

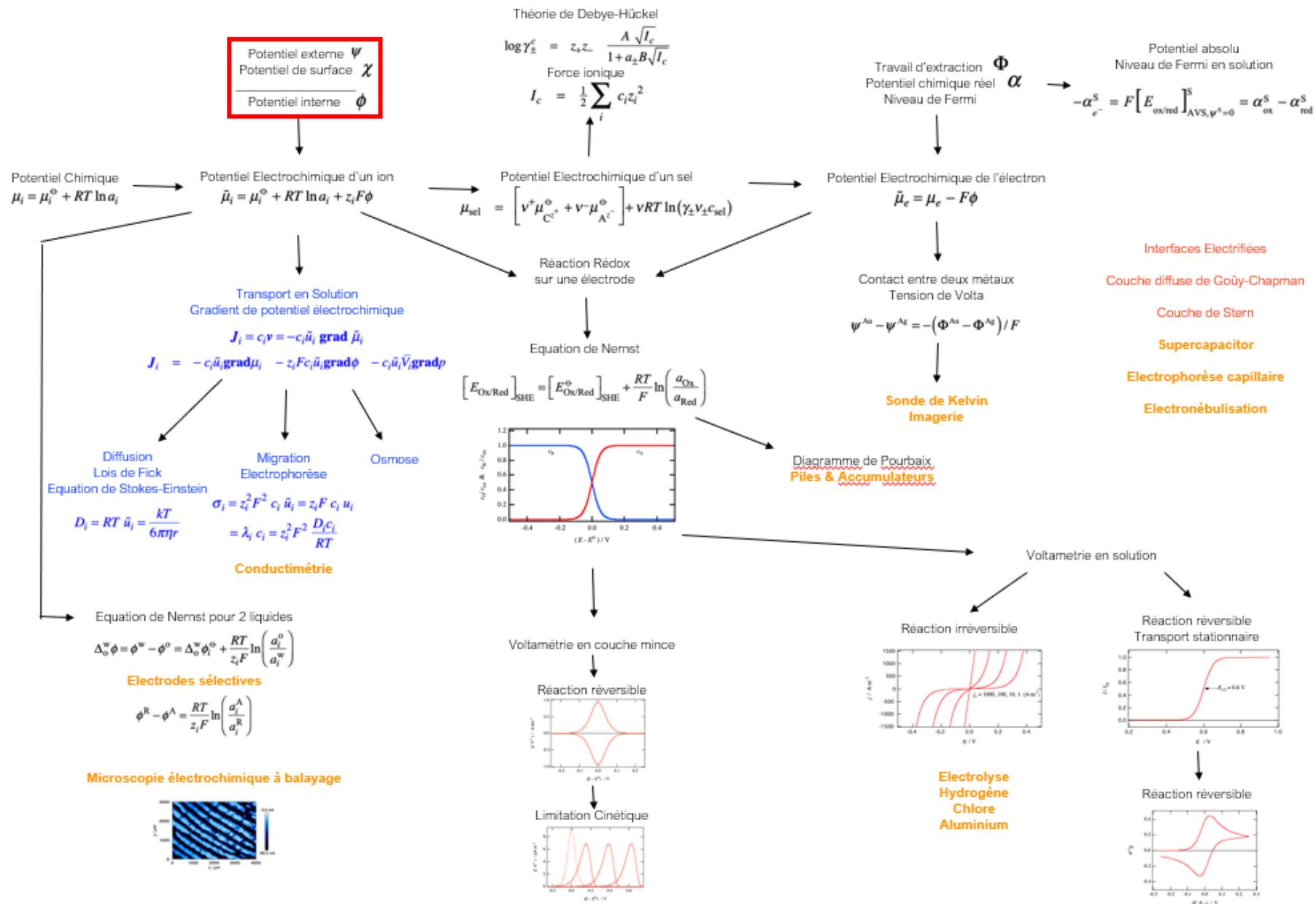
Thermodynamique et équilibres chimiques:

Potentiel chimique, (livre p. 1-7):

- Le potentiel chimique est l'augmentation d'énergie d'un système suite à l'addition d'une espèce chimique:

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

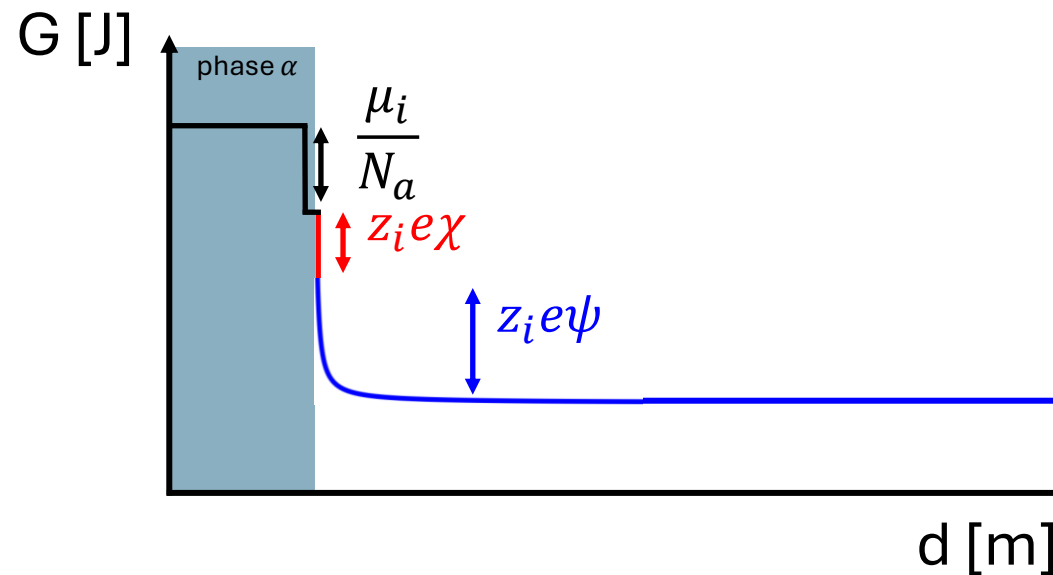
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$	Gaz parfait pur.	Gaz
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{P^0} \right)$	Mélange de gaz parfaits.	
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\phi_i p_i}{P^0} \right)$	Mélange de gaz réels.	
$\mu_i = \mu_i^0$	Corps pur.	Solide ou liquide
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$	Mélange idéal.	
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i)$	Mélange réel.	
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right)$	Solution idéale.	
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\gamma_i \frac{c_i}{c^0} \right)$	Solution réelle.	

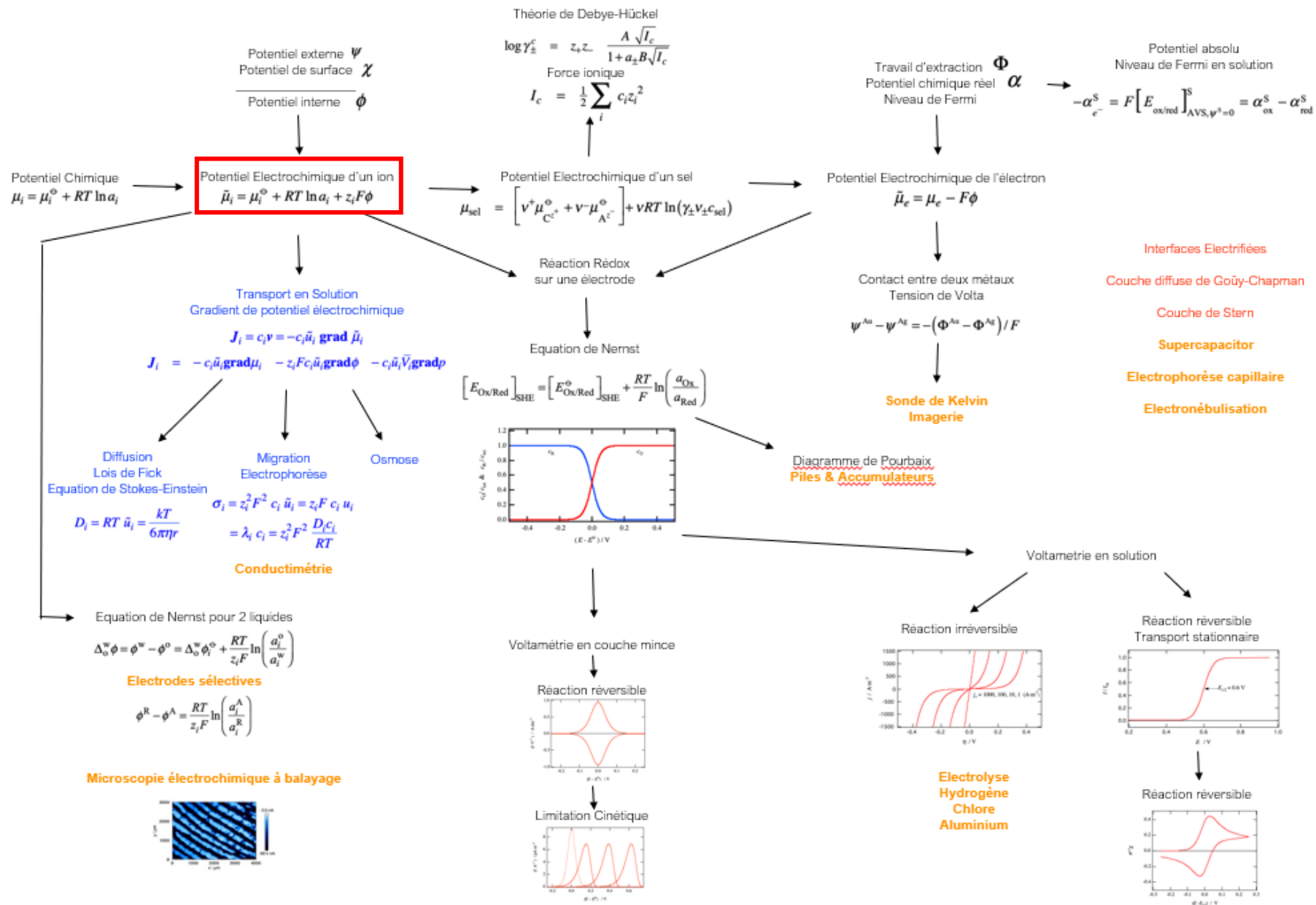


Thermodynamique et équilibres chimiques:

Potentiel interne, potentiel de surface, potentiel externe :

- Potentiel externe ou potentiel de Volta, ψ , livre p. 11 (fin) – p12 (début)
 - Potentiel électrostatique en un point extérieur proche de la surface d'un conducteur.
- Potentiel de surface, χ : livre p. 16-19
 - Différence de potentiel associée à une couche de dipôle à la surface d'une phase.
- Potentiel interne ou potentiel de Galvani, ϕ : livre p. 19-20
 - Somme de χ et ψ





Thermodynamique et équilibres chimiques:

Potentiel électrochimique d'un ion:

- Potentiel électrochimique § 1.1.6-8:

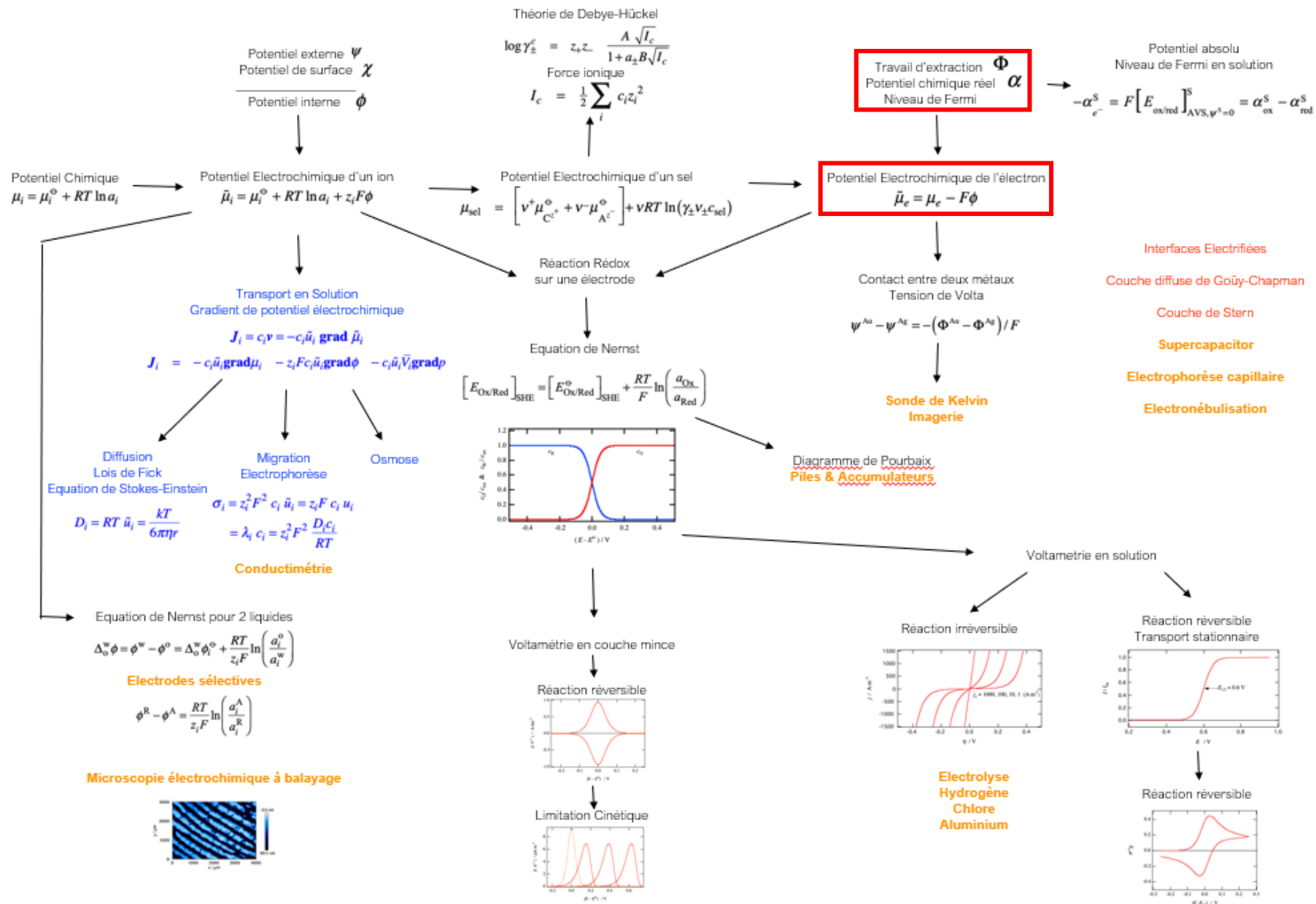
$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}, \phi}$$

- Le potentiel électrochimique est le travail nécessaire pour amener une espèce chimique chargée de l'infini vers l'intérieur d'une phase.
- Il est la somme du potentiel chimique et d'un terme dépendant du potentiel de Galvani.
- La **contribution chimique** μ_i est le terme du potentiel électrochimique qui ne dépend pas de la charge de l'espèce considérée.
- Le **potentiel chimique réel** α_i regroupe tous les termes qui ne dépendent que de la nature de la phase. En effet, le terme ψ , lié à un éventuel excès de charge, peut être différent pour deux phases de même nature chimique. Le **potentiel chimique réel** α_i peut être défini comme le potentiel électrochimique pour une phase non chargée.

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_i &= \mu_i + z_i F \phi \\ &= \mu_i + z_i F \chi + z_i F \psi \\ &= \alpha_i + z_i F \psi\end{aligned}$$

Contribution chimique.

Potentiel chimique réel.



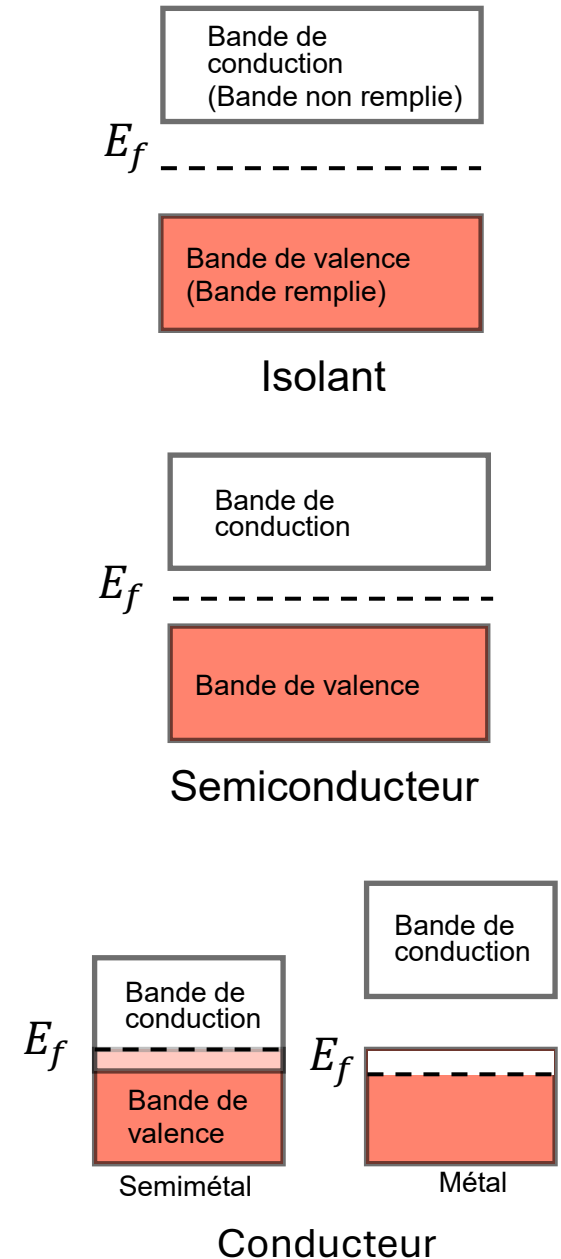
Thermodynamique et équilibres chimiques:

Potentiel électrochimique de l'électron: livre § 1.2.1-3

- Dans les solides, le grand nombre d'atome et la périodicité du réseau cristallin crée des bandes d'énergie qui peuvent être occupées (**bande de valence**) ou non (bande de conduction) par des électrons. Selon la position des bandes, on distingue trois cas:
 - Les deux bandes sont séparées par un niveau interdit que plusieurs eV, le matériaux est un isolant.
 - Les deux bandes sont séparées par un niveau interdit que l'ordre de l'eV, le matériaux est un semiconducteur car une excitation thermique (de l'ordre de 10 meV) permet à des électrons de rejoindre la bande de conduction.
 - La bande de conduction et la bande de valence se recoupent partiellement: les électrons peuvent se déplacer librement et le matériaux est conducteur.
- Le niveau de Fermi est le niveau énergétique qui a une probabilité d'être occupé de 50%.
- La probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est donné par la statistique de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \tilde{\mu}_{e^-}^M}{kT}\right)}$$

- Le potentiel électrochimique de l'électron est: $\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\phi$
- Le travail nécessaire pour extraire un électron du métal s'appelle «travail d'extraction». On le note: Φ (ne pas confondre avec ϕ)



Thermodynamique et équilibres chimiques:

Potentiel électrochimique de l'électron: livre § 1.2.1-3

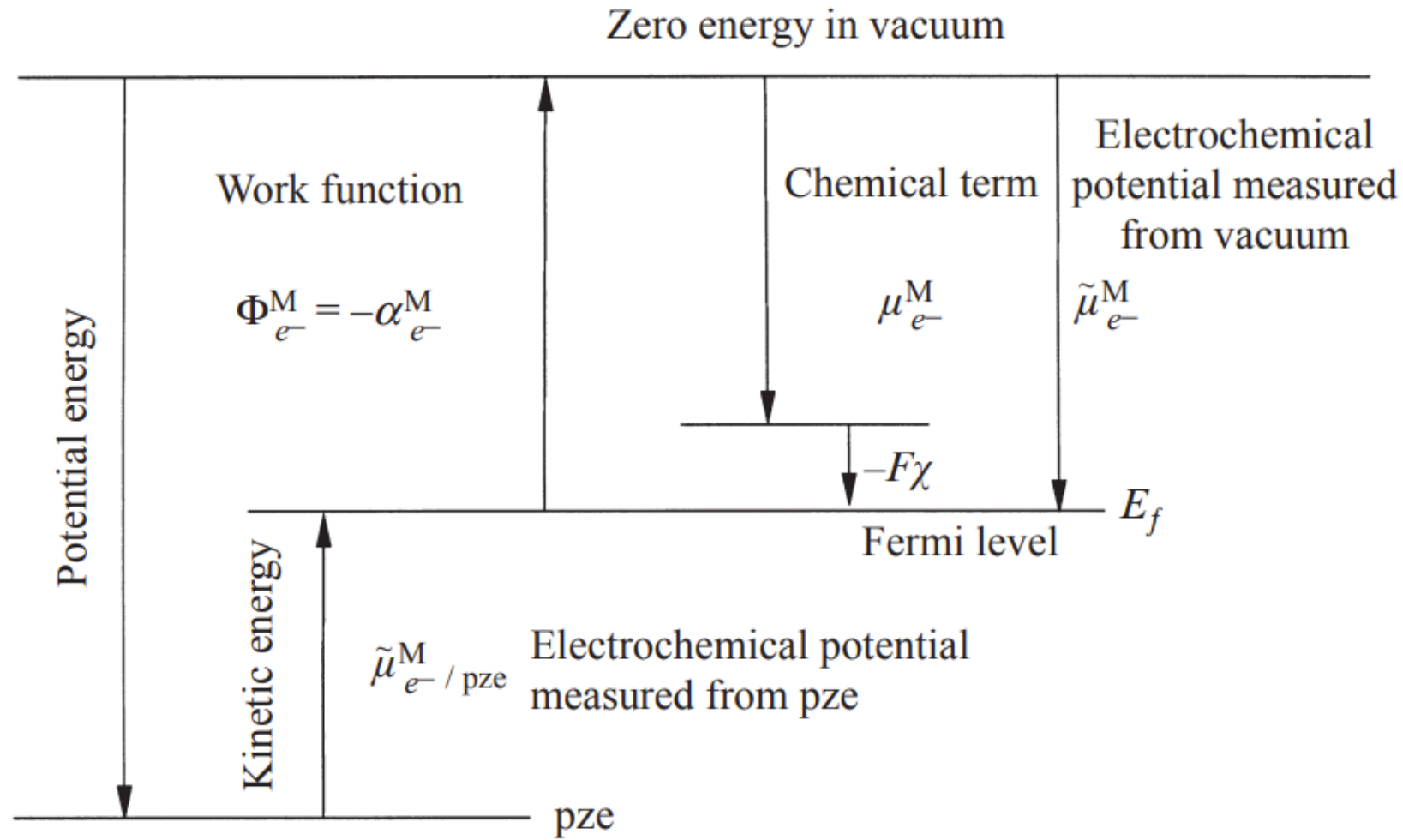
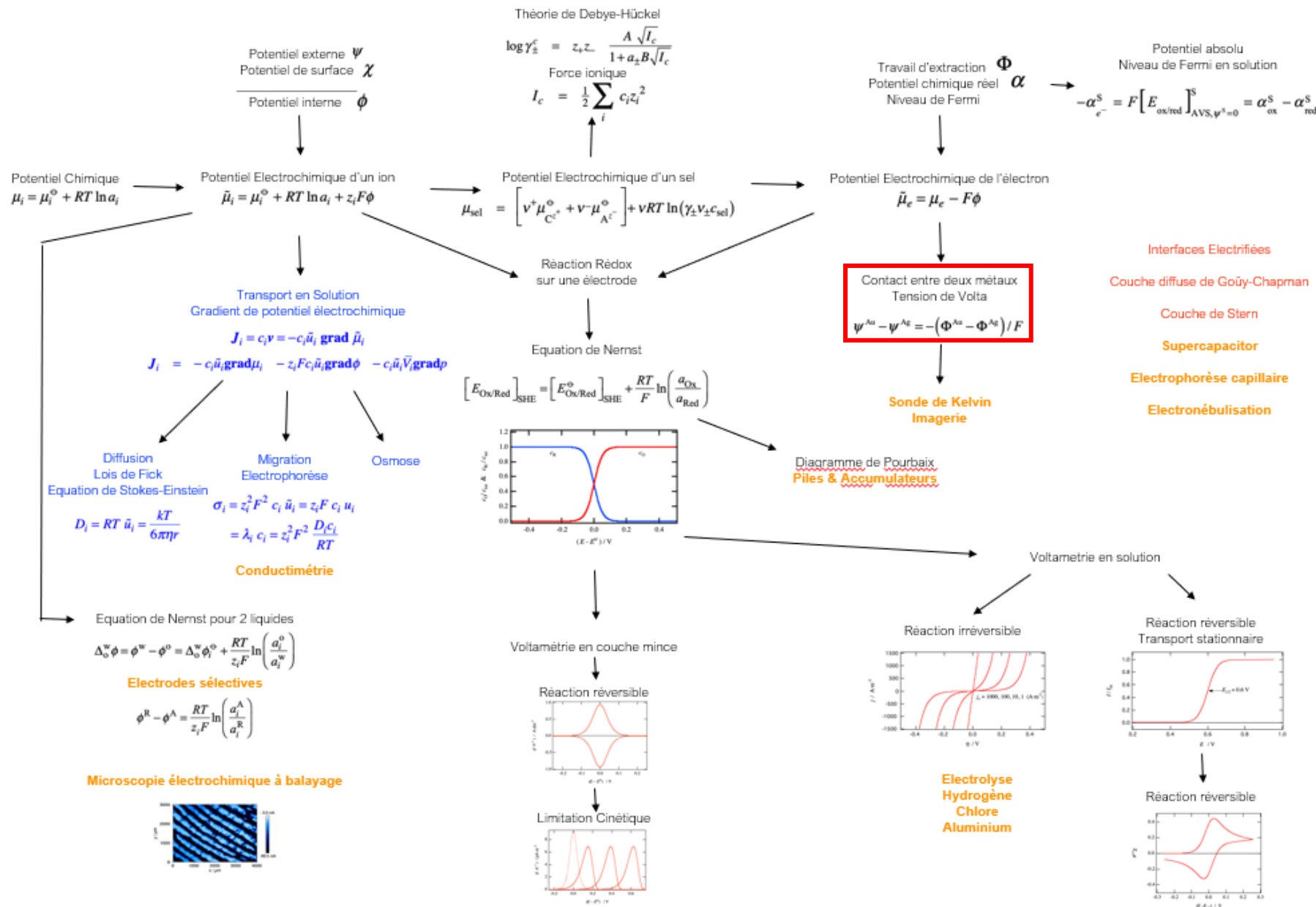


Fig. 1.15 Energy diagram for a non-charged metal.



Thermodynamique et équilibres chimiques:

Contact entre deux métaux, tension de Volta: livre §1.2.4

- Lorsque deux métaux non chargés sont mis en contact, les électrons circulent du métal M_1 , dont le travail d'extraction est le plus petit, vers le métal M_2 , dont le travail d'extraction est le plus grand, jusqu'à ce que les niveaux de Fermi soient égaux dans les deux métaux, ce qui correspond à l'équilibre thermodynamique (voir figure 1.16). Ainsi, à l'équilibre, **M_1 devient chargé positivement** et **M_2 devient chargé négativement**.
- L'équilibre électrochimique est décrit par l'égalité du potentiel électrochimique des électrons:

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{M_1} = \tilde{\mu}_{e^-}^{M_2}$$

- De l'égalité précédente, et à l'aide de la définition du potentiel électrochimique, on obtient:

$$\psi^{M_2} - \psi^{M_1} = \frac{\Phi^{M_2} - \Phi^{M_1}}{F}$$

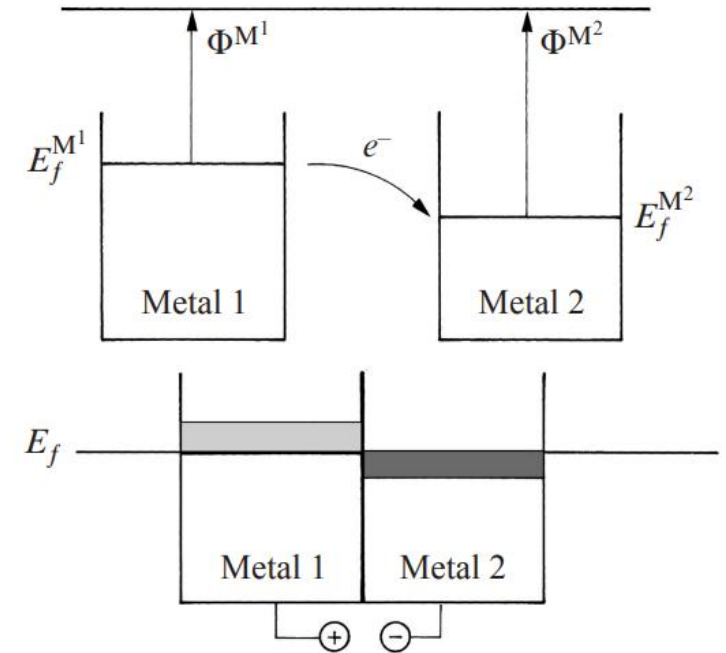
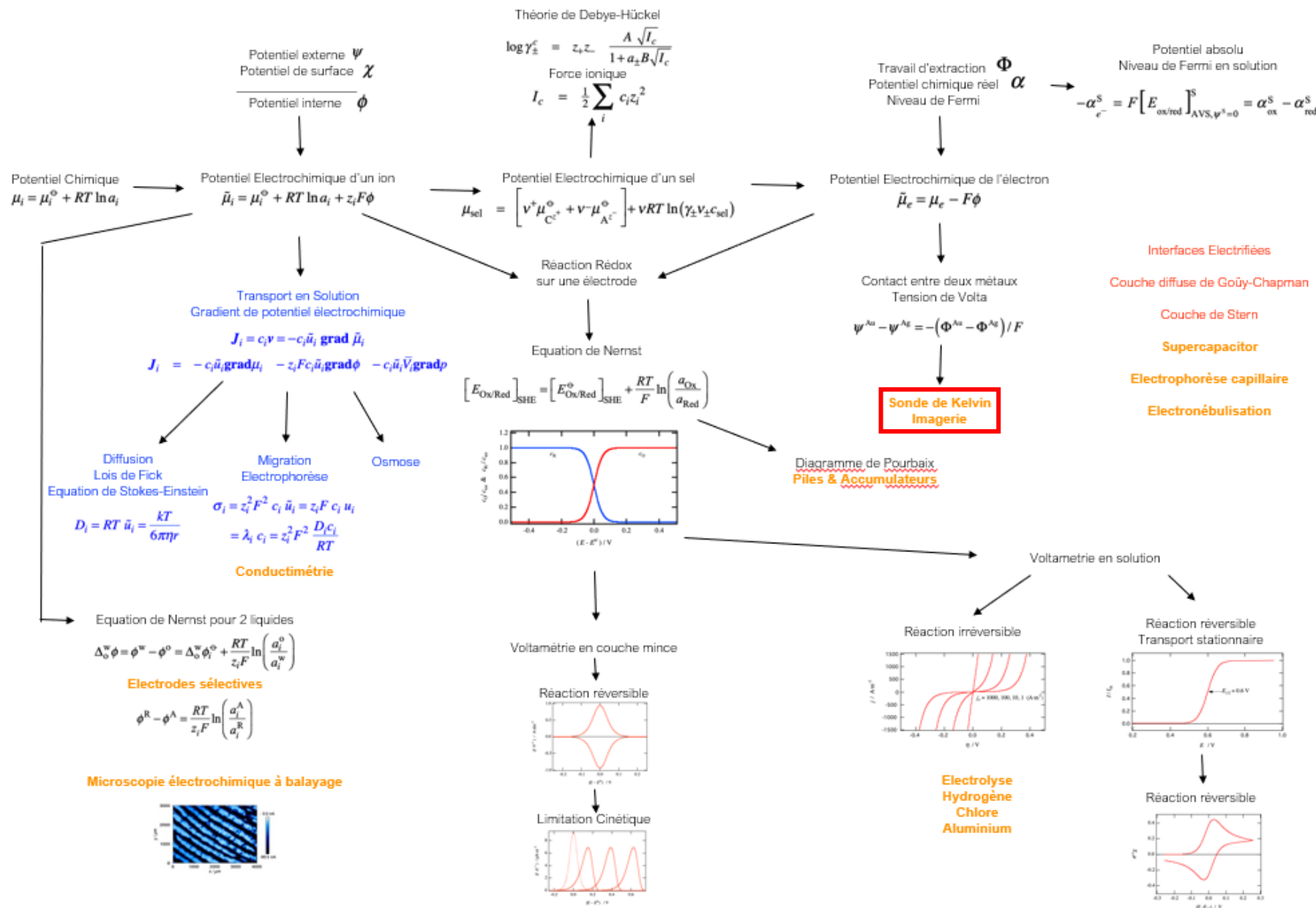


Fig. 1.16 Contact between two metals having different work functions.



Thermodynamique et équilibres chimiques:

Sonde de Kelvin: livre §1.2.5

- Une sonde de Kelvin est utilisée pour mesurer des différences de travail d'extraction et indirectement des différences de potentiel de surface.
- Une sonde de Kelvin est un montage composé de deux morceaux de métal (différents) α et β , séparés par une couche d'air d'épaisseur d et reliés entre eux par un circuit composé d'une source de tension et d'un ampèremètre (appareil de mesure du courant). Le métal β est relié à un vibreur qui oscille à une fréquence angulaire ω .
- Lorsque rien ne bouge, les niveaux de Fermi des deux métaux s'équilibrent résultant en l'apparition d'une tension de Volta et en l'accumulation de charges positives sur le métal au niveau de Fermi initialement le plus haut et de charge négatives sur le métal au niveau de Fermi initialement le plus bas. Les deux métaux peuvent être modélisés par un condensateur plan, dont la capacité est donné par:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon S}{d}$$

- En posant $d(t) = d_0(1 + \delta \sin(\omega t))$, où δ est l'amplitude de la vibration, on obtient pour le courant:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \epsilon S V \frac{\delta \omega \cos(\omega t)}{d_0(1 + \delta \sin(\omega t))^2}$$

- En réglant la source de tension pour que le courant devienne nul, on aura compensé la différence initiale de niveau de Fermi entre les deux métaux. Cette différence est la tension de Volta, qui est la différence des travaux d'extraction des deux métaux.

