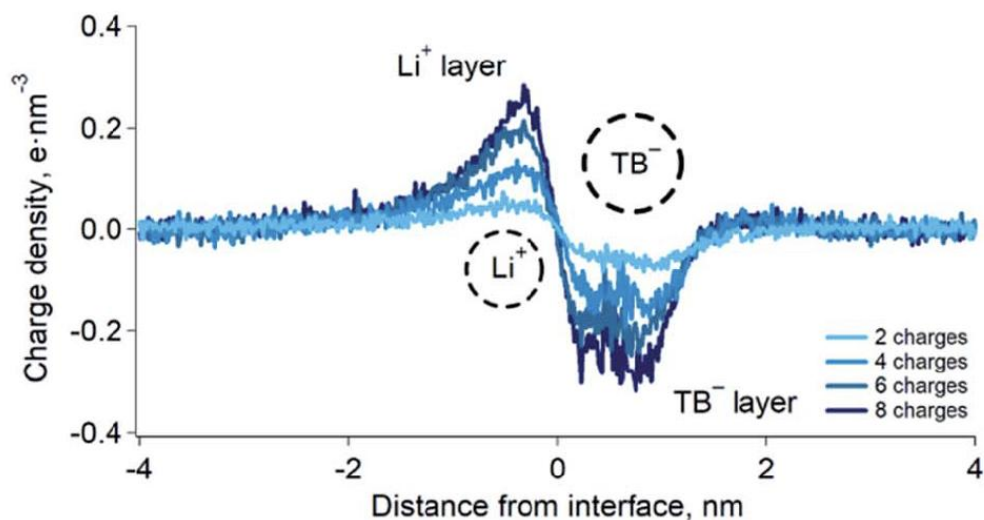
$$E_{eq,K^+} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_o}{[K^+]_i},$$

$E_{eq,K^+}$  is the equilibrium potential for potassium, measured in volts

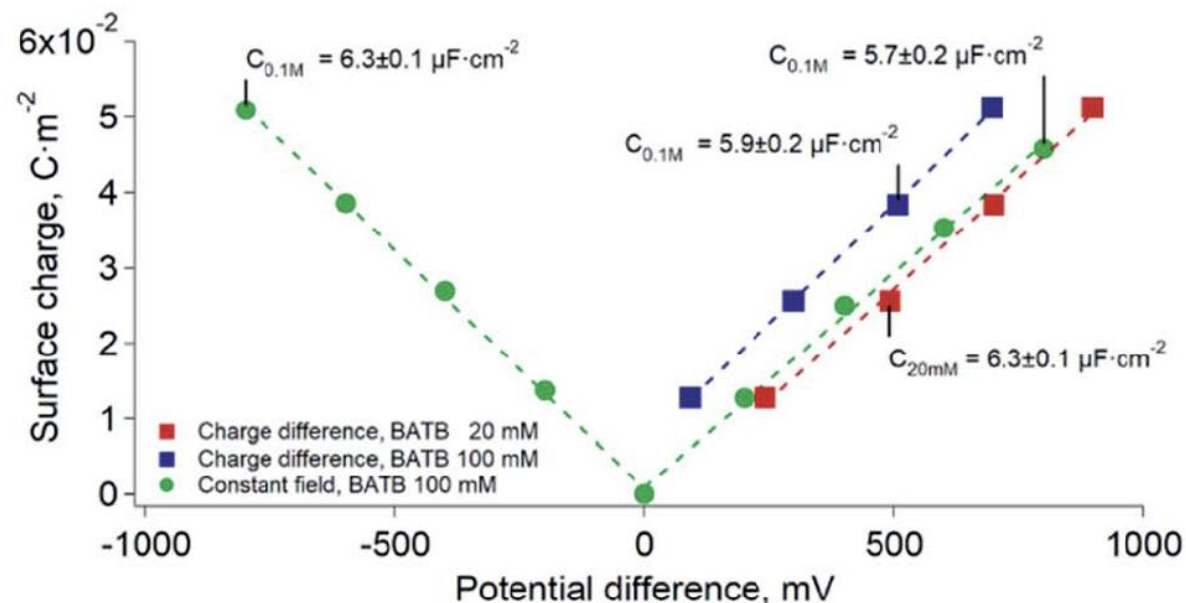


Les membranes cellulaires sont polarisées en utilisant les rapports de concentration des ions entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule.

# Molecular dynamic results



Simulated charge density profiles at the water–DCE interface. LiCl 200 mM, BATB 100 mM, polarisation induced by the “charge difference” method. The dashed circles represents the Li<sup>+</sup> hydrated diameter and TB diameter

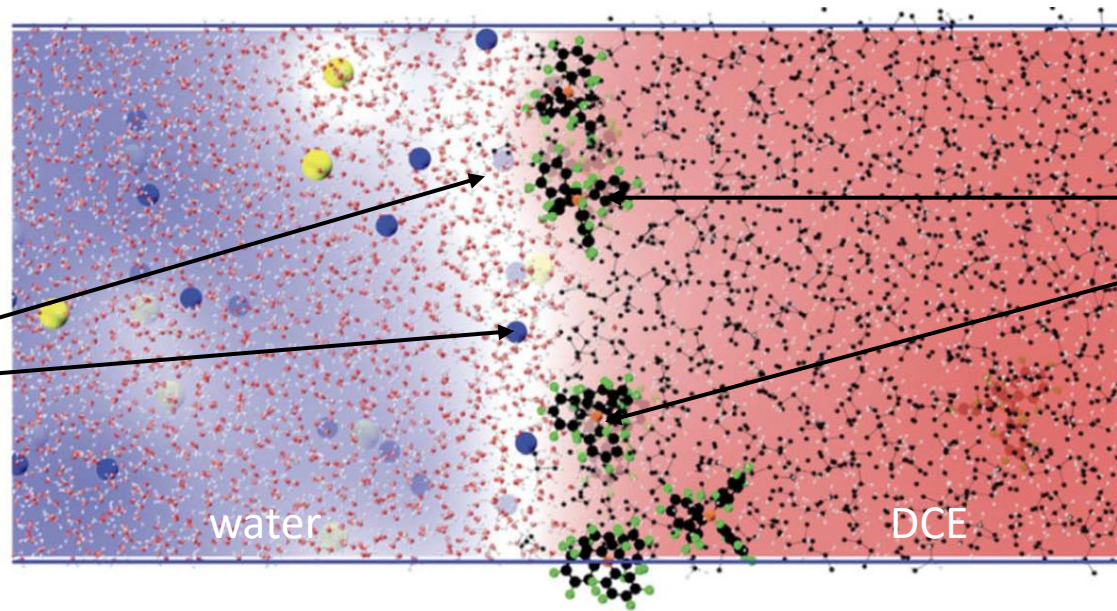


Surface charge densities as a function of the interfacial potential difference at two BATB concentrations and with different polarisation methods. The corresponding value of the capacitance is, on average,  $6.1 \pm 0.3 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$



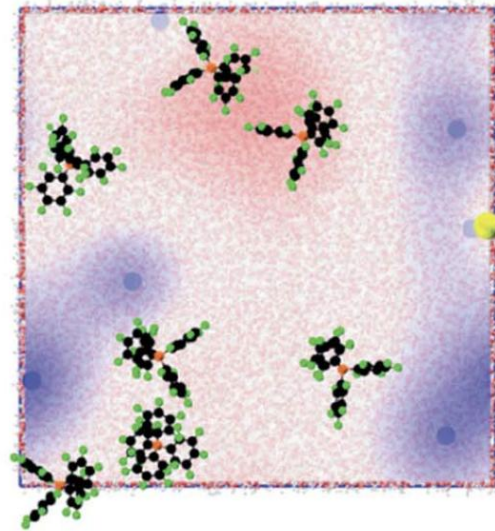
Side view

$\text{Li}^+$

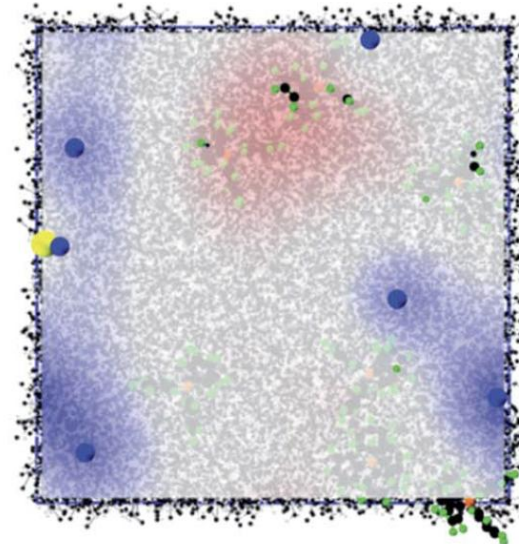


$\text{TB}^-$

Interface viewed from  
the organic side



Interface viewed from  
the aqueous side



Simulated electrostatic potential map between the ion layers at the water–DCE interface. Compared to a solid–liquid interface, the potential sensed by the electrolytes is inhomogeneous.  $\text{Li}^+$  is blue, carbon black, fluoride green, chloride yellow, oxygen red, hydrogen white and boron orange. The blue regions have a positive potential while the red regions have a negative potential.



