
LC 8

TRANSFERT D'ÉLECTRONS EN CHIMIE

(oxydo-réduction, électrochimie analytique, conversions énergie électrique-énergie chimique)

Sujets possibles :

CONVERSIONS ÉNERGIE ÉLECTRIQUE/ÉNERGIE CHIMIQUE

E.I. Rendement faradique

I - Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : piles

- 1) Présentation générale
- 2) Piles en circuit ouvert (*introduire la tension à vide*)
- 3) Piles en fonctionnement (*introduire le rendement thermodynamique*)

II - Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : électrolyseurs

- 1) Présentation générale
- 2) Tension et courant d'électrolyse
- 3) Loi de Faraday et rendement faradique d'électrolyse

Pour les deux cas, il est intéressant d'illustrer les propos avec des exemples historiques ou industriels (pile Volta, pile Daniell, électrolyse de l'eau pour la production de dihydrogène, etc...)

PHÉNOMÈNES DE CORROSION

E.I. Corrosion humide

I - Description du phénomène

- 1) Corrosion uniforme
- 2) Corrosion différentielle
 - a) Contact galvanique
 - b) Aération différentielle

II - Protections contre la corrosion

- 1) Méthodes passives
- 2) Méthodes actives

Pour la corrosion sèche, se référer aux HPrépa (cf. diagrammes d'Ellingham)

ÉLECTROCHIMIE ANALYTIQUE

E.I. Applications des courbes intensité-potentiel

I - Titrages potentiométriques

- 1) Position du problème
- 2) Titration à courant nul
- 3) Titration à courant imposé

II - Titrages ampérométriques

- 1) À potentiel imposé
- 2) À différence de potentiel imposée

THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDO-RÉDUCTION (L1)

E.I. Équation de Nernst

Introduction : parler de l'arbre de Saturne (pour lequel on observe une réaction spontanée, pourquoi ?)

I - Formalisme de l'oxydo-réduction

- 1) Oxydants et réducteurs
- 2) Degré d'oxydation
- 3) De la demi-équation à la réaction d'oxydo-réduction

II - Prédiction de la réactivité des espèces

- 1) Potentiel standard

- 2) Domaines de stabilité des espèces redox
 - (a) Relation de Nernst (*on définit ainsi le potentiel d'oxydoréduction*)
 - (b) Domaines de prédominance (ou d'existence)
(*s'ils sont disjoints, on observe une réaction spontanée*)

THERMODYNAMIQUE ÉLECTROCHIMIQUE (L2)

I - L'équilibre électrochimique

- 1) Critère d'équilibre électrochimique
- 2) Travail maximal récupérable

II - De l'équilibre électrochimique à la relation de Nernst

- 1) Démonstration
- 2) Enthalpies libres de réaction et constante d'équilibre

CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE (L2)

Problématique : peut-on mesurer la vitesse des réactions électrochimiques ?

I - La vitesse de réaction : une question d'intensité

- 1) Un système complexe

(schéma de l'interface électrode/électrolyte, avec limitations par le transfert de charge ou de matière. On insistera sur le fait que cette interface est complexe, et que les transferts électroniques sont donc rarement instantanés !)

- 2) Vitesse des réactions d'oxydoréduction (*notion de vitesse surfacique*)
- 3) Lien avec l'intensité du courant

II - Courbes intensité-potentiel

- 1) Définition
- 2) Tracé des courbes i-E (*montage à 3 électrodes*)
- 3) Allures (*systèmes lents et rapides, surpotentiel cathodique et anodique, palier de diffusion*)

Notes en lien avec les leçons de ce thème :

Pour les leçons à caractère applicatif, essayer de trouver un exemple (au mieux "fil rouge").

Prendre le temps de tracer les courbes i-E, ce sont les mécanismes réactionnels de l'électrochimie !

Prendre des exemples chiffrés pour les piles et accumulateurs (e.g. pile Daniell).

Dans la très grande majorité des cas, un niveau classe prépa est suffisant. Il faut néanmoins veiller à sortir au maximum du carcan très théorique des bouquins associés.