Spé PC*: Chimie
Programme du 10-03 au 15-03 c.-à-d. semaine n°28 du colloscope

Cours et exercices :

PC Thermodynamique de l'oxydoréduction paragraphe 1.5. page 17
Étude thermodynamique d'une pile : irréversibilité, travail électrique, rendement
Démonstration de la relation entre l'enthalpie libre standard de réaction et la fem standard de la pile associée
Grandeurs thermodynamiques standard d'une réaction d'oxydo-réduction

PC Cinétique de l'oxydoréduction paragraphe 1.5. page 17-18-19
Lien vitesse-intensité - montage à 3 électrodes
Couples rapides, couples lents, surpotentiel, surpotentiel seuil (ou surtension...)
Transfert de charge - transfert de matière et courant limite de diffusion
Utilisation des courbes i-E pour des réactions spontanées et des piles
Utilisation des courbes i-E pour des réactions forcées et des électrosynthèses (loi de Faraday)

Questions de cours à préparer

1. Piles et accumulateurs en décharge : fem thermodynamique, fem cinétique, ddp lorsque la pile débite un courant notable
2. Électrolyse : tension minimale à imposer, tension à imposer pour un courant notable
3. Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique (capacité numérique de pcsi inclus)

Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

1.5. Thermodynamique et cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

L'importance des systèmes électrochimiques se manifeste dans la diversité de leurs applications : accumulateurs et procédés d'électrosynthèse mettent en jeu la conversion d'énergie électrique en énergie chimique, des capteurs électrochimiques sont utilisés dans l'analyse de l'eau, de l'air ou d'effluents, la protection contre la corrosion est un enjeu sociétal important, etc.

L'étude thermodynamique et cinétique des réactions d'oxydo-réduction développée dans cette partie se fonde sur les acquis de cinétique chimique et sur l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles débutée en première année, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année.

L'approche de l'électrochimie proposée ici privilégie les raisonnements qualitatifs et les aspects expérimentaux, plutôt que les développements théoriques et mathématisés. Les courbes courantpotentiel, dont le tracé est proposé en capacité expérimentale, sont un outil essentiel dans la compréhension et la modélisation des systèmes électrochimiques. L'étude d'une électrolyse complète les capacités expérimentales sur les piles développées en première année. L'écart entre le potentiel d'une électrode et son potentiel d'équilibre est appelé surpotentiel plutôt que surtension pour des raisons pédagogiques, en cohérence avec le vocabulaire anglo-saxon correspondant.

Notions et contenus	**Capacités exigibles**
Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction. Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard.
Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction	
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : - surpotentiel, - systèmes rapides et systèmes lents, - nature de l'électrode, - courant limite de diffusion, - vagues successives, - domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Relier, qualitativement ou quantitativement, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données fournies. Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.
Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données fournies. Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Tracer et utiliser des courbes courant-potentiel. Reconnaître une transformation spontanée et étudier qualitativement sa vitesse à partir de courbes courant-potentiel données. Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile.

Transformations forcées : électrolyse, recharge d'un accumulateur.	Mettre en oeuvre une électrolyse. Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier la nécessité : - de purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse, - de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif siège d'une électrolyse.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Identifier piles, électrolyseurs et accumulateurs comme des dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique.