

Equilibre aux électrodes
Potentiel d'électrode équilibrée

1- Expression thermodynamique pour le potentiel d'électrode équilibrée

Si un système électrochimique est le siège d'une réaction réversible et isotherme :

La variation du potentiel thermodynamique G correspondra à l'énergie électrique du système

$-\Delta G_{T,P} = ZFE_{T,P}$ et la force électromotrice f.e.m. réversible du système est définie comme

$$E_{T,P} = -\frac{\Delta G_{T,P}}{ZF} \quad (1)$$

$\Delta G_{T,P} = \sum \mu_i \nu_i$ ν = coefficient stoechiométrique se rapportant à un constituant possédant un potentiel chimique μ_i : on admet $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits de la réaction.

Le potentiel chimique d'un constituant i est donné par la relation ;

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln a_i$$

$$\Delta G_{T,P} = \sum \mu_i \nu_i = \sum \mu_i^o \nu_i + \sum \nu_i \ln a_i \quad \text{compte tenu des signes de } \nu_i$$

$$\Delta G = \sum \mu_i^o \nu_i + RT \ln \frac{a_M^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \quad (2)$$

Si tous les $a_i = 1$ ou bien $\frac{a_M^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} = 1$ on aura

$$\Delta G = \Delta G^o = \sum \mu_i^o \nu_i + RT \ln 1 = RT \ln K$$

ΔG^o = la variation standard du potentiel thermodynamique \square

K = la constante d'équilibre d'une réaction chimique donnée pour une température et une pression déterminées

$$\Delta G = RT \ln K + RT \ln \pi a_i^{\nu_i} \quad (3)$$

De (1) et (2) on a :

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \quad (4)$$

$$\text{Si } a_i = 1, \text{ on a } E = -\frac{RT}{nF} \ln K = E^o \quad (5)$$

E^o est appelée f.e.m. standard d'un système électrochimique

Donc,

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^{v_L} \cdot a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \quad (6)$$

$$E = E^o - 2.303 \cdot \frac{RT}{nF} \log \frac{a_M^{v_L} \cdot a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \quad (7)$$

La f.e.m. du système électrochimique, en tant que traduction de la variation de son énergie chimique au cours de la réaction globale, doit elle aussi se présenter sous forme d'une somme de deux potentiels d'électrode. Chaque'un d'eux correspond à la variation de l'énergie chimique survenant lors du déroulement d'une réaction particulière à l'électrode. On a donc

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (8)$$

Où ε_1 et ε_2 sont les potentiels d'électrode.

Si la première électrode est le siège d'une demi-réaction



Et la seconde, de la demi-réaction :



On pourra écrire au lieu de (7)

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_1^o + 2.303 \cdot \log \frac{a_A^{v_A}}{a_L^{v_L}} + \varepsilon_2^o + 2.303 \cdot \log \frac{a_B^{v_B}}{a_M^{v_M}} \quad (11)$$

Où ε_1^o et ε_2^o sont les potentiel standard d'électrode, en plus

$$E^o = \varepsilon_1^o + \varepsilon_2^o \quad (12)$$

On ne peut déterminer par voie expérimental que la valeur globale de E ou de E^o , c' à d la somme des potentiels d'électrode ε_1 et ε_2 ou ε_1^o et ε_2^o mais non le potentiel de chaque électrode.

Convention internationale sur la force électromotrice et le potentiel d'électrode

Tout système électrochimique s'écrit de la manière suivante :

- 1- La matière de l'une des électrodes qui le constituent
- 2- La solution entourant celle-ci
- 3- La solution en contact avec la seconde électrode
- 4- La matière de cette dernière.

Cette représentation schématique prévoit la séparation des électrodes avec la solution par un trait vertical et celle de des différentes solutions par un double trait vertical plein dans le cas où le potentiel de diffusion entre elles est totalement supprimé, et un trait vertical en pointillé s'il subsiste. Lorsqu'une électrode (ou une solution) contiennent plusieurs corps différents, on les énumère en séparant par une virgule, en suite, suivant

la nature de la limite de séparation, on met entre les solutions soit une ligne verticale en pointillé, soit deux lignes verticales pleines.

Exp. Pt, H₂/HCl//CuSO₄/Cu

Correspond à un système électrochimique composé d'une électrode à hydrogène plongée dans une solution d'acide chlorhydrique et de cuivre métallique plongé dans une solution de CuSO₄, le potentiel de diffusion à la limite de séparation des deux solutions et totalement supprimé dans ce système.

L'électrode à hydrogène se présente sous forme d'une plaque métallique (en général à une surface développée baignée par l'hydrogène gazeux et plongée dans une solution contenant les ions H⁺. Au lieu des composés présents dans les solutions, on peut se borner à écrire les ions déterminant le potentiel

Pt, H₂/H⁺//Cu²⁺/Cu

La f.e.m du système est égale au potentiel de l'électrode de droite à condition que le potentiel de l'électrode de gauche soit posé égal à zéro. Le potentiel d'électrode, c'est la f.e.m d'un système électrochimique dans lequel à droite est disposé l'électrode considérée et à gauche, une électrode standard à hydrogène.

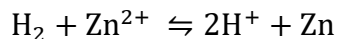
$$E = \varepsilon_{dr} - \varepsilon_g \quad (17)$$

La force électromotrice est tenue positive si le courant électrique parcourt le circuit de gauche à droite ; si le sens de passage du courant est contraire, on attribue à la force électromotrice une valeur négative.

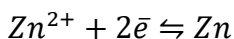
Pour le système électrochimique suivant :

Pt, H₂/H⁺//Zn²⁺/Zn (18)

La réaction intervenant dans le système est :

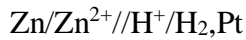


Si l'électrode de gauche est une électrode standard à hydrogène, la f.e.m du système sera égale au potentiel de l'électrode de zinc sur l'échelle d'hydrogène. La réaction correspondant au potentiel de l'électrode à zinc doit donc s'écrire ;



Le système d'électrode à zinc sera Zn²⁺/Zn

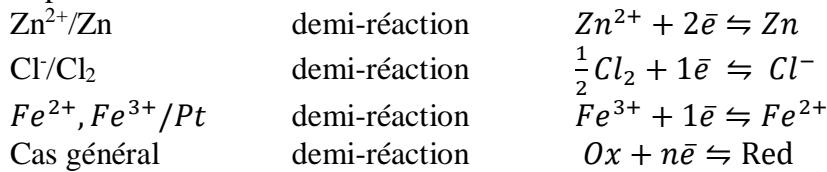
L'expérience montre que dans un élément correspond à la chaîne (18), l'électricité positive circule de droite à gauche, et partant la f.e.m ainsi que le potentiel d'électrode du zinc qui lui est égal auront des valeurs négatives.



L'électricité positive circule de gauche à droite et la f.e.m du système aura une valeur positive.

Les réaction responsables de l'apparition d'un potentiel d'électrode doivent toujours être écrites de façon que le premier membre de l'équation contienne les constituants oxydés (corps de départ) et le second membre, les constituants réduits (produits de la réaction)

Exp. :



Classification des électrodes

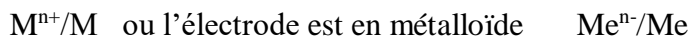
Comme il ressort de la première équation

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{v_A} \dots}{a_L^{v_L} \dots} \qquad \varepsilon = f(\varepsilon^\circ, T, P, a_i)$$

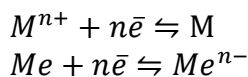
ε° est le potentiel standard qui est une constante propre à chaque électrode considérée. Le caractère de l'influence qu'exerce les activités des constituants de la solution sur la valeur du potentiel à l'électrode et ce phénomène a été mis à profit lors de l'établissement de la classification des électrodes. Il a été admis de distinguer, les électrodes de première espèce et de deuxième espèce, les électrodes à gaz, les électrodes d'oxydoréduction et certains types spéciaux d'électrodes.

1)- *Electrodes de première espèce*

Elles peuvent être schématiquement présentées comme suit si l'électrode est en métal :



La réaction à l'électrode s'écrit respectivement



$$\varepsilon_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varepsilon^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}} \quad \left[\begin{array}{l} \text{M}^{n+} \equiv \text{Ox} \\ \text{M} \equiv \text{Red} \end{array} \right.$$

$$\varepsilon_{\text{Me}^{n-}/\text{Me}} = \varepsilon^\circ_{\text{Me}^{n-}/\text{Me}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n-}}}$$

Si l'on tient compte de ce que l'activité d'un solide pur est invariable à une température donnée et si l'on l'admet qu'elle est conventionnellement égale à l'unité, on pourra aboutir à :

$$\varepsilon_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varepsilon^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}$$

$$\varepsilon_{Me^{n-}/Me} = \varepsilon_{Me^{z-}/Me}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z-}}$$

Ex. 1- Ag^+/Ag $Ag^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons Ag$ $\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$

A T= 25 °C $\varepsilon_{Ag^+/Ag} = 0.799 + 0.0592 \cdot \lg a_{Ag^+}$

2- Cu^{2+}/Cu $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu$ $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cu^{2+}}$

A T= 25 °C $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34 + 0.03 \cdot \lg a_{Cu^{2+}}$

3- Se^{2-}/Se $Se + 2\bar{e} \rightleftharpoons Se^{2-}$ $\varepsilon_{Se^{2-}/Se} = \varepsilon_{Se^{2-}/Se}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Se^{2-}}$

A T= 25 °C $\varepsilon_{Se^{2-}/Se} = -0.92 - 0.03 \cdot \lg a_{Se^{2-}}$

2- Electrode de deuxième espèce

Elles sont des demi-cellules constituées d'un métal recouvert d'une couche de son composé difficilement soluble (sel, oxyde ou hydroxyde) et plongé dans une solution contenant le même anion que le composé difficilement soluble du métal formant l'électrode. $A^{z-}/MA, M$ et la réaction se produisant à cette électrode s'écrira :

$$MA + z\bar{e} \rightleftharpoons M + A^{z-} \quad \varepsilon_{A^{z-}/MA,M} = \varepsilon_{A^{z-}/MA,M}^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{z-}}}$$

$$\varepsilon_{A^{z-}/MA,M} = \varepsilon_{A^{z-}/MA,M}^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} \lg a_{A^{z-}} \quad \text{avec } a_{Ma} \text{ et } a_M = 1$$

Ces électrodes sont fréquemment utilisées comme demi-cellules standards ou électrodes de référence.

2-1. Electrode au Calomel

Elle est constituée du mercure enrobé d'une pâte constituée d'un mélange calomel (Hg_2Cl_2)-mercure (Hg) en contact avec une solution de chlorure de potassium ; $Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg$.

La réaction à l'électrode est :

$$Hg_2Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons Hg_2 + 2Cl^-$$

$$\varepsilon_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg} = \varepsilon_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg}^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{2} \lg a_{Cl^-}^2$$

A 25 °C $\varepsilon_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg} = 0.2678 - 0.059 \frac{RT}{2} \lg a_{Cl^-}$

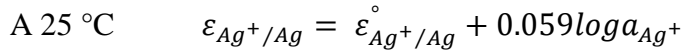
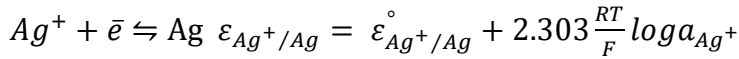
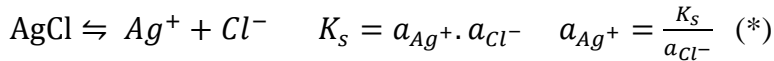
2-2. Electrode mercure –sulfate de mercure

L'électrode mercure –sulfate de mercure $SO_4^{2-}/Hg_2SO_4, Hg$ est analogue à celle au calomel, à cette différence près que le mercure est recouvert par une couche d'une pâte de Hg_2SO_4 et qu'en tant que solution on utilise l'acide sulfurique.

$$\varepsilon_{SO_4^{2-}/Hg_2SO_4, Hg} = 0.615 - 0.059 \frac{RT}{2} \lg a_{SO_4^{2-}}$$

2-3. Electrode Argent-chlorure d'argent (Ag-AgCl)

Elle est constituée d'un fil d'argent recouvert d'une couche de sel peu soluble AgCl et immergé dans une solution contenant les ions chlorure. $Cl^-/AgCl, Ag$



De (*) on peut tirer:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^\circ + 0.059 \log \frac{K_s}{a_{Cl^-}} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^\circ + 0.059 \lg K_s - 0.059 \log a_{Cl^-}$$

$$\varepsilon_{Cl^-/AgCl, Ag} = \varepsilon_{Cl^-/AgCl, Ag}^\circ + 2.303 \cdot \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-}$$

$$\text{Par comparaison,} \quad \varepsilon_{Cl^-/AgCl, Ag}^\circ = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^\circ + 0.059 \lg K_s$$

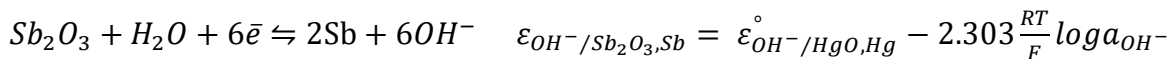
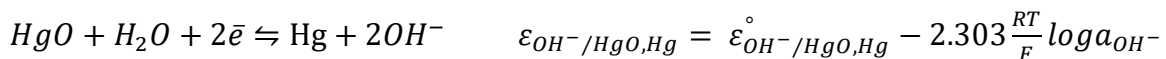
$$\text{à } 25^\circ C \quad \varepsilon_{Cl^-/AgCl, Ag} = 0.2224 + 0.059 \log a_{Cl^-}$$

5- Electrode métal-oxyde

Elles sont particulièrement intéressantes, puisque le rôle des anions d'un composé difficilement soluble du métal formant l'électrode est joué par les ions hydroxyde. Parmi ces électrodes :

5-1. Mercure-oxyde de mercure $OH^-/HgO, Hg$

La réaction est



Les deux électrodes sont réversibles par rapport aux ions H^+ du fait que le produit ionique de l'eau :

$$K_e = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \text{ d'où } a_{OH^-} = \frac{K_e}{a_{H^+}}$$

$$\varepsilon_{OH^-/HgO, Hg} = \varepsilon_{OH^-/HgO, Hg}^\circ - 2.303 \frac{RT}{F} \log K_e + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

$$\varepsilon_{OH^-/HgO, Hg} = \varepsilon_{H^+/HgO, Hg}^\circ - 2.303 \frac{RT}{F} pH$$

A $25^\circ C$

$$\varepsilon_{OH^-/HgO, Hg} = 0.92 - 0.06 pH$$

$$\varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,Sb} = \varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,Sb}^\circ - 2.303 \frac{RT}{F} \log K_e + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

$$\varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,Sb} = \varepsilon_{H^+/HgO,Hg}^\circ - 2.303 \frac{RT}{F} pH$$

$$\varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,Sb} = \varepsilon_{H^+/Sb_2O_3,Sb}^\circ - 2.303 \frac{RT}{F} pH$$

A 25 °C;

$$\varepsilon_{OH^-/Sb_2O_3,Sb} = 0.145 - 0.06pH$$

Les électrodes metal-oxydes sont utilisables comme électrodes de référence dans n'importe quelles solutions d'acides et de bases étant donné que les ions déterminant le potentiel sont les ions H^+ ou OH^- . en raison de la forte solubilité de HgO en milieu acide, l'électrode Hg-HgO ne peut-être recommandée que pour les solutions au $pH \geq 7$.

L'électrode d'antimoine ne serait être utilisable comme électrode de référence à cause du manque de stabilité de son oxyde superficiel. Elle est employée comme électrode indicatrice quand il s'agit des détermination approximatives du pH dans les solutions neutres et modérément acides.

Electrodes à gaz

Toute électrode à gaz se présente sous forme d'une demi-cellule constituée par un élément conducteur métallique en contact à la fois avec un gaz approprié et avec une solution contenant des ions de ce gaz. Le métal joue le rôle du conducteur électronique et comme catalyseur concernant l'établissement rapide de l'équilibre d'électrode. On choisit le métal suivant son activité catalytique et son inertie dans la solution. Le choix tombe sur le platine (Pt). Pour garantir une grande surface, le platine est revêtu par voie électrolytique avec du noir de platine donnant ainsi le platine platiné Pt,Pt

a)- Electrode à hydrogène

Elle est représentée par : $H^+/H_2, Pt$

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2 \quad \varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon_{H^+/H_2}^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon_{H^+/H_2}^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+}^2 - 2.303 \frac{RT}{F} \log P_{H_2}$$

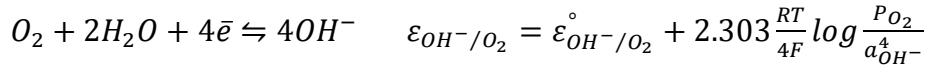
on pose par convention $\varepsilon_{H^+/H_2}^\circ = 0$ à toute température.

Lorsque la pression partielle de H_2 est égal à 1

$\varepsilon_{H^+/H_2} = -2.303 \frac{RT}{F} pH$ d'où on peut mesurer le pH.

b). Electrode à oxygène OH⁻/O₂, Pt

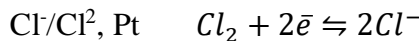
la réaction est :



$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = \varepsilon_{OH^-/O_2}^\circ + 2.303 \frac{RT}{4F} \log P_{O_2} - 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{OH^-}$$

A 25 °C $\varepsilon_{OH^-/O_2} = 0.401 - 0.06 \log a_{OH^-}$

c) Electrode à chlore

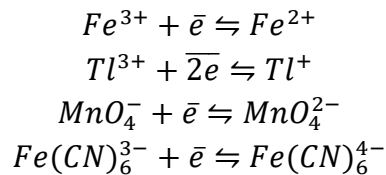


$$\varepsilon_{Cl^-/Cl_2} = \varepsilon_{Cl^-/Cl_2}^\circ + 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}$$

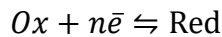
Electrode d'oxydoréduction

Toute réaction d'électrode implique un changement de l'état d'oxydoréduction des corps qu'elle met en jeu et dans ce sens toutes les électrodes sont des systèmes redox. Ici encore, l'élément conducteur métallique doit répondre aux mêmes exigences que dans le cas des électrodes à gaz.

Il faut distinguer les électrodes redox simples et les électrodes redox complexes. Dans le premier cas, la réaction à l'électrode se ramène à un changement de valence des ions, sans pour cela provoquer une modification de leur composition, par exemple :



Le cas général



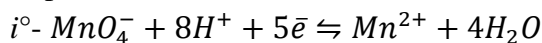
Schématiquement; Red,Ox/Pt

$$\varepsilon_{Ox/Red} = \varepsilon_{Ox/Red}^\circ + 2.303 \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Les réactions se produisant aux électrodes complexes donnent lieu à changement de valences des particules en réaction ainsi qu'un changement de leur composition. Les réactions de ce genre mettent en jeu les ions H⁺ et les molécules d'eau.

Red,Ox, H⁺/Pt

Exp.



$$\varepsilon_{Mn^{2+},MnO_4^-} = \varepsilon_{Mn^{2+},MnO_4^-}^\circ + 2.303 \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Red}}$$

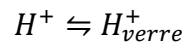
ii- Pour un système quinone –hydroquinone (Q, Hq) le siège de la réaction :



Si on prend un mélange équimolaire de quinone-hydroquinone, on obtient une électrode qui s'appelle "électrode à quinhydrone" (Qh) qui sert à mesurer le pH.

Electrode de verre

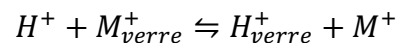
L'électrode de verre est différente des électrodes déjà examinées par le fait que la solution d'électrode qui lui correspond ne met pas en jeu d'électrons. La réaction à l'électrode se ramène à un échange d'ions H^+ entre deux phases : la solution et le verre.



La charge d'un ion H^+ correspond à la quantité ($+e$) d'électricité et le passage d'un ion H^+ d'une phase à une autre équivaut au transfert d'une unité $z=1$ et

$$\varepsilon_{verre} = \varepsilon_{verre}^\circ + 2.303 \cdot \frac{RT}{F} \log \frac{a_{H^+}}{a_{H_{verre}^+}}$$

Toutefois, les ions du métal alcalin entrant dans la composition du verre sont en réalité entraînés eux aussi dans la réaction d'échange. Ils sont d'ailleurs remplacés en partie par les ions H^+ et passent dans la solution



M^+ pouvant être Li, Na ou un autre métal alcalin.

Potentiel standard

DIFFUSION DANS LES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES

Lois fondamentales régissant la diffusion moléculaire

Déduction des lois de Fick

La diffusion est un phénomène de déséquilibre dans lequel se déroule le transport des corps d'une portion avec un potentiel chimique haut vers une portion avec un potentiel chimique bas. Lorsque le gradient du potentiel chimique ne dépend pas du temps ($\text{grad}\mu = c^{\text{te}}$), la diffusion est dite stationnaire et on peut appliquer la première loi de Fick qui relie le flux J_d avec le gradient de concentration.

$$j_d = -D \text{grad}C \quad (1)$$

D = coefficient de diffusion (m^2/s) ou (cm^2/s). il est égal au flux lorsque le $\text{grad}C = 1$
Lorsque la diffusion s'effectue dans une seule direction, l'équation (1) devient :

$$j_d = -D \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

Le signe (-) dans l'équation (2) est à ce que le flux est de diffusion J_d est orienté dans la direction de diminution du gradient de concentration. D dépend de la concentration C de la substance. La relation entre D et C peut être obtenue du point de vue thermodynamique de la diffusion. Lorsqu'une mole d'une substance se déplace d'un espace avec $\mu(1)$ vers un autre espace avec $\mu(2)$, un travail W s'effectue, qui est égal à : $W = \mu(2) - \mu(1)$.

Si le potentiel chimique dépend de la position du système, alors pour transporter une mole d'un corps d'un point de coordonnée x vers un autre point de coordonnée $x+dx$ on effectue un travail élémentaire

$$dw = \mu(x + dx) - \mu(x) = \left(\mu(x) + \frac{d\mu}{dx} dx \right) - \mu(x) = \frac{d\mu}{dx} dx \quad (3)$$

En mécanique, nous avons :

$$dw = \mathcal{F} dx \quad (4)$$

\mathcal{F} = force et on peut voir de (3) = (4) que : $\frac{d\mu}{dx} = -\mathcal{F}$ et que $\frac{d\mu}{dx}$ est une force

En réalité une telle force n'existe pas puisque ce phénomène de transport est spontané.

On peut écrire :

$$J_d = v_d C \quad (a)$$

La vitesse de diffusion v_d pour l'obtention d'un état stationnaire peut-être déterminée de :

$\mathcal{F} = k_{fr} v_d$ et la force thermodynamique : $\mathcal{F} = -\frac{d\mu}{dx}$, qui agit sur une mole d'une substance.

$$k_{fr} v_d = \frac{d\mu}{dx} \quad (b)$$

$$\text{De (a) et (b)} \quad J_d = -\frac{c}{k_{fr}} \frac{d\mu}{dx} = -\frac{c}{k_{fr}} \frac{d}{dc} \frac{d\mu}{dx}$$

$$\text{Ou bien } J_d = -\frac{c}{k_{fr}} \text{grad}\mu = -\frac{c}{k_{fr}} \frac{d}{dc} \text{grad}c$$

Comme $\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln c \cdot \gamma = \mu_0 + RT \ln c + RT \ln \gamma$
 γ étant le coefficient d'activité.

$$J_d = -\frac{RT}{k_{fr}} \frac{d \ln a}{dc/c} dradc = -\frac{RT}{k_{fr}} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c}\right) gradc$$

$$J_d = -D gradc \quad \text{ceci implique que:}$$

$$D = \frac{RT}{k_{fr}} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c}\right)$$

Dans l'expression de D figurent la concentration (c) et le coefficient d'activité γ . A dilution infinie ($c \rightarrow 0, \gamma \rightarrow 1$), $D^\circ = \frac{RT}{k_{fr}}$

Lorsque le gradient de potentiel chimique n'est pas constant avec le temps, la diffusion est dite "non stationnaire" et elle est décrite par la deuxième loi de Fick qui est dans le cas d'une diffusion linéaire (dans une seule direction exp. X) donnée par le relation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

En cas général :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla c \quad \text{avec} \quad \nabla = \text{Laplacien} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

La deuxième loi de Fick relie la vitesse de la variation de la concentration d'une substance $\frac{\partial c}{\partial t}$ avec la relation concentration-distance $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. elle nous donne la possibilité de déterminer la concentration de la substance à n'importe quel point et à chaque moment.

Déduction des deux lois de Fick

Considérons une colonne cylindrique d'une solution de section (s) figure

Le volume de la portion de la solution de longueur dx est : \mathcal{V}

$$\mathcal{V} = dx \cdot s$$

La force effective exercée sur la surface (s) est :

$$\mathcal{F}(\text{effective}) = s d\pi \quad \text{tel que } \pi \text{ la pression exercée sur la surface (s).}$$

Chaque particule dans le volume $v = s dx$ est exposée à l'action d'une force :

$$\mathcal{F}_i = \frac{s d\pi}{s c N_A dx} = \frac{d\pi}{c N_A dx}$$

$$\mathcal{F} = k_{fr} v_d = -\frac{d\pi}{c N_A dx}$$

$$\pi v = n RT \quad \text{implique que} \quad \pi = \frac{n}{v} RT = c RT \quad \text{et} \quad d\pi = RT dc$$

$$k_{fr} v_d = -\frac{RT dc}{c N_A dx} \quad \text{donc :} \quad v_d = -\frac{RT dc}{k_{fr} c N_A dx}$$

En un temps dt, dn particules passera la section (s). ϕ

$$dn = v_d s c N_A dt = -\frac{RT}{k_{fr} c N_A} \cdot s c N_A \cdot \frac{dc}{dx} dt \quad \text{or} \quad D = \frac{RT}{k_{fr}} \quad \text{et} \quad dn = -DS \frac{dc}{dx} dt$$

$$D = \frac{RT}{6\pi r \nu} \text{ relation Stokes-Einstein}$$

$$\frac{dn}{sdt} = -D \frac{dc}{dx} = J_d$$

Deuxième loi de Fick

$$dn = -Ds \frac{dc}{dx} dt \quad \text{pénétra en un temps } dt$$

$$dn' = -Ds \left[\frac{dc}{dx} + \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) dx \right] dt \quad \text{sortira.}$$

Il restera dans la couche élémentaire (dx) :

$$dn - dn' = -Ds \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) dx dt$$

Donc : $\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = d \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t$

$$\frac{dn - dn'}{s dx} = \frac{dn - dn'}{dv} = dc$$