# Equilibres électrochimiques

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

# Membranes échangeuses d'ions:

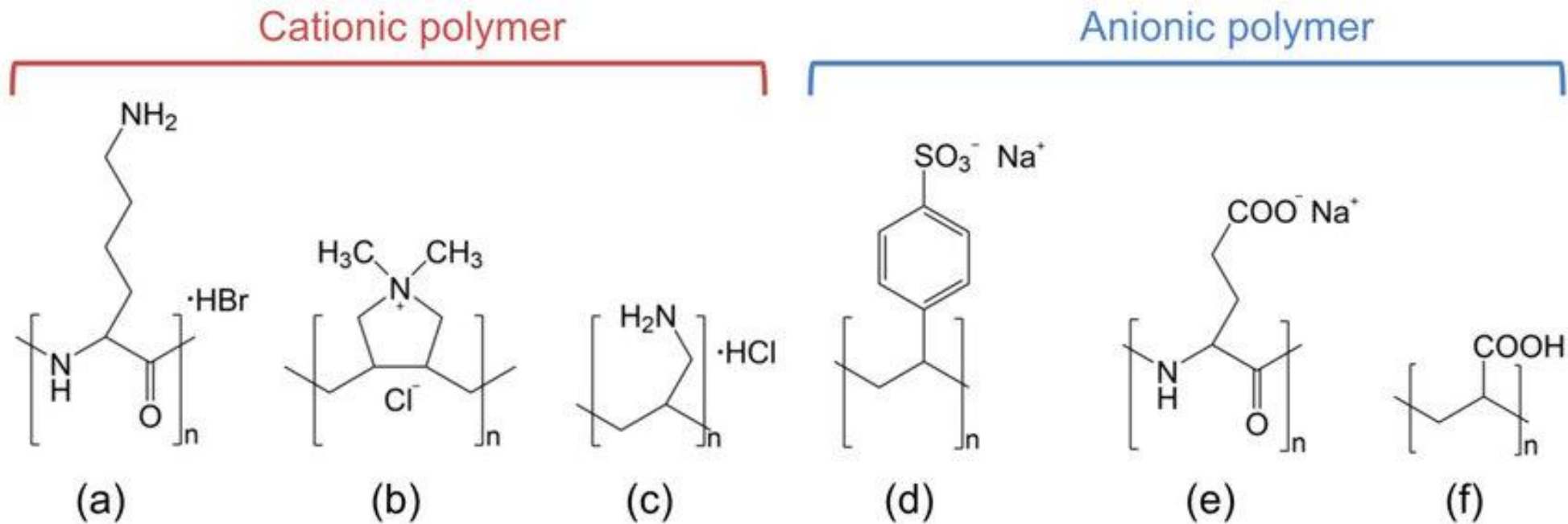
- Les membranes jouent un rôle important dans les procédés de séparation.
- Dans tous les cas, la force motrice de la séparation est un gradient de potentiel électrochimique.
- Les gradients sont générés soit par:
  - Des gradients de pression (osmose inverse).
  - Des gradients de concentration (dialyse).
  - Des gradients de potentiel électrique (électrodialyse).

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

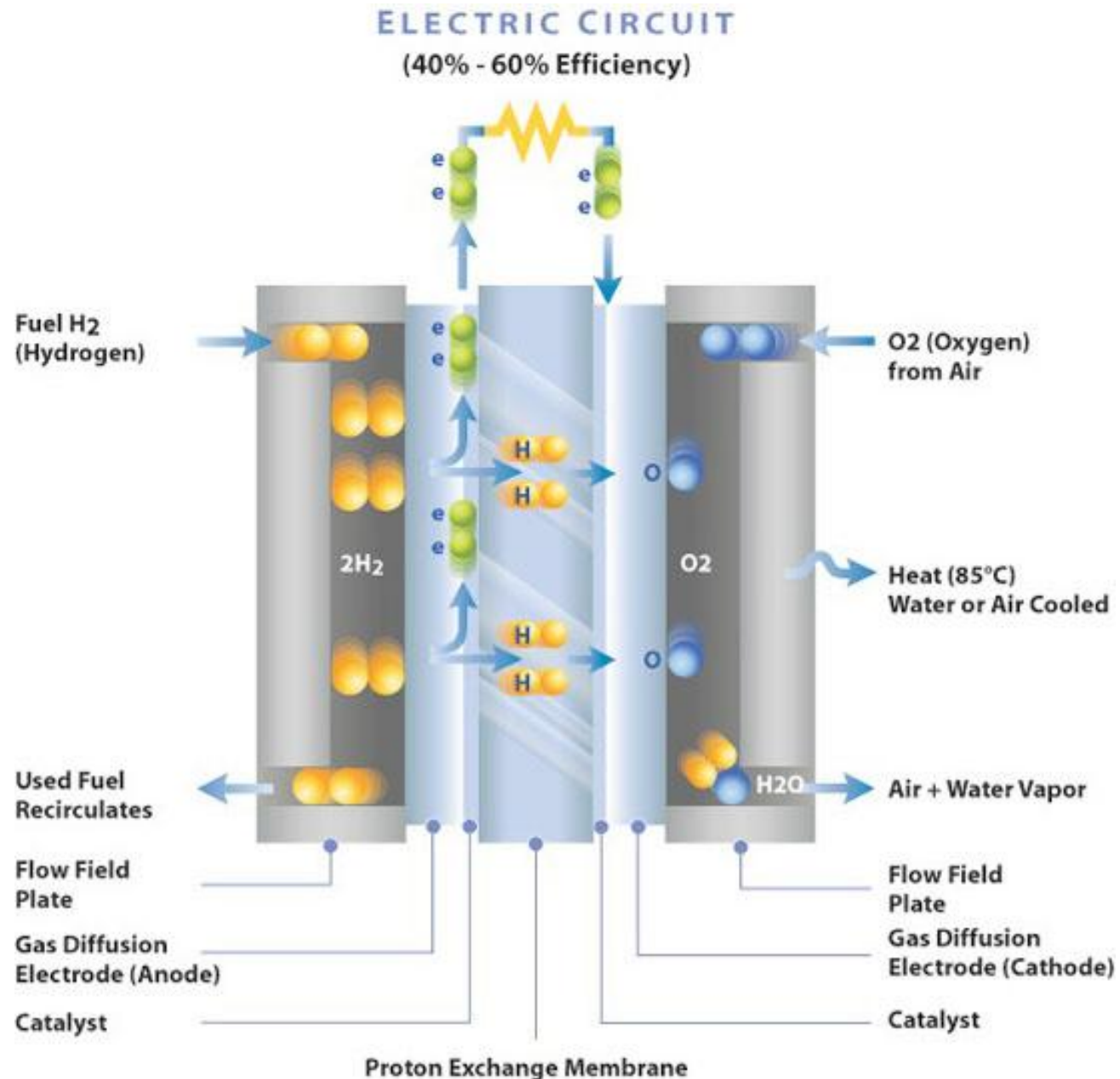
# Membranes échangeuses d'ions:



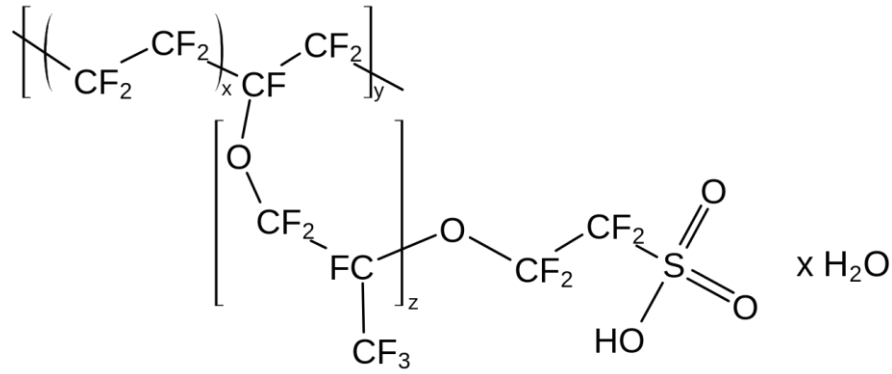
Les membranes échangeuses d'ions sont principalement faites de polymères fonctionnalisés avec des groupes porteurs de charge, anioniques ou cationiques.



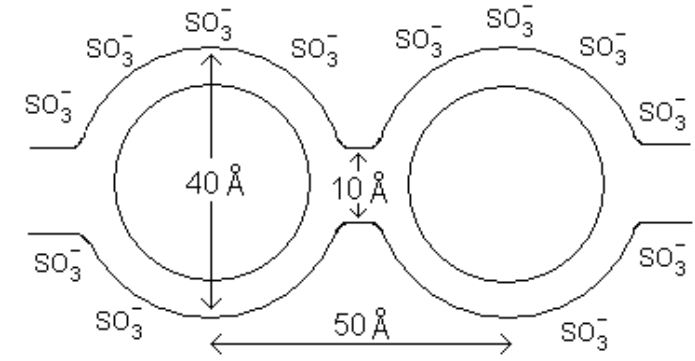
# Piles à combustible



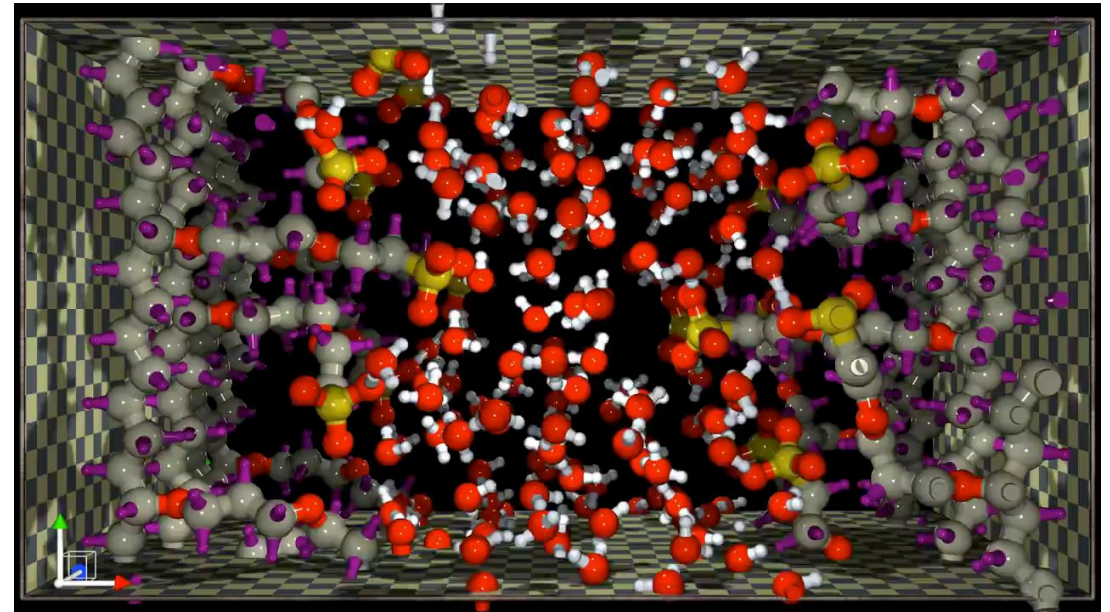
# Nafion



Wikipedia



Wikipedia

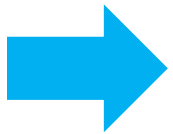
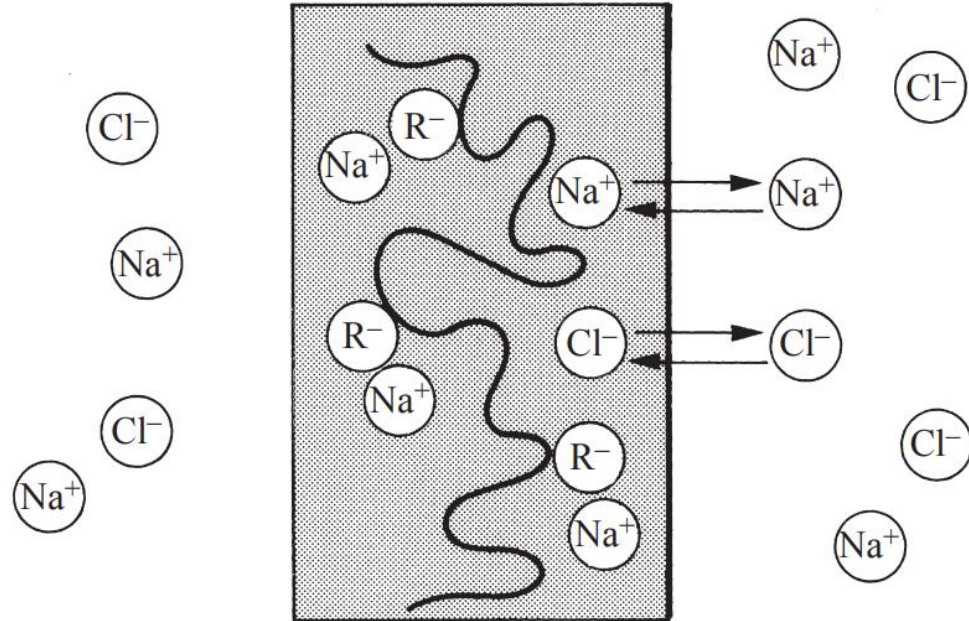


# Membranes échangeuses d'ions:

## Tension de Donnan



On considère une membrane échangeur de cations avec des charges anioniques fixes.



On pose l'égalité des potentiels chimiques pour les ions mobiles entre la phase membranaire  $m$  et la phase solution  $s$ :

$$\mu_i^{0,m} + RT \ln(c_i^m) + RT \ln(\gamma_i^m) + z_i F \phi^m = \mu_i^{0,s} + RT \ln(c_i^s) + RT \ln(\gamma_i^s) + z_i F \phi^s$$

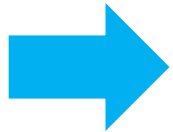
# Membranes échangeuses d'ions:

## Tension de Donnan



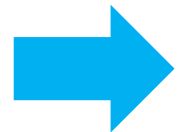
Si les termes standards sont égaux (même solvants des les deux phases) on a:

$$\phi^m - \phi^s = \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{\gamma_i^s c_i^s}{\gamma_i^m c_i^m} \right) = E_D$$



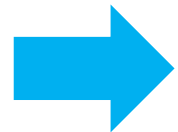
Souvent  $c_i^m > c_i^s$  et donc  $E_D \neq 0$  : on a une différence de potentiel de Galvani entre la phase membrane et la phase solution. Cette différence de potentiel s'appelle la **tension de Donnan**.

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{Na^+}^s}{a_{Na^+}^m} \right) = -\frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{Cl^-}^s}{a_{Cl^-}^m} \right)$$



Coefficients d'activité sont égaux à 1.

$$c_{Na^+}^s + c_{Cl^-}^s = c_{Na^+}^m + c_{Cl^-}^m$$



Électroneutralité:

