

Thermodynamique et cinétique des transformations modélisées par une réaction d'oxydo-réduction

Programme de la semaine dernière + cinétique électrochimique

Totalité du programme de 1^{ère} année

- Oxydants et réducteurs , do
- Réaction redox en solution aqueuse / titrages redox
- Piles électrochimiques : polarité , réaction de fonctionnement , tension à vide , capacité
- Diagrammes E-pH

Programme PC 2^{ème} année :

Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

- Relation entre ΔrG et e , entre ΔrG et les potentiels redox
- Travail électrique maximal fourni , énergie électrique , puissance
- Détermination des grandeurs de réaction de la réaction de fonctionnement
- Notions d'accumulateur et de batterie , énergie et puissance massiques
- Potentiel d'électrode et potentiel redox d'un couple (ddp interfaciale)
- Electrodes de référence , électrodes de 1^{ère}, 2^{ème} , 3^{ème} espèce

Cinétique des réactions électrochimiques (uniquement des questions de cours)

- Phénomènes de transport
- Expression de la vitesse en fonction de i Programme : Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.
- Tracé des courbes de polarisation : le montage à 3 électrodes
- Analyse , exploitation des courbes $i(E)$
- Electrolyse : montage , tension minimale à imposer
- Prévisions de réaction

Programme PC 1^{ère} année

5.2. Réactions d'oxydo-réduction

L'analyse de transformations mettant en jeu des oxydants et réducteurs usuels et des piles permettent d'aborder les différents concepts associés aux phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse. La relation de Nernst (admise en première année) ainsi que la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard permettent de prévoir l'évolution des systèmes et le caractère favorise des transformations.

Afin de pouvoir étudier l'influence du milieu sur les espèces oxydantes ou réductrices présentes, les acquis sur les réactions acido-basiques et de précipitation en solution aqueuse sont réinvestis.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH sont présentes puis superposes pour prévoir ou interpréter thermodynamiquement des transformations chimiques, la confrontation avec la réalité amenant à aborder éventuellement des blocages cinétiques en lien avec l'évolution temporelle des systèmes étudiée au premier semestre.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydoréduction Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.	Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple

Pile, tension a vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, formule de Nernst, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile a partir d'une mesure de tension a vide ou a partir des potentiels d'électrode. Déterminer la capacite électrique d'une pile. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement
Diagrammes de prédominance ou d'existence. Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médimutation.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorise ou défavorise d'une réaction d'oxydo-reduction à partir des potentiels standard des couples. Mettre en oeuvre une réaction d'oxydo réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse
Diagramme potentiel-pH Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH. Diagramme potentiel-pH de l'eau.	Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni a des espèces chimiques données. Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une éventuelle dismutation ou médimutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. Mettre en oeuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

PC 2^{ème} année

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.
Utilisation des courbes courant-potentiel Transformations spontanées : - notion de potentiel mixte, - fonctionnement d'une pile électrochimique	Tracer et utiliser des courbes courant potentiel. Reconnaitre 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.