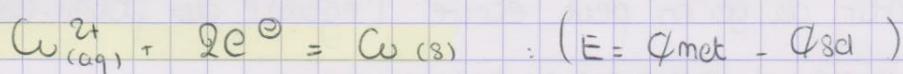


## Thermodynamique Electrochimie Q (Piomandre p39)

\* En electrochimie on a aussi a faire a des equilibres (electrochimie Q)



\* La grande difference est que dans le cas electrochimique on a un transfert d'electrons, et donc un travail electrique

$$\delta W_e = P_{\text{elt}} = e \cdot i \cdot dt$$

$$\text{Or } i dt = dq = z \cdot \mathcal{F} dS \quad (\text{Loi Faraday})$$

$$\Rightarrow \delta W' = - n \mathcal{F} e dS \quad (\text{"-" car fourni par systeme})$$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi } dG &= - SdT + Vdp + \delta W' \\ &= - SdT + Vdp - n \mathcal{F} e dS \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta_r G = - n \mathcal{F} e}$$

\* Pour traduire cela on peut introduire le potentiel electrochimie Q

$$\underline{\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \varphi_i} \quad \varphi_i: \text{potentiel interne}$$

• Phys. Q<sup>±</sup> c'est le travail a fournir par amener l'espece dans une phase a T et  $\varphi$  fixe

\* Ainsi a l'equilibre on a:

$$\Delta_r \tilde{G} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \underline{\Delta_r G = - \sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} \varphi_i}$$

⚠ Si toutes les espèces sont dans la même phase, par électroneutralité les parties électrostat. se compensent

\* À partir de ça on peut écrire l'équation des potentiels aux interfaces et redémontrer Nernst:

$$e = \varphi_g - \varphi_d = (\varphi_g - \varphi_{sd1}) + (\varphi_{sd1} - \varphi_{sd2}) + (\varphi_{sd2} - \varphi_d) \\ = E_s \text{ potentiel jonction souvent négligeable}$$

\* Sinon on peut le démontrer:

$$\Delta_r G = -n \mathcal{F} (E_2 - E_1) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left( \frac{a(\text{Red}_1) a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Ox}_1) a(\text{Red}_2)} \right)$$

$$\Rightarrow n \mathcal{F} (E_2 - E_1) = n \mathcal{F} (E_2^\circ - E_1^\circ) + RT \ln \left( \frac{a(\text{Red}_1) a(\text{Ox}_2)}{a(\text{Ox}_1) a(\text{Red}_2)} \right)$$

• On prend une référence par  $E_1$

↳ESH: ( $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ ,  $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $E^\circ = 0 \text{ V}$ )

Nernst:  $E = E^\circ + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right)$  (Exemple!)

\* Cette équation nous permet d'obtenir le potentiel à l'équilibre pour un couple, relativement au couple  $H^+/H_2$  standard.

\* On peut aussi déterminer la constante thermodynamique d'éq.

$$K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{+ \frac{n \mathcal{F}}{RT} (E_2^\circ - E_1^\circ)} \approx 10^{\frac{n}{0.059} (E_2^\circ - E_1^\circ)}$$

⚠ La complexation peut avoir un effet sur les potentiels standards

↳ cf "Diagrammes E-pH - E-pL"