

Programme officiel PSI

Oxydoréduction

Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie

Les aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions d'oxydo-réduction sont appliqués notamment à la corrosion d'une part et aux dispositifs électrochimiques que sont les piles et les accumulateurs d'autre part. L'illustration des notions gagne à s'appuyer sur des applications concrètes comme par exemple la mise en œuvre de capteurs électrochimiques dans l'analyse de l'eau, de l'air ou d'effluents. L'approche de l'électrochimie proposée ici privilégie les raisonnements qualitatifs et les aspects expérimentaux, plutôt que les développements théoriques et formels.

La partie « **étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction** » se fonde sur les acquis de première année relatifs à l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année pour relier les grandeurs thermodynamiques aux potentiels.

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1 Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre l'enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir des données thermodynamiques.

La partie « **étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel** » se fonde sur les acquis de cinétique chimique de première année et les prolongent par le tracé et l'exploitation de courbes courant-potentiel.

Les courbes courant-potentiel, dont le tracé est proposé en activité expérimentale, sont un outil essentiel dans la compréhension et la modélisation des systèmes électrochimiques.

L'écart entre le potentiel d'une électrode et son potentiel d'équilibre est appelé surpotentiel plutôt que surtension pour des raisons pédagogiques, en cohérence avec le vocabulaire anglo-saxon correspondant.

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.2 Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : — surpotentiel; — systèmes rapides et systèmes lents; — nature de l'électrode; — courant de diffusion limite; — vagues successives; — domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Identifier des paliers de diffusion limite sur des relevés expérimentaux. Relier, à l'aide de la loi de Fick, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels. Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.

La partie « **stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques** » s'appuie sur les courbes courant-potentiel pour étudier le fonctionnement des piles et leur recharge, ainsi que les électrolyseurs. Ces courbes permettent en effet de déterminer différentes caractéristiques : réactions aux électrodes, tension à vide, tension à imposer pour une recharge, etc.

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.3 Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques	
Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement. Déterminer la capacité électrique d'une pile.
Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.
Conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

La lutte contre la corrosion est un enjeu économique actuel et la compréhension des phénomènes de corrosion et des facteurs influençant cette corrosion est essentielle pour effectuer des choix de méthodes de protection. La partie « **corrosion humide ou électrochimique** » exploite les courbes courant-potentiel pour interpréter les phénomènes de corrosion, de protection et de passivation. On se limite à la corrosion uniforme et à la corrosion galvanique de deux métaux en contact. Les tracés de diagrammes de Tafel ou d'Evans sont hors-programme.

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.4 Corrosion humide ou électrochimique	
Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion d'un système de deux métaux en contact.	Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Déterminer une vitesse de corrosion. Citer des facteurs favorisant la corrosion.
Protection contre la corrosion : — revêtement; — anode sacrificielle; — protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : — la qualité de la protection par un revêtement métallique; — le fonctionnement d'une anode sacrificielle.
Passivation.	Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel. Mettre en évidence le phénomène de corrosion et les facteurs l'influençant.