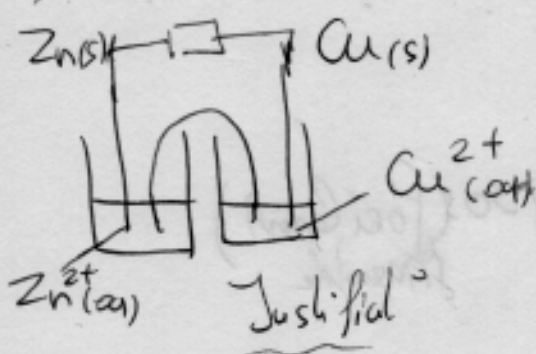


Thermo électrochimique



A vide : $\bar{E}_E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{ox}{red} \right)$

$\bar{E} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{ox_{red}}{red_{ox}} \right)$

$$\Delta_r G d\xi = \delta W_{elec} - T \delta S_c$$

$$\Delta_r G d\xi - \delta W_{elec} \leq 0$$

on s'intéresse au cas stationnaire → réversible

$$\delta W_{elec} = e dq$$

$$= -n F d\xi$$

$$E_{Cu} = 0,34 V$$

$$E_{Zn} = -0,96 V$$

Réversible : $\Delta_r G = -n F E$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E^0 = 1,10 V$$

$$E_o - E_G = E_o^0 - E_G^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{ox}{red} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{ox_G}{red_G} \right)$$

A vide on a l'eq avec Nernst.

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{P, n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, T, n_i}$$

$$= - \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_i}$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{P, n_i} = - S_{rmi}} \quad \leftarrow \begin{matrix} \text{pos} \{ \text{pos}(\text{grand}) \\ \text{massuole} \} \end{matrix}$$

Les d'un gaz parfait $V_{rmi} = \frac{RT}{P_i}$

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \frac{RT}{x_i P}$$

$$\mu_i(T, P, \text{Comp}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$$

$$\boxed{\mu_i(T, P, \text{Comp}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)}$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ} \right)$$

$$\boxed{K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}}$$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\begin{cases} dU = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH = dU + d(pv) = Tds + vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG = dH - d(Ts) = -SdT + vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{cases}$$

Second
 → Critère d'évolution pour une réaction chimique à T, P.

Second principe: $dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{créée}$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$$

$$\Delta_r G \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \hookrightarrow dG = -SdT + vdp + \Delta_r G d\xi$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + d(pv) - d(Ts) \\ &= \delta W + \delta Q + d(pv) - d(Ts) \end{aligned}$$

$$dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = \delta W + \delta Q + p dv - T dS$$

$$\delta W = -p dv$$

$$\delta Q = T dS - T \delta S_c$$

$$\hookrightarrow \Delta_r G d\xi = -T \delta S_c$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r G d\xi \leq 0}$$

critère
d'évolution
des réactions

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

Potentiel chimique

~~Cas d'un gaz~~

On peut accéder à des dérivées du potentiel chimique.

$$GH: \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right|_{P, S} = - \frac{H}{T^2}$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right|_{P, S} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H}{T} - S \right) \right|_{P, S} \quad dG = -SdT$$

$$= - \frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, S}$$

$$= - \frac{H}{T^2} + \frac{S}{T} - \frac{S}{T}$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right|_{P, S} = - \frac{H}{T^2}} \quad GH$$

$$\boxed{\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_j}} \quad \text{par définition}$$

$$\mu_i = \mu_i(T, P, \frac{comp}{P_i})$$

$$\boxed{G = \sum_i n_i \mu_i}$$

pas mesurable (défini à une constante près), on accède à ses dérivées:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j} = \left. \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, n_j} \right) \right|_{P, T, n_j}$$

$$= \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_j}$$
$$\boxed{\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j} = V_{m, i}}$$

Il peut y avoir des effets anodiques importants
 $\bar{i} \Leftrightarrow$ vitesse de réaction

