

PC\* 2023/2024

Chimie  
Programme de colle n°15

Semaine du 15 au 20 janvier

*Cours :*

**EC1 – Thermodynamique des réactions redox**

Cellule électrochimique, différents types d'électrodes. ECS et ESH.

Pile : travail maximum récupérable et enthalpie libre ; lien entre charge et avancement ; capacité d'une pile ; force électromotrice et enthalpie libre de réaction ; fem standard, coefficient de température et entropie de réaction.

Potentiel d'électrode lien entre potentiel électrique et potentiel chimique : justification de la formule de Nernst.

Pseudo enthalpie libre d'une demi-équation redox. Extension de la loi de Hess aux combinaisons de demi-équations redox.

Notion de potentiel standard apparent.

Réactions redox en solution : équilibre et égalité des potentiels ; détermination du sens d'évolution d'un système hors-équilibre.

**EC2 – Cinétique des réactions redox**

Condition thermodynamique d'électrolyse et insuffisance de la thermodynamique dans la prévision des réactions aux électrodes.

Vitesse surfacique, densité de courant.

Tracé de caractéristiques courant-potentiel : montage à trois électrodes ; convention de signe pour l'intensité.

Intensités de réduction et d'oxydation : positions relatives et conséquence sur la caractéristique totale (additivité des courants). Systèmes rapides et lents, lien avec les barrières d'activation. Surpotentiels limites à courant nulle (ou surpotentiel seuil), surpotentiel à courant quelconque. Palier de blocage cinétique à  $i = 0$ .

Limitation de l'intensité par l'apport de matière : courant limite de diffusion (expression grâce à la loi de Fick, démonstration) ; palier de diffusion. Cas d'absence de palier : espèce active incluse dans l'électrode. Facteurs influençant la hauteur du palier.

Vagues d'oxydations successives ; hauteurs relatives des vagues.

Passivation d'une électrode.

Domaine d'inertie du solvant.

*Exercices :*

EC1

Oxydoréduction PCSI