

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}} = \mu_{\text{Ox}} + z_{\text{Ox}} F \phi_S = \mu^\circ_{\text{Ox}} + RT \ln(a_{\text{Ox}}) + z_{\text{Ox}} F \phi_S$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Red}} = \mu_{\text{Red}} + z_{\text{Red}} F \phi_S = \mu^\circ_{\text{Red}} + RT \ln(a_{\text{Red}}) + z_{\text{Red}} F \phi_S$$

(ϕ_S est le potentiel de la solution contenant les espèces chargées)

Il est aussi possible de définir le potentiel électrochimique des électrons dont la charge vaut (-1) . De plus, étant seuls dans leur phase (soit au sein du métal), leur activité peut être égalisée à 1. On a donc (avec ϕ_M , le potentiel du métal) :

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e &= \mu_e + z_e F \phi_M = \mu^\circ_e + RT \ln(a_e) + z_e F \phi_M \\ \Rightarrow \tilde{\mu}_e &= \mu^\circ_e - F \phi_M \end{aligned}$$

Etape 2 Equilibre d'une transformation électrochimique et relation de Nernst

Rappelons le critère d'évolution d'une transformation chimique qui a été établi dans le chapitre 1.

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \leq 0$$

Par extension, le critère d'évolution d'une réaction électrochimique fera appel à l'enthalpie libre électrochimique et pourra être défini de la même façon :

$$\begin{aligned} \Delta_r \tilde{G} &\leq 0 \\ \Leftrightarrow \Delta_r \tilde{G} &= \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i z_i F \phi_{\alpha,i} \leq 0 \end{aligned}$$

Lorsque la transformation électrochimique aura atteint son état d'équilibre, la variation d'enthalpie libre électrochimique sera nulle.

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$$

Pour la réaction $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$, l'expression précédente peut être développée :

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_{\text{Red}} - \tilde{\mu}_{\text{Ox}} - n \tilde{\mu}_e$$

$$(4) \quad = (\mu^\circ_{\text{Red}} + RT \ln(a_{\text{Red}}) + z_{\text{Red}} F \phi_S) - (\mu^\circ_{\text{Ox}} + RT \ln(a_{\text{Ox}}) + z_{\text{Ox}} F \phi_S) - n(\mu^\circ_e - F \phi_M)$$

Et ainsi :

$$(\mu^\circ_{\text{Red}} - \mu^\circ_{\text{Ox}} - n \mu^\circ_e) + RT \ln(a_{\text{Red}}) - RT \ln(a_{\text{Ox}}) + (z_{\text{Red}} - z_{\text{Ox}}) F \phi_S + n F \phi_M = 0$$

Point remarque

Il est possible de faire un lien entre les charges portées par Ox et Red, et le nombre d'électrons échangés au cours de la transformation.

Raisonnons sur la réaction électrochimique suivante : $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

$$\underbrace{z_{\text{Ox}} = 0 \quad v_{\text{Ox}} = 1}_{z_{\text{Ox}} \cdot v_{\text{Ox}} = 0} \quad \underbrace{z_{\text{Red}} = -1 \quad v_{\text{Red}} = 2}_{z_{\text{Red}} \cdot v_{\text{Red}} = -2} \Rightarrow z_{\text{Ox}} \cdot v_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}} \cdot v_{\text{Red}} = 2 = n$$

Il existe donc une relation d'électroneutralité liant les charges, les coefficients stoechiométriques et le nombre d'électrons mis en jeu dans la relation.

Plus simplement, lorsque les coefficients stoechiométriques de l'oxydant et du réducteur sont unitaires, la relation précédente se simplifie et devient :

$$n = z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}}$$

La relation précédente peut donc être simplifiée :

$$(\mu^\circ_{\text{Red}} - \mu^\circ_{\text{Ox}} - n\mu^\circ_{\text{e}}) - RT \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) - nF\phi_{\text{S}} + nF\phi_{\text{M}} = 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta\phi = \phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}} = -\frac{(\mu^\circ_{\text{Red}} - \mu^\circ_{\text{Ox}} - n\mu^\circ_{\text{e}})}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

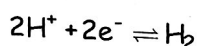
Si l'on pose $E = (\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}})$, nous retrouvons une équation familière qui ressemble à la relation de Nernst.

$$E = -\frac{(\mu^\circ_{\text{Red}} - \mu^\circ_{\text{Ox}} - n\mu^\circ_{\text{e}})}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

Nous remarquons ici que le potentiel E d'interface est en réalité une différence de potentiels à l'interface métal-solution.

Point méthode**« Potentiel du couple H^+/H_2 »**

Le potentiel d'un couple redox est toujours mesuré par rapport à une référence. Dans le cas de l'électrode standard à hydrogène (ESH), nous pouvons appliquer le raisonnement précédent au couple H^+/H_2 . Dans une telle électrode, on impose une pression en dihydrogène égale à 1 bar, ainsi qu'un pH égal à 0.



$$E_{ESH} = \frac{(2\mu_{H^+}^\circ + 2\mu_e^\circ - \mu_{H_2}^\circ)}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{(a_{H^+})^2}{\frac{p_{H_2}}{p^\circ}} \right) = \frac{(\mu_{H^+}^\circ + \mu_e^\circ - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^\circ)}{F}$$

L'expression du potentiel d'un couple redox noté $E(\text{Ox/Red})$ par rapport à l'ESH donne :

$$E(\text{Ox/Red}) = E - E_{ESH}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{(-\mu_{Red}^\circ + \mu_{Ox}^\circ + n\mu_e^\circ)}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) - \frac{(\mu_{H^+}^\circ + \mu_e^\circ - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^\circ)}{F} \\ &= \frac{-\mu_{Red}^\circ + \mu_{Ox}^\circ + n\mu_e^\circ - n(\mu_{H^+}^\circ + \mu_e^\circ - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^\circ)}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \\ &= \underbrace{\frac{-\mu_{Red}^\circ + \mu_{Ox}^\circ}{nF}}_{E^\circ(\text{Ox/Red})} + \underbrace{\frac{-n\mu_{H^+}^\circ + \frac{n}{2}\mu_{H_2}^\circ}{nF}}_{E^\circ(H^+/H_2)} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \end{aligned}$$

Par convention, on pose :

$$\mu_{H_2}^\circ = 0 \text{ et } \mu_{H^+}^\circ = 0$$

Ceci implique que :

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}.$$

Nous retrouvons bien l'expression du potentiel d'un couple redox (Ox/Red) en référence à l'électrode standard à hydrogène. Nous retrouvons la relation de Nernst.

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Thermodynamiquement, le potentiel standard d'un couple représente le potentiel pris par l'électrode formée dans le cas particulier où toutes les espèces seraient dans un état de référence où $p = 1 \text{ bar}$ et $C_i = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Etape 3 Enthalpie libre d'une réaction et potentiels redox

Comme nous le verrons dans l'étude des piles (chapitre suivant), il peut être pratique de prévoir le sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction en raisonnant sur la valeur des potentiels redox des couples mis en jeu.

Forts de la maîtrise des potentiels chimiques, nous allons maintenant établir une expression mathématique liant l'enthalpie d'une réaction aux potentiels redox des couples acteurs de cette réaction.