

# **Thermodynamique red/ox en solution aqueuse**

**Élément imposé : électrodes de référence**

# Introduction

**Réaction d'oxydo-réduction** : réaction au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons d'un donneur (réducteur) vers un accepteur (oxydant) d'électrons

# Potentiel chimique

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$$

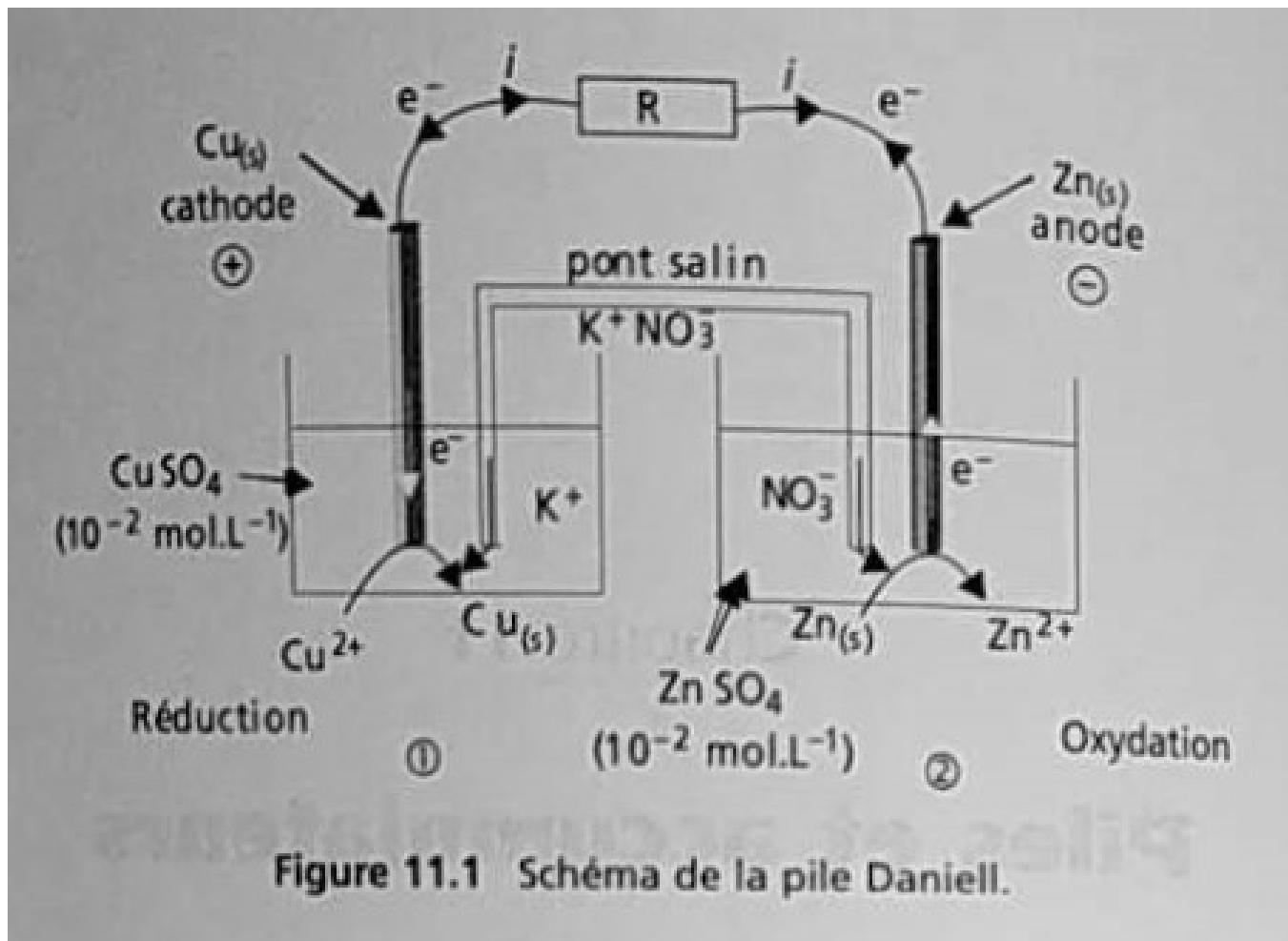
$\mu^\circ$  = potentiel chimique standard

R = constante des gaz parfait = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

