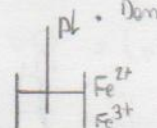


I / Θ électrochimique.

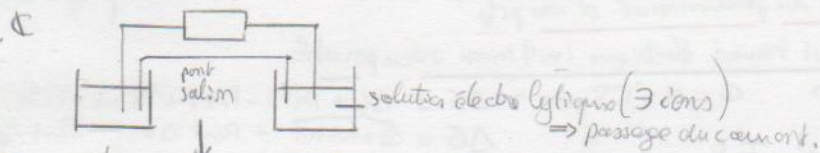
1 \rightarrow Définition : Θ est l'association de deux demi-piles reliées p/ jonction Θ

Ex. p 2



Demi-pile : constituée d'un couple oxydant-réducteur conjugués et électrode = conducteur métallique (peut être couple) ou Θ

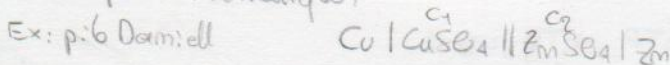
électrode Pt \leftarrow assure le passage du courant.



PSa 2 Θ :

- évite mélange des 2 solutions
- minimise/améliore la ddp entre les 2 solutions.

Θ Description schématique :

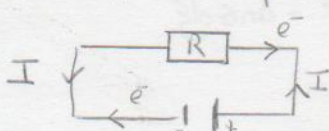


2 \rightarrow Fonctionnement générateur (pile, batterie en décharge)

Réaction χ spontanée ($\Theta \Delta$ favorable) \xrightarrow{faux} énergie récupérée sans enj Θ .

Rmq: règle \rightarrow

• ΔpH (E^0 à $pH=0$)



$\ominus \rightarrow \oplus$

pile \ominus : site de libération d' e^- : siège de l'oxydation (anode)

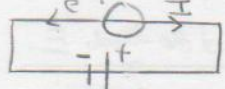
pile \oplus : siège de la réduction (cathode)

Δ Cathode/Anode $\neq \oplus/\ominus$

3 \rightarrow Fonctionnement récepteur (batteries en charge, électrolyseur)

On fournit une enj Θ ext pour réaliser une réaction χ $\Theta \Delta$ défavorable.

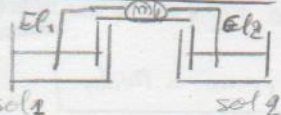
(χ) La source ext impose le sens de e^-



pile \ominus consomme e^- = réduction = cathode

- \oplus produit e^- = oxydation = anode

4 \rightarrow Tension à v.c/b / ferm. et potentiel d'électrode



Mesure de la TAV en circuit ouvert (débite ϕ)

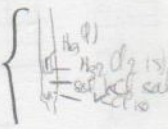
$$e = E_{d1} - E_{d2} = E_{d1} - E_{sol1} + E_{sol1} - E_{sol2} + E_{sol2} - E_{d2}$$

$e = E_1 - E_2 \rightarrow$ relation de Nernst

pot. d'électrode E_1 NO p/pontsalin $-E_2$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{a(\text{côté ox})}{a(\text{côté red})} \right) \quad \text{où } F = \text{charge d'un mole d'e} = 36500 \text{ C}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{m} \ln \left(\frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})} \right)$$

5) → Rappel: ECS - ESH
 ESH p/commode $E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ VT
 = électrode théorique
 ECS E constant (à remonter) 

II / Approche EA du fonctionnement d'une pile

1) → réversibilité et travail électrique $|W|$ max récupérable

Condit° $\Delta_{\text{côté T/P}}$ $G = H - TS \rightarrow \Delta G = \Delta U + P_2V_2 - P_1V_1 + T_2S_2 - T_1S_1$
 $\Delta G = \underbrace{Q}_{\text{travail}} + \underbrace{W}_{\text{travail}} + P_{\text{ext}} \Delta V - T_{\text{ext}} \Delta S$
 $\Rightarrow \Delta G = \underbrace{W'}_{< 0} - \underbrace{T_e S_{\text{créé}}}_{> 0} \Rightarrow |AG| = |W'| + T_e S_c$
 $\Rightarrow |W'| \leq |AG| \quad (\text{max s: } S_c = 0)$

2) → l'entropie S et $\Delta S G$.

Hypothèses: réversibilité, cseTP, à TP, ≈ 0
 $\text{Ox}_1 + m e^- \rightarrow \text{Red}_1$
 $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + m e^-$

$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \xrightarrow{(m e^-)}$ $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1$ spontané
 Expression de dG : de 2 manières
 $dG = \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial \xi} d\xi$
 $dG = v dP - S dT + \Delta_r G d\xi$
 et $dG = d(U + PV - TS)$
 $dG = \underbrace{dU + PdV + v dP - SdT - TdS}_{S \delta Q + \delta W + \delta W'}$

de plus $\delta W' = -e \cdot dt$ et $dq = i dt = \text{charge qui circule}$
 $dq = d\xi \cdot m \cdot F$ donc $\delta W' = -em F d\xi$

On identifie alors $-em F d\xi - \Delta_r G d\xi$ dans des conducteurs réversibles
 $\Rightarrow \Delta_r G = -m F e \Leftrightarrow \mathcal{A} = m F e$

3) → Dem: pile enthalpie libre formelle $\Delta_r G$ et potentiel d'électrode E .

$\Delta_r G = -m F e = -m F E_1 - (-m F E_2)$
 $\Delta_r G = \text{enthalpie libre formelle associée à } P_2$ (dans le sens réduct)
 $\Delta_r G = \Delta_r G_1 - \Delta_r G_2$
 Grandeur standard associée $\Delta_r G_1^{\circ} = -m F E_1^{\circ}$ où $\text{Ox}_1 + m e^- = \text{Red}_1$

4) → Grandeur EA d'une pile $\Delta_r G^{\circ} = -m F e^{\circ}$ et $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$
 $\Rightarrow \frac{\partial \Delta_r G^{\circ}}{\partial T} = -m F \frac{de^{\circ}}{\partial T} = -\Delta_r S^{\circ} \Rightarrow \Delta_r S^{\circ} = m F \frac{de^{\circ}}{\partial T}$