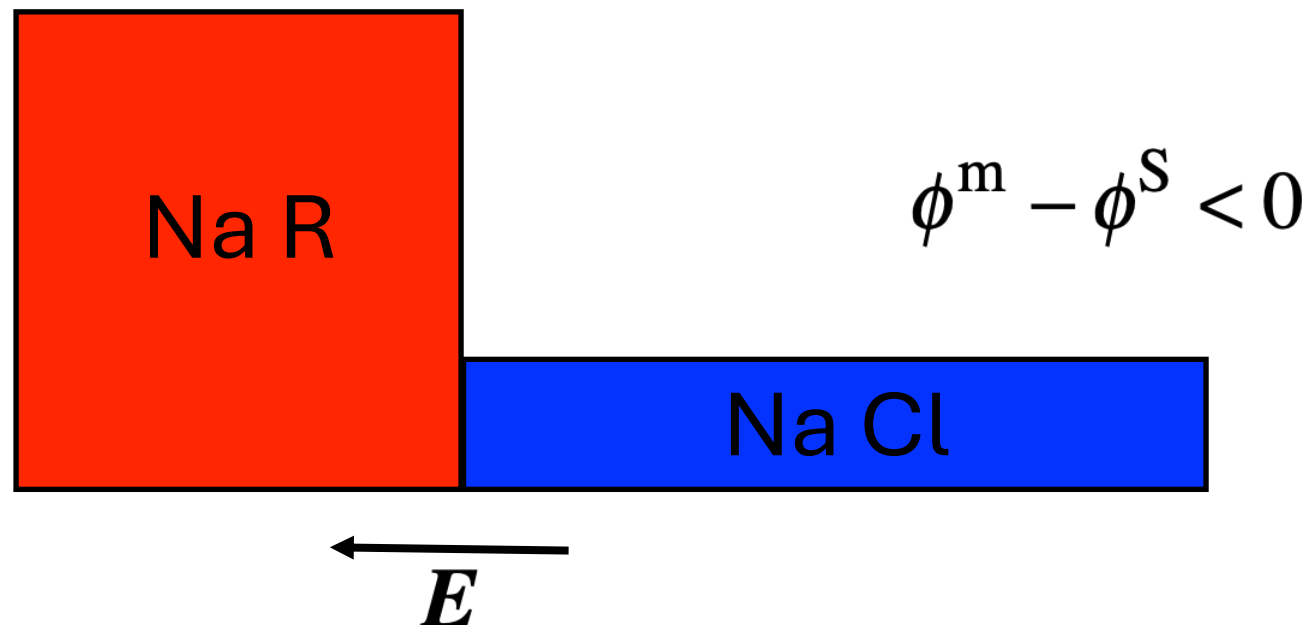
$$c_{Na^+}^m = c_{Cl^-}^m + c_{R^-}^m \quad \text{et} \quad c_{Na^+}^s = c_{Cl^-}^s$$

$$c_{Cl^-}^m = \frac{(c_{Cl^-}^s)^2}{c_{R^-}^m}$$

# Exclusion de Donnan

Les ions du même signe que ceux fixés dans la membrane en sont exclus si la force ionique de la solution adjacente est plus faible qu'à l'intérieur de la membrane.

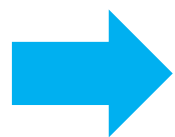
En effet, le sel aqueux ne peut pas diffuser dans une zone de force ionique supérieure.



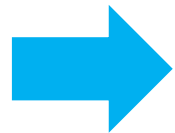
Résultat, la membrane agit comme un échangeur de contre-ions **EPFL**

# Membranes échangeuses d'ions: $e^-$

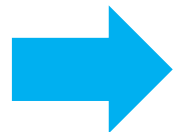
Utilisation pratique: électrolyse



L'électrolyse permet notamment de dessaler de l'eau ou des effluents très durs issus de la métallurgie,



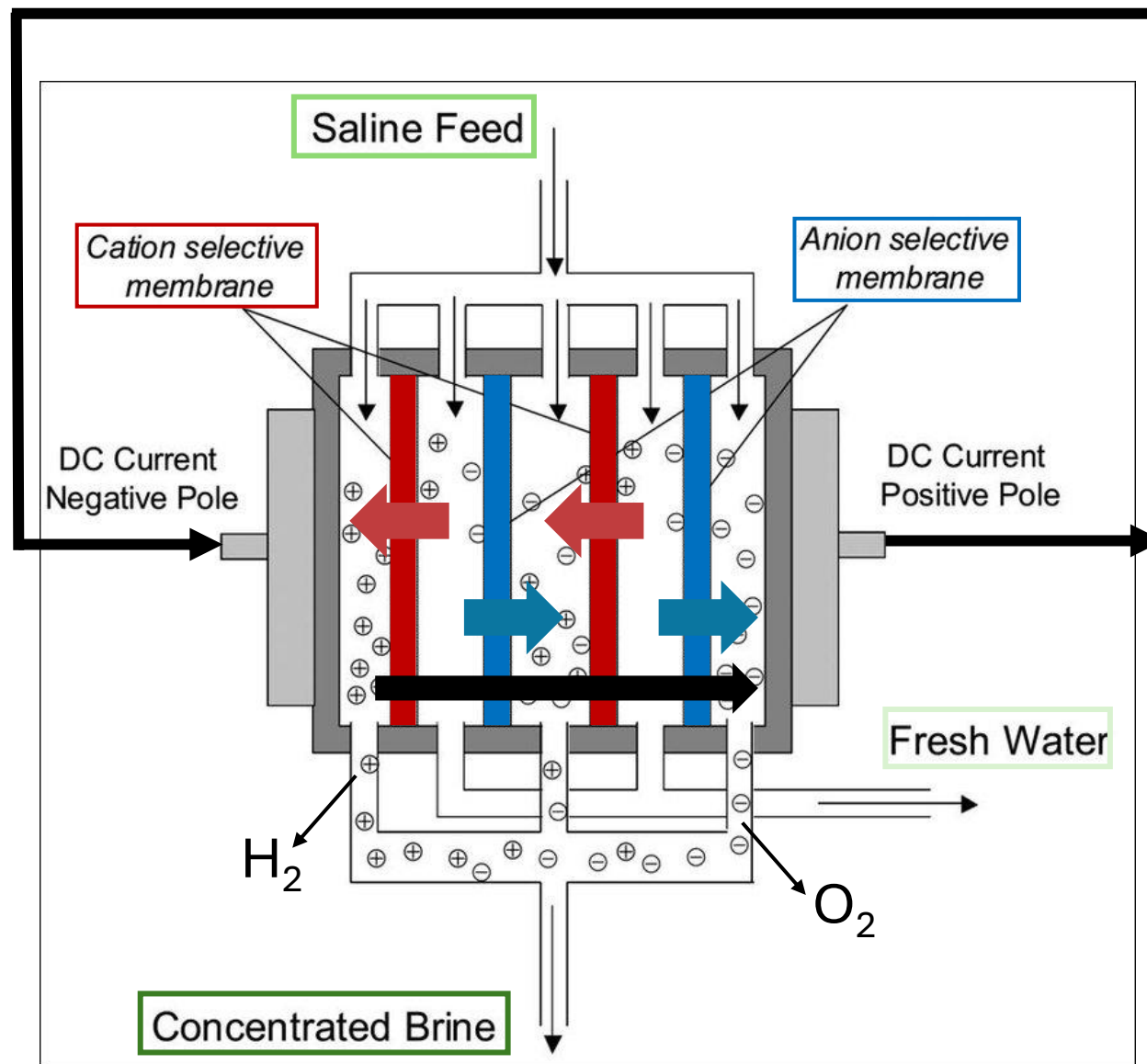
Sur le schéma, les cations se déplacent vers les compartiments de gauche et les anions vers les compartiments de droite.