$\downarrow \bar{i}$: sens positif Conventionnel -

Cathode : $Ox + ne^- = Red$, réduction

anode : $Red = Ox + ne^-$, oxydation

$\bar{i} > 0$ à l'anode
 $\bar{i} < 0$ à la cathode

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\bar{v}_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\pm nF} \frac{dQ}{dt}$$

$$\bar{i} = \pm nFv \quad \begin{cases} \bar{i}_a = nFv_a \\ \bar{i}_c = -nFv_c \end{cases}$$

l'intensité renseigne directement sur le cinétique de la réaction

Courbe $\bar{i} - E$

Systemes rapides : transfert de charge non limitant
 On peut encore appliquer Nernst au voisinage de l'électrode

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[Ox]_{elec}}{[Red]_{elec}} \right)$$

Courant limite de diffusion

$$J_D = -D \frac{\partial [Red]}{\partial x} \bigg|_0$$

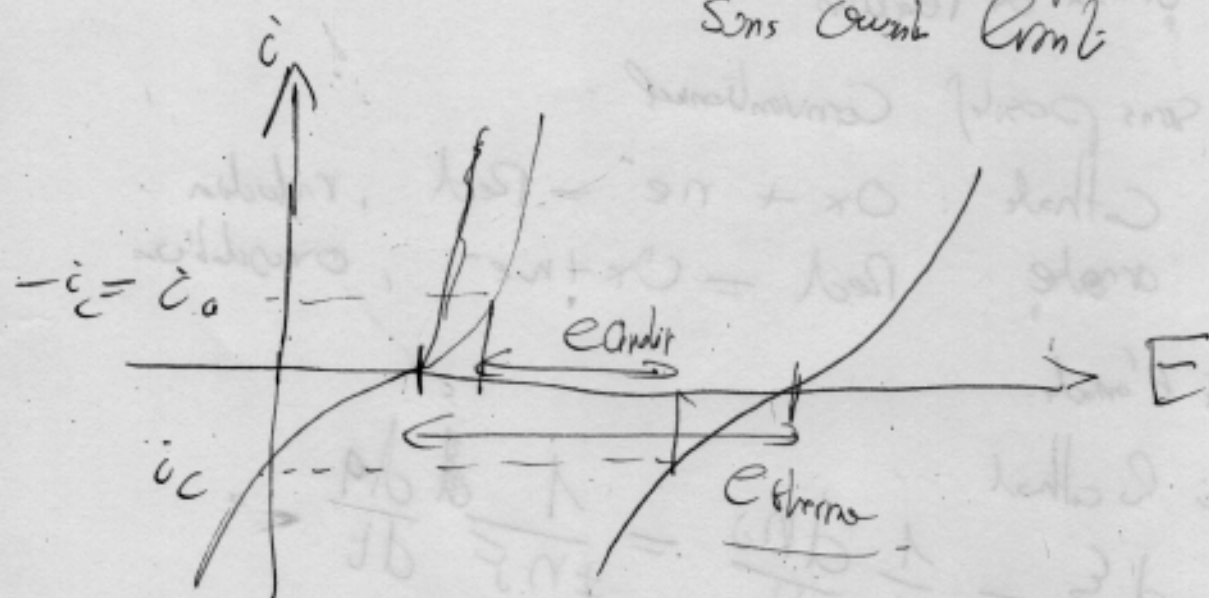
$$J_D^{red} = \frac{D}{\delta} ([Red]_{\infty} - [Red]_{elec})$$

Courant limite de réduction

$$\bar{i}_a = \frac{SD_{ox}}{\delta} [Ox]_{\infty}$$

$$\bar{i}_c = - \frac{SD_{ox}}{\delta} [Ox]_{\infty}$$

On fabrique des piles \Rightarrow Système réversible
Sans courants extrêmes



$$e_{\text{cinétique}} = e_{\text{thermo}} + \eta_c(i) + \eta_a(i)$$

$$e = e_{\text{thermo}} + \eta_c(i) + \eta_a(i) - r i$$

avec en recharge:

