

Compétences à acquérir pour le cours d'électrochimie des solutions

Chapitre I : Bases de l'électrochimie

- Savoir définir un oxydant et un réducteur
- Savoir utiliser les nombres d'oxydation pour identifier le nombre d'électron(s) échangé(s) dans une réaction rédox
- Savoir établir l'intensité du pouvoir oxydant et du pouvoir réducteur d'une espèce chimique à l'aide de la valeur du potentiel standard de son couple rédox
- Savoir comment on obtient un cation, radical cation, anion et radical anion en fonction du type d'orbitales sièges du transfert électronique
- Savoir schématiser et positionner d'un point de vue énergétique les bandes d'énergie associées à un isolant, semiconducteur, conducteur et conducteur métallique
- Savoir tracer la courbe $I = f(E)$ d'une électrode idéalement polarisable et idéalement non-polarisable, connaître les applications de chacune d'elles ainsi que leur principale différence
- Savoir comment minimaliser la résistance d'une solution électrochimique
- Connaître la définition d'une anode et d'une cathode
- Connaître la définition d'une cellule galvanique et d'une cellule d'électrolyse
- Savoir dessiner une cellule électrochimique et savoir nommer les différents organes de cette cellule
- Savoir schématiser l'interface électrode/solution
- Savoir définir l'équilibre électrochimique, une oxydation et une réduction à l'aides des orbitales moléculaires ou atomiques d'une espèce redox et les bandes d'énergie d'une électrode métallique

Chapitre II : Interface électrode/solution

- Savoir définir et distinguer un processus faradique d'un processus non faradique
- Connaître l'origine des processus électrochimiques non faradique
- Savoir définir le PIH et le PEH
- Connaître l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche compacte et de la couche diffuse
- Connaître la distance maximale électrode/espèce électro-active à laquelle peut s'effectuer un transfert d'électron(s)
- Savoir dessiner le profil du potentiel de Galvani à l'interface électrode/solution en fonction de la distance à l'électrode
- Savoir dessiner le circuit électrique équivalent à l'interface électrode/solution et connaître la définition de chacun des composants de ce circuit
- Savoir dessiner le graphe $Z_{im} = f(Z_{réel})$ pour ce circuit et savoir positionner R_{tc} et R_s
- Savoir distinguer la surface géométrique S de la surface active A d'une électrode
- Connaître la relation qui lie le courant à la densité de courant
- Savoir exprimer la vitesse de transfert électronique en fonction du courant et de la densité de courant
- Connaître la loi de Faraday et savoir la manipuler
- Savoir exprimer le potentiel électrochimique d'une espèce en solution
- Savoir refaire les exercices liés à ce chapitre

Chapitre III : Thermodynamique du transfert d'électron

- Savoir écrire l'équation de Nernst en activité pour une réaction rédox quelconque
- Savoir exprimer le potentiel formel d'une espèce redox et savoir écrire l'équation de Nernst en fonction du potentiel formel
- Savoir établir l'équation de Nernst pour un transfert d'électron(s) couplé à un transfert de proton(s) et savoir définir et calculer le potentiel standard apparent
- Connaître le principe de fonctionnement d'une électrode de référence
- Savoir ce qu'est le potentiel de jonction liquide
- Savoir refaire les exercices liés à ce chapitre

Chapitre IV : Stabilité des espèces redox en solution aqueuses

- Savoir faire le bilan des espèces issues d'une substance étudiée en solution aqueuse
- Savoir calculer le nombre d'oxydation de l'élément chimique siège du transfert électronique de chaque espèce issue de la substance étudiée
- Savoir faire le bilan des réactions entre les différentes espèces considérées qui échangent : des protons, des électrons et les deux à la fois
- Savoir exprimer les équations de Nernst relatives à chacun de ces échanges
- Savoir exprimer le potentiel standard apparent relatif à chaque équation de Nernst établie
- Savoir tracer le diagramme de Pourbaix ($E_{eq} = f(\text{pH})$) de la substance étudiée
- Savoir établir le domaine de prédominance de chaque espèce issue de la substance étudiée

- Savoir superposer le diagramme de Pourbaix de l'eau à celui de la substance étudiée
- Savoir déterminer la stabilité de chaque espèce issue de la substance étudiée en fonction du pH et du potentiel appliqué à la solution
- Savoir refaire les exercices liés à ce chapitre

Chapitre V : cinétique électrochimique

- Savoir exprimer la vitesse d'oxydation et de réduction d'une espèce redox pour un transfert mono-électronique
- Savoir exprimer les constantes de vitesse des réactions d'oxydation et de réduction en fonction de la constante de vitesse standard et du coefficient de transfert de charge α pour un transfert mono-électronique
- Savoir exprimer la vitesse globale d'une réaction redox et prenant en compte l'oxydation et la réduction

-Savoir établir pour un transfert mono-électronique : $v_{tc} = k^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F(E-E_{O/R}^{0'})}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E-E_{O/R}^{0'})}{RT}} \right)$

- Savoir exprimer le courant I_{tc} d'une réaction redox et savoir établir pour un transfert mono-électronique :

$$I_{tc} = F A k^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F(E-E_{O/R}^{0'})}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E-E_{O/R}^{0'})}{RT}} \right)$$

-Savoir établir la relation de Butler-Volmer pour un transfert mono-électronique suivante : $I_{tc} = I_0 \left(\left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) e^{\frac{-(1-\alpha)F \eta}{RT}} \right)$

- Savoir exprimer courant d'échange I_0 en fonction de $F, A, k^0, C_O^\infty, C_R^\infty, \alpha$ pour un transfert mono-électronique

- Savoir établir pour un transfert mono-électronique : $I_{tc} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)F \eta}{RT}} \right)$
- Savoir dessiner l'influence de la valeur de k^0 et de α sur la courbe de polarisation d'une espèce redox en solution
- Connaître les domaines des valeurs de k^0 pour un transfert électronique réversible, quasi-réversible et irréversible
- Connaître l'équation de Butler-Volmer pour un transfert poly-électronique sans étape cinétiquement limitante
- Savoir exprimer courant d'échange I_0 en fonction de $n, F, A, k^0, C_O^\infty, C_R^\infty, \alpha$ pour un transfert poly-électronique sans étape cinétiquement limitante
- Connaître les formules de R_{tc} pour un transfert mono-électronique et pour un transfert poly-électronique sans étape cinétiquement limitante
- Savoir utiliser la relation de Tafel pour accéder aux paramètres cinétiques d'une réaction de transfert électronique
- Savoir dessiner sur le même graphe $\ln k_{tc} = f(E-E^0)$ pour une cinétique de Butler-Volmer et de Marcus
- Connaître la nature du coefficient de transfert de charge α en fonction de E pour une cinétique de Butler-Volmer et de Marcus
- Savoir refaire les exercices liés à ce chapitre

Chapitre VI : transport de matière à l'interface électrode/solution

- Savoir définir la migration, la diffusion, la convection naturelle et la convection forcée
- Savoir écrire le potentiel électrochimique d'une espèce neutre et ionique
- Savoir comment s