On a donc un courant ionique net de la gauche vers la droite.



Le courant ionique doit être compensé par un courant électronique. On doit donc oxyder ou réduire le solvant aux électrodes situées aux extrémités du système.



# Barcelone

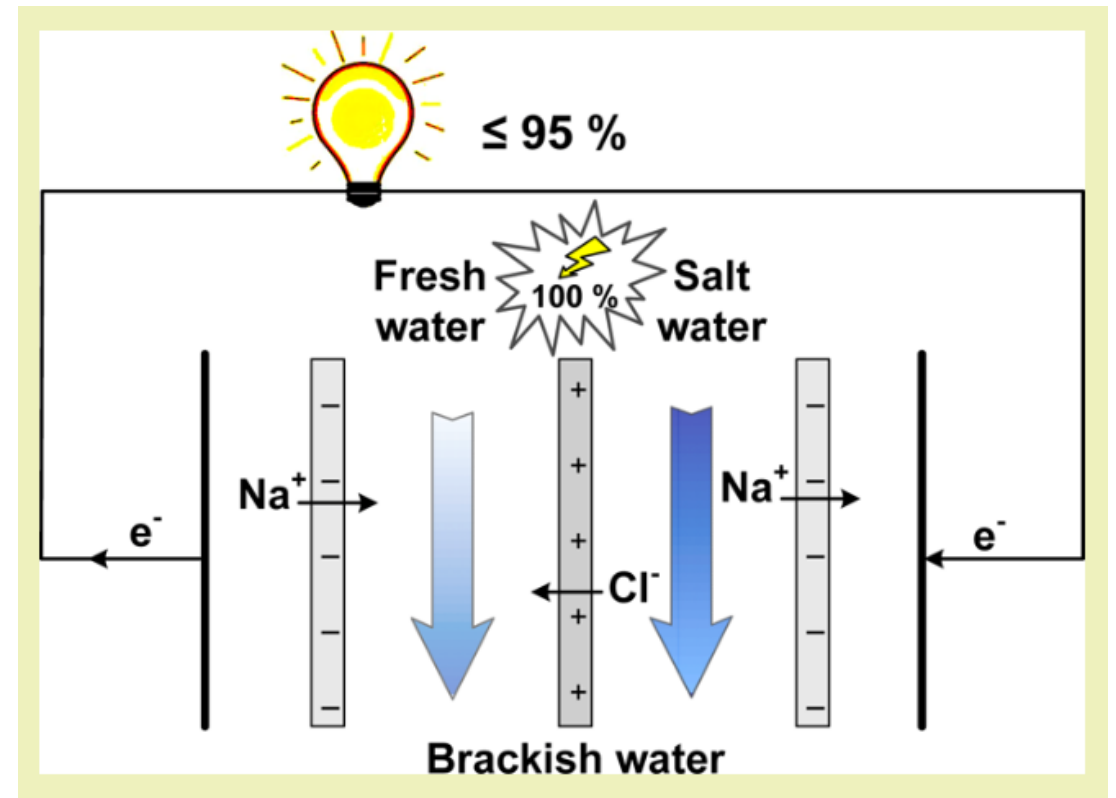
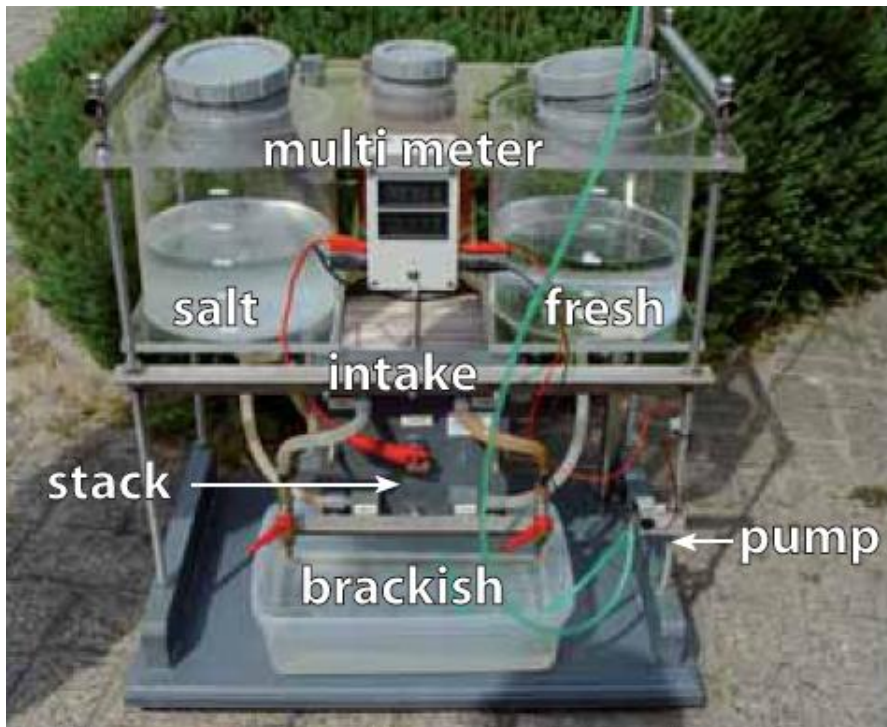
0.6kWh/m<sup>3</sup>



