

PC* 2023/2024

Chimie
Programme de colle n°16

Semaine du 22 au 27 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, 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) ; 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.

Point de fonctionnement d'une pile (lien entre courant anodique et cathodique) ; résistance interne.

Potentiel mixte

Point de fonctionnement d'un électrolyseur, rendement faradique

Application à l'électrosynthèse et l'électroraffinage

Recharge des accumulateurs

Exercices :

EC1-2

Oxydoréduction PCSI