

# ELECTROCHIMIE

## EC1 : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS REDOX

### 1. Etude thermodynamique du fonctionnement d'une pile

- 1.1. Constitution d'une pile. Tension à vide (ou fém)  $e$  et potentiels de Nernst.
- 1.2. Pile en évolution réversible :  $\delta W_{\text{élec,rév}}^{\text{ext}} = -e \, dq$ .
- 1.3. Relation entre travail élémentaire et enthalpie libre :  $dG = -e \, dq$ .

### 2. Enthalpie libre de réaction et fém

- 2.1. Relation entre l'enthalpie libre de réaction et la fém :  $\Delta_r G = -n\mathcal{F}e$ .
- 2.2. Condition d'équilibre chimique : pile usée.
- 2.3. Fém standard et enthalpie libre standard de réaction :  $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ$ .
- 2.4. Comportement en température de  $e^\circ(T)$ .
- 2.5. Constante d'équilibre et potentiels standard. Règle du  $\gamma$ .

### 3. Enthalpie libre de demi-équation rédox

- 3.1. Définition
- 3.2. La loi de Nernst
- 3.3. Détermination d'un potentiel standard par combinaison linéaire de demi-équations rédox

### COMPETENCES :

- 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 de données thermodynamiques.

## EC 2 : COURBES COURANT-POTENTIEL

### (APPROCHE QUALITATIVE DE LA CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE)

#### 1. Caractérisation expérimentale de la cinétique d'une réaction électrochimique

- 1.1. Relevé expérimental d'une courbe courant-potentiel : montage et allure de la courbe.
- 1.2. Electrode à l'équilibre électrochimique (courant nul et potentiel de Nernst)
- 1.3. Electrode hors-équilibre (courant non nul et surpotentiel). Lien entre courant et vitesse de réaction électrochimique.

## 2. Facteurs cinétiques et allure des courbes courant-potentiel

- 2.1. *Cas où l'échange électronique est cinétiquement limitant : systèmes rapides et lents.*
- 2.2. *Cas où une seule espèce du couple redox est présente*
- 2.3. *Exemple important : les couples de l'eau-solvant. Influence de la nature de l'électrode.*
- 2.4. *Cas où la diffusion est cinétiquement limitante : paliers de diffusion à fort courant.*
- 2.5. *Les barrières du solvant : domaine d'électroactivité dans l'eau-solvant. Vagues successives.*

### COMPETENCES :

- Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer et 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 qualitative des 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.**

## EC 3 : CORROSION HUMIDE OU ELECTROCHIMIQUE

### 1. Corrosion uniforme

- 1.1. *Corrosion uniforme en milieu acide ou neutre oxygéné. Potentiel et courant de corrosion.*
  - Corrosion uniforme en milieu acide ou neutre oxygéné
  - Potentiel et courant de corrosion
  - Vitesse de corrosion
- 1.2. *Etude thermodynamique : diagrammes E-pH de corrosion.*
  - Domaines de corrosion, passivité, immunité
  - Exemples du fer et du zinc
- 1.3. *Etude cinétique : exploitation des courbes courant-potentiel.*
  - Potentiel et courant de corrosion
  - Exemples du fer et du zinc
- 1.4. *Passivation*
- 1.5. *Facteurs aggravants de la corrosion uniforme*
  - Aération

### 2. Corrosion différentielle

- 2.1. *Hétérogénéité du support : contact de deux métaux différents.*
- 2.2. *Hétérogénéité du milieu*
  - Inhomogénéité d'aération

### 3. Protection contre la corrosion

- 3.1. *Protection par passivation : cas du zinc.*
- 3.2. *Protection par un revêtement métallique*

- Utilisation d'un métal moins électropositif (exemple du zingage du fer)
  - Utilisation d'un métal plus électropositif (exemple du chromage et de l'étamage du fer)
- 3.3. *Protection par anode sacrificielle*
- 3.4. *Protection électrochimique par courant ou potentiel imposé*

### COMPETENCES :

- Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel.
- Déterminer une vitesse de corrosion.
- Interpréter le phénomène de corrosion uniforme en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.
- Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel.
- Citer des facteurs favorisant la corrosion.
- Interpréter le phénomène de corrosion d'un système de deux métaux différents en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.
- 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.
- **Mettre en évidence le phénomène de corrosion et les facteurs l'influençant.**

## EC 4 : STOCKAGE ET CONVERSION D'ENERGIE DANS DES DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES

### 1. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : piles.

#### 1.1. *Pile en décharge*

- Tension en décharge
- Chute ohmique et résistance interne de la pile
- Courbe de décharge et capacité

#### 1.2. *Aspect thermodynamique*

- Travail électrique maximum récupérable à  $(T, p)$  fixées :  $|W_{\text{elec}}|_{\text{max}} = -\Delta G$ .
- Tension à vide (fém) : tension « thermodynamique » donnée par  $\Delta_r G = -nF\varepsilon$ .

#### 1.3. *Aspect cinétique*

- Courbes courant-potentiel : caractère spontané de la transformation et tension à vide.
- Courbes courant-potentiel : visualisation de la tension en décharge.
- Des courbes courant-potentiel à la caractéristique courant-tension de la pile.
- Conditions sur les deux couples redox mis en jeu pour obtenir une pile performante.

### 2. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : électrolyseurs et accumulateurs.

#### 2.1. *Electrolyseurs*

- Constitution et fonctionnement : caractère forcé de la transformation, tension de seuil.
- Courbes courant-potentiel : visualisation de la tension de seuil.
- Aspect thermodynamique : relation entre tension de seuil enthalpie libre de réaction.

- Exemple d'application : production du zinc par électrolyse. Dépôt électrolytique ; rendement faradique.

## 2.2. *Accumulateurs*

- Principe de l'accumulateur : transformation renversible (recharge-décharge).
- Courbes courant-potentiel : conditions sur les couples redox mis en jeu pour obtenir la recharge.
- Exemple : accumulateur au plomb.

### **COMPETENCES :**

- Déterminer la capacité d'une pile en Ah.
- Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- Relier la tension à vide et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement.
- 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 du dispositif électrochimique.
- Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.
- 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.
- Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur.
- **Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.**