<http://www.atll.cat/>

The enlargement of the station of treatment of drinking water of the River Llobregat allows the production of 200 million litres per day of water of excellent quality. But the path has not been easy. The high salt concentration of the Llobregat River makes that water once treated, therefore already drinking, still retains too many salts. In order to eliminate the salinity of the water and to improve its quality in terms of taste and smell, built a plant of **reversible electrodialysis** or EDR, with latest technology, adapting and overcoming the demanding European regulations in this area. Has also increased the flow of the treatment of 3-4 m<sup>3</sup>/s.

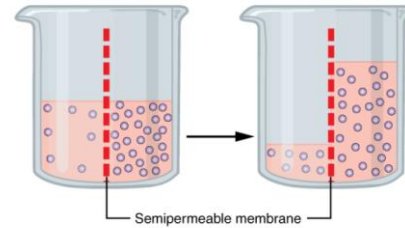
# Electrodialyse inverse



ACS Sustainable Chem. Eng. 2013, 1, 1295–1302

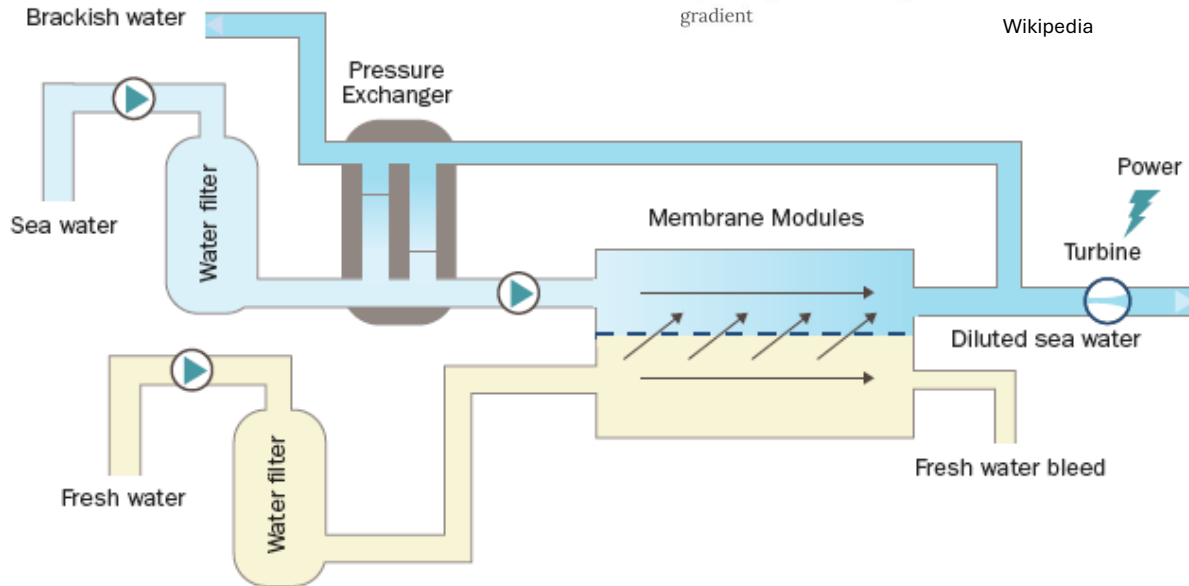
Convertir un gradient de concentration en électricité.

# Osmose Inverse



The process of osmosis over a semi-permeable membrane, the blue dots represent particles driving the osmotic gradient

Wikipedia



Artist illustration of a PRO plant placed at sea level.

Osmotic power is clean, renewable energy, with a global potential of 1600 to 1700 TWh – equal to China's total electricity consumption in 2002.