

## Thermodynamique des transformations redox

+

## Cinétique des réactions électrochimiques - Courbes intensité - potentiel

### Rappels 1<sup>ère</sup> année et programme de deuxième année

• Pile électrochimique :  $\frac{1}{2}$  pile , polarité , fem , capacité

Approche thermodynamique du fonctionnement : travail électrique fourni , relation  $\Delta rG = - nFE$

• Potentiel redox : définition (ddp interfaciale) , relation de Nernst , influence du pH , de la complexation , de la précipitation sur le pouvoir oxydant et réducteur .

Savoir utiliser «  $\Delta rG$  » = - n F E pour une demi réaction électronique

### Programme PC 2<sup>ème</sup> année

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction</b>	
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

### Programme PC 2<sup>ème</sup> année

<b>Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction</b>	
<b>Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire :</b> - <b>surpotentiel</b> , - 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.
<b>Utilisation des courbes courant-potentiel</b> Transformations spontanées : - notion de potentiel mixte, - fonctionnement d'une pile électrochimique	<b>Tracer et utiliser des courbes courant potentiel.</b> 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	<p><b>Mettre en oeuvre une électrolyse.</b></p> <p>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.</p> <p>Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier la nécessité :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- de purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse,</li> <li>- de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue.</li> </ul> <p>Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.</p> <p>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.</p>
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.