

fiches électro

Electrochimie

Cartes Mentales

Biblio: - Electrochimie, concepts et applications, Niomandre

- capteurs électrochimiques
- électrochimie organique
- électrochimie mini

- Electrochimie physique et analytique, Girault → ch. respi

- Tout en un PC/PC*, Fosset

- Tout en un PCSI, Fosset

- Tec & doc PC/PC*

- Cours N. Verot → capteurs électrochimiques

- H-Prépa Chimie PC/PC*, Durupthy.

- Cours électrochimie (L3/L1), Fabien Cailliez

- T.I.; BUP...

Thermodynamique électrochimique

Biblio: - Niomandre

- Girault (paginat livre angl)

- Tout-en-un PCSI et PC/PC*, Fosset

I) Electrodes et potentiel d'électrode (Niomandre p 14-17)

+ Fosset

(Fosset PCSI p 246) * Electrode ($\equiv 1/2$ pile) = mat. conduct. + solut électrolyte → électrode = caract. interfaciale (par rapport à oxyd/red.)

* Pot^o d'électrode abs.: $E = \Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{solution}}$

→ non access. à la mesure (= pot^o abs.) → nécessité d'une mesure relative → électrode de réf. → pot^o fixe.

Rq: Mesure de pot^o: mesure q^o contenant info thermo caractérisant syst. via la relat de Nernst.

II) Potentiel d'électrode et relation de Nernst

Relation de Nernst: Couple Cu^{2+}/Cu : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$

$$\Rightarrow E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right)$$

ac E et E° = pot^o d'électrode et pot^o standard du couple / électrode standard à H.

⚠ Relat^o de Nernst def pot^o relatif à électrode standard à H.

Rq: - Elle permet construct diag $E-pH$ et $E-pL$

- Analogue à relat de Nernst pour électrodes spé.

III) Pot^o électrochimique et enthalpie libre électrochimique (Révisé p17-19)

(voir aut chap 1)
h + détail

* Pot^o électro χ_f : $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$

pot^o χ_f ← charge alg. ← pot^o int de la l de laquelle est i

→ Sens χ_f : travail mol^{le} à fournir pour placer esp. i de une l donnée à une T donnée et à un pot^o ϕ donné / au vide de pot^o nul.

Rq: - réf ac pot^o χ_f + nouv. param. intensif: pot^o de ϕ → au $\Theta 2\phi$ en électro χ .

- Pour eq d'oxydore^d mettant en jeu esp. ionq en solut, en gé pot^o χ_f suffit

car χ_f les esp. = ds 1 m solut → m pot^o de l → par électroneutralité → ϕ contrib^o électro χ_f .

⚠ 2 contrib^o indep: 1 due au pot^o χ_f + 1 due à l'électrostat^q → hyp forte car i priori ces 2 contrib^o sont interdep.

* Enthalpie libre électro χ_f : $\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i$

Rq: \tilde{G} = analogue à G (à partir des μ_i) → pot^o thermo pour décrire eq électro χ_f → min à l'eq.

⚠ Démon non triviale du caract de pot^o thermo de \tilde{G} pour eq électro χ_f .

(Démon cours Fabien Cailliez)

IV) Eq électrostat et eq^o stat (Thomandre p 53-64)

* Eq. électrostat local = égalité des pot^o électrostat (en: interface électrostat à l'eq).

$$\rightarrow \sum_i \nabla_i \tilde{\mu}_i = 0$$

* Eq électrostat global: pour en à l'éch. d'une pile

$$\rightarrow \Delta_2 \tilde{G} = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_2 \tilde{G} = -nF\epsilon$$

V) Processus Faradique et non faradique (Thomandre p 45-53)

→ Lai de Faraday: $Q = \int n F$
nombre de mole conv.
nbre d'éch.

Processus non Faradique: double couche électrostat.

Debye-Huckel:

[https://webmail.ens-lyon.fr/?](https://webmail.ens-lyon.fr/?_task=mail&_action=get&_mbox=INBOX&_uid=8957&_token=OUg7uGzbR2v7Vh7APn2ya5s9MxVRKHNS&_part=2)

[_task=mail&_action=get&_mbox=INBOX&_uid=8957&_token=OUg7uGzbR2v7Vh7APn2ya5s9MxVRKHNS&_part=2](https://webmail.ens-lyon.fr/?_task=mail&_action=get&_mbox=INBOX&_uid=8957&_token=OUg7uGzbR2v7Vh7APn2ya5s9MxVRKHNS&_part=2)