T = température en K

a = activité de l'espèce

# Pile Daniell



# Électrodes de référence

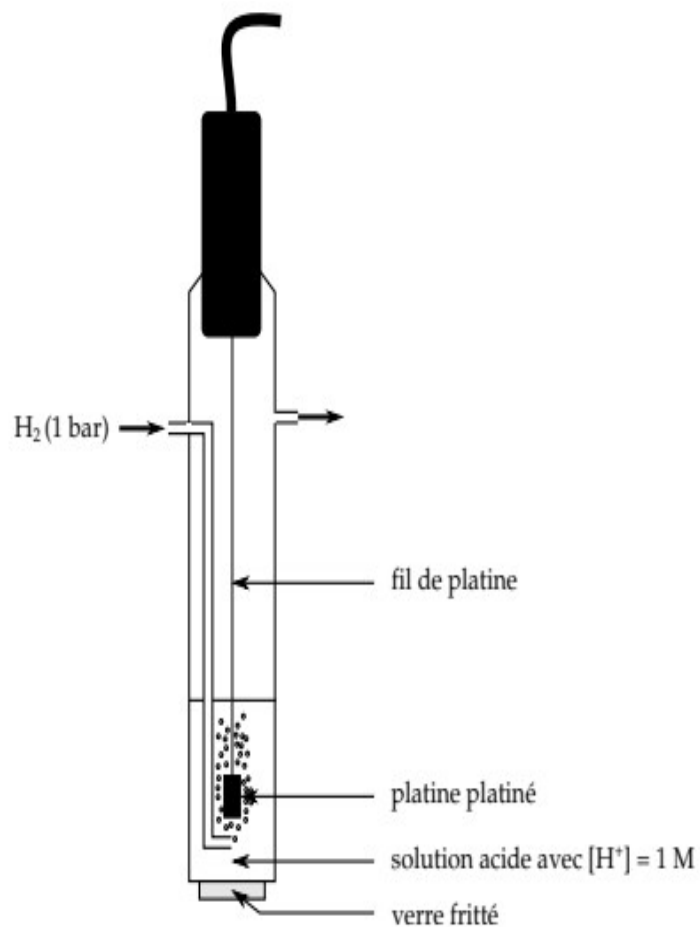


Figure. - Électrode normale à hydrogène.

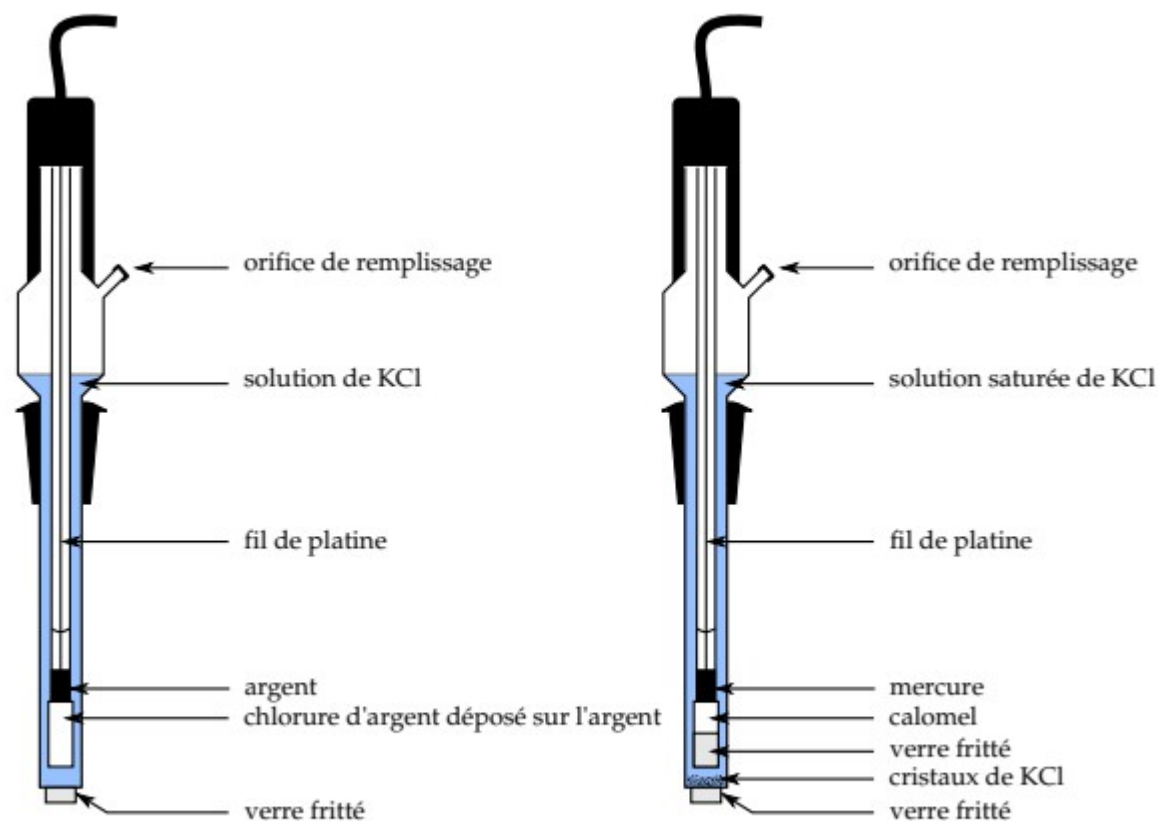


Figure. - À gauche, l'électrode argent/chlorure d'argent. à droite, l'électrode au calomel saturée.

Électrode	Demi-couple	Potentiel (V/ESH) à 25°C
ESH		0,00
ENH	$\text{Pt, H}_2 \text{H}^+ (1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,06
ECS	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl (sat.)}$	0,24
Ag	$\text{Ag} \text{AgCl} \text{KCl (3mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,21

# Conclusion

- Potentiel électrochimique :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

- A l'équilibre :  $\Delta_r G = -nFE = 0$

- Relation de Nernst et potentiel d'électrode :

$$E_{vs\ ref} = E_{vs\ ref}^o + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}^{v_{ox}}}{a_{red}^{v_{red}}} \right)$$

- Force électromotrice :  $e = E_{cathode} - E_{anode}$