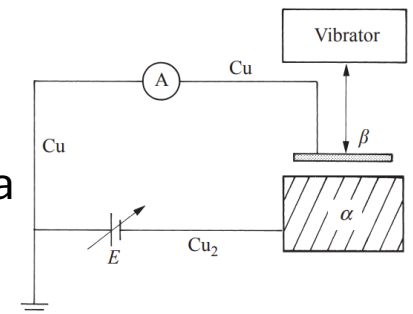
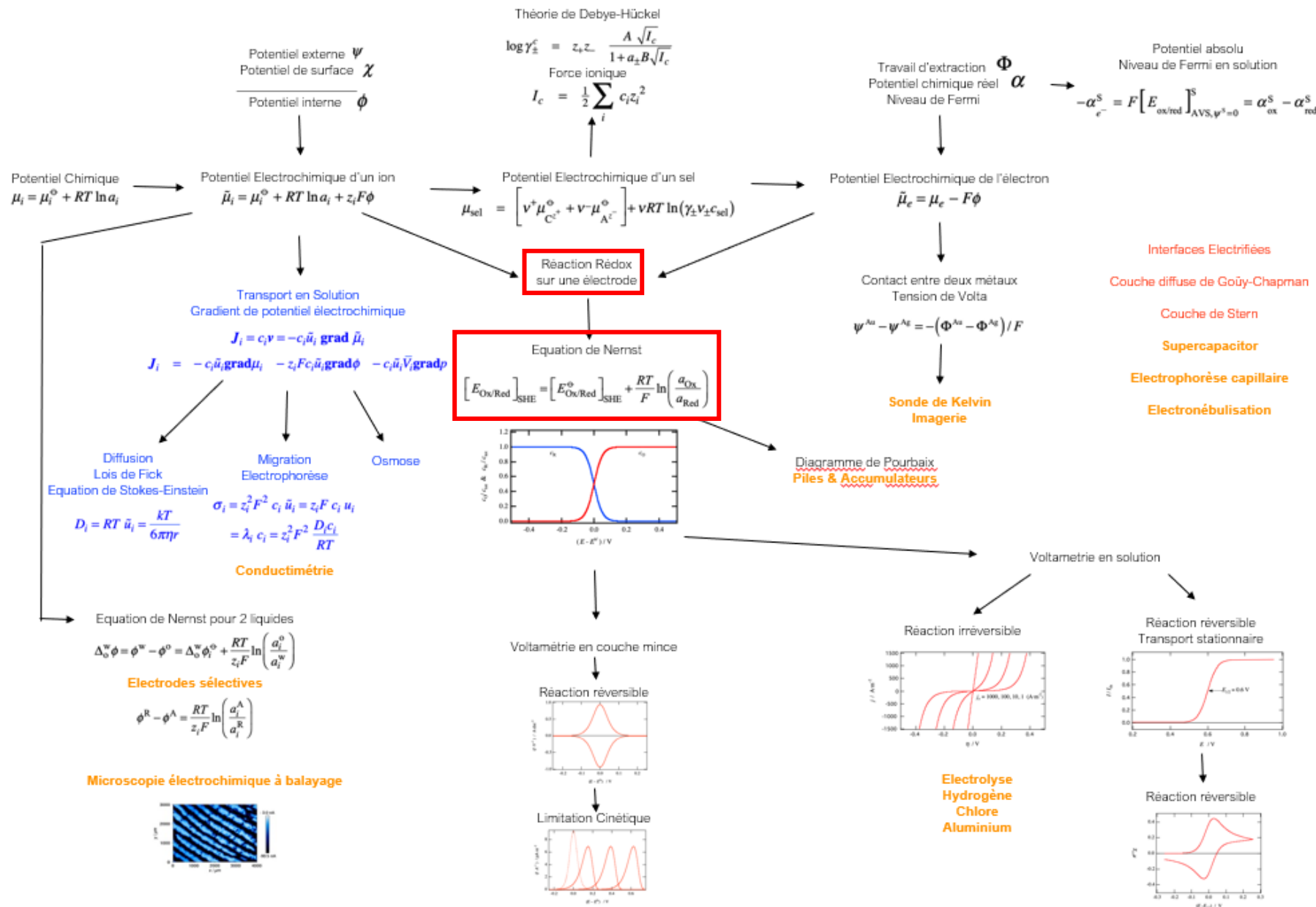


Fig. 1.17 Vibrating electrode for the measurement of Volta potential differences.



Thermodynamique et équilibres chimiques:

Réaction rédox sur une électrode, équation de Nernst: livre §2.1.1-2

- L'équilibre électrochimique d'une réaction rédox entre une solution et une électrode métallique (Fig. 2.1) peut être décrite comme une combinaison linéaire des potentiels électrochimiques des réactifs:

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

- En exprimant les potentiels électrochimiques par leur expression complète on obtient:

$$\phi^M - \phi^S = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}^S}{a_{red}^S} \right)$$

La concentration des espèces en solution dépend de la différence de potentiel de Galvani entre l'électrode et la solution et réciproquement.

- Si l'électrode métallique est reliée à une électrode à hydrogène en conditions standard (1 bar, $a_{H^+} = 1$) comme sur la Fig. 2.2, alors on peut écrire que la différence de potentiel de Galvani entre l'électrode et la solution est:

$$E = E_{SHE} = [E_{ox/red}^0]_{SHE} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}^S}{a_{red}^S} \right)$$

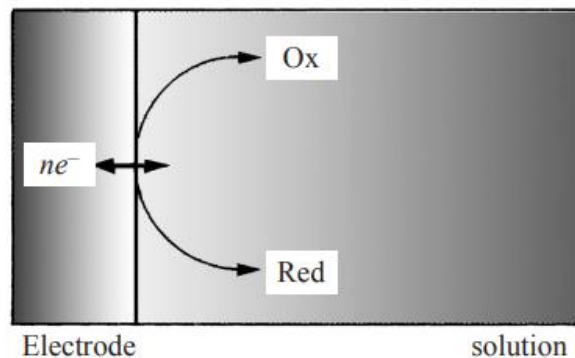


Fig. 2.1 Redox reaction at a metal electrode in a solution containing a redox couple.

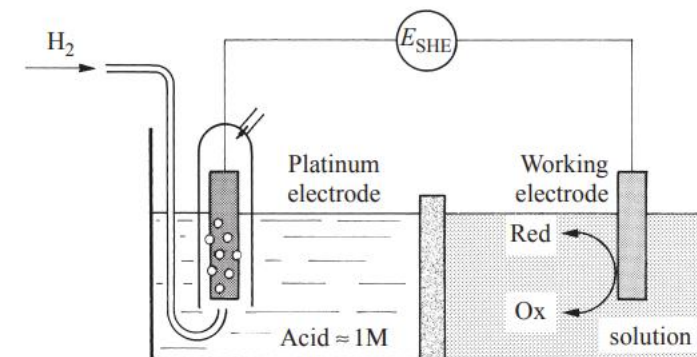
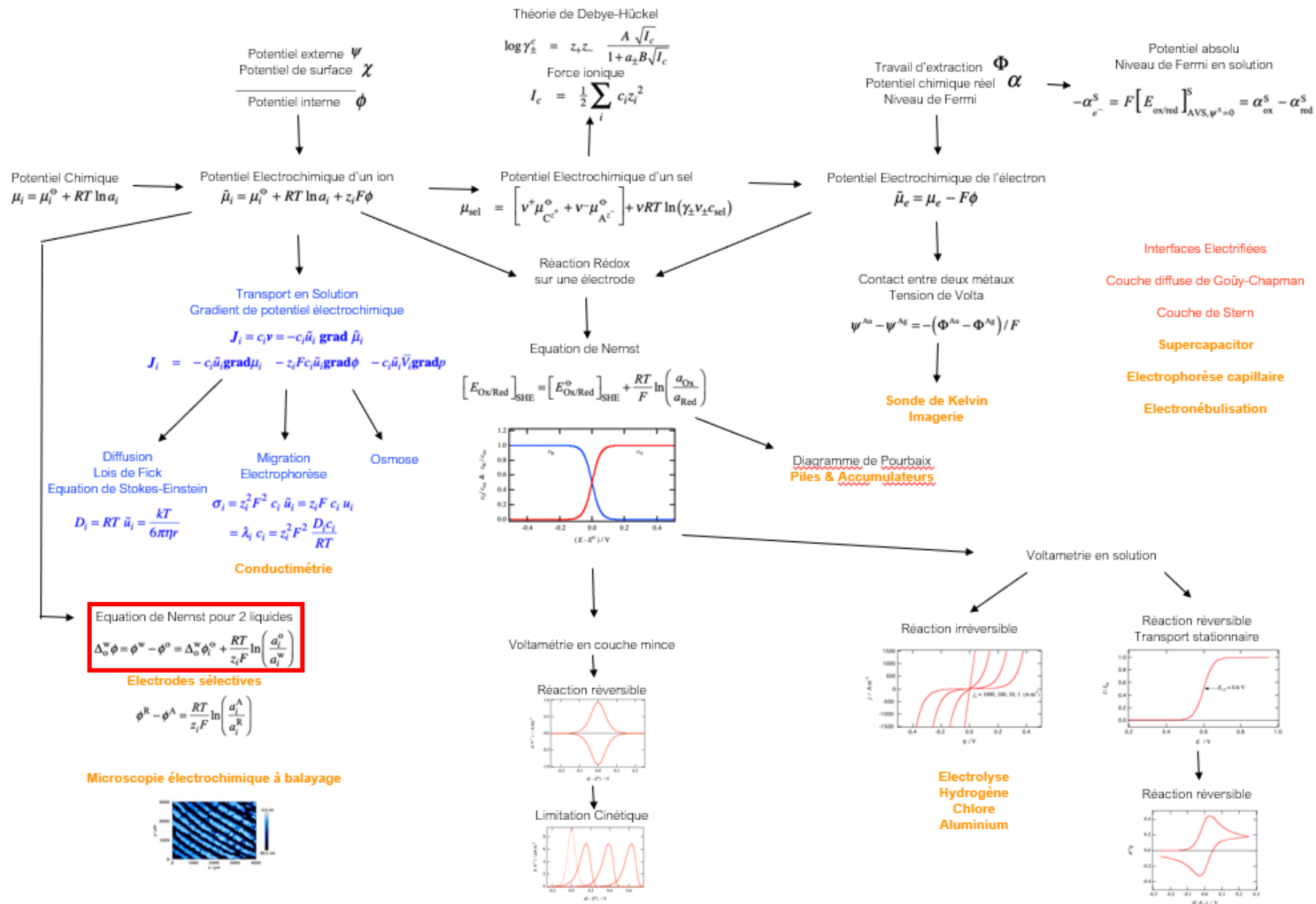


Fig. 2.2 Electrochemical cell for measuring the electrode potential on the SHE scale. A salt bridge is an ionic conductor introduced to physically separate the two solutions, but keeping at the same time their inner potentials equal or almost equal.



Thermodynamique et équilibres chimiques:

Équation de Nernst pour deux électrolytes: livre §2.4.1-2 , 2.6

- Le concept de potentiel électrochimique permet de dériver l'équation de Nernst à l'interface entre une électrode et une solution. **De la même manière**, il permet d'étudier les équilibres aux interfaces entre deux électrolytes.

- Si l'on considère deux électrolytes non miscibles mis en contact (Fig. 2.12), l'égalité du potentiel chimique des ions dans les deux phases (w et o) permet d'écrire:

$$\mu_i^{0,w} + RT \ln(a_i^w) + z_i F \phi^w = \mu_i^{0,o} + RT \ln(a_i^o) + z_i F \phi^o$$

- En isolant les potentiels de Galvani, on obtient:

$$\phi^w - \phi^o = \frac{\mu_i^{0,o} - \mu_i^{0,w}}{RT} + RT \ln\left(\frac{a_i^o}{a_i^w}\right) = \Delta_o^w \phi_i^0 + RT \ln\left(\frac{a_i^o}{a_i^w}\right)$$

- $\Delta_o^w \phi_i^0 = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,w \rightarrow o}}{nF}$ est l'énergie de Gibbs, exprimée en Volt, associée au transfert d'un ion de la phase aqueuse à la phase organique.

- À l'interface entre une solution et une membrane ionique (Fig. 2.29), la même approche permet de définir la **tension de Donnan** comme:

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

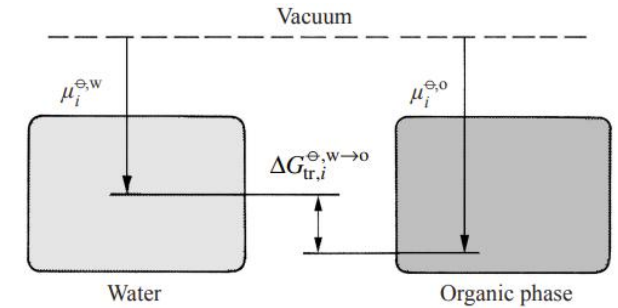


Fig. 2.12 The ion i has a more negative standard chemical potential in the organic phase than in the aqueous phase. When the two phases are put in contact, the ion has a tendency to transfer from the aqueous to the organic phase.

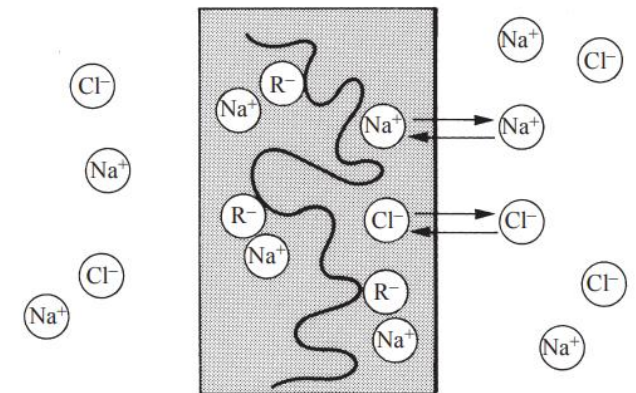


Fig. 2.29 Cation exchange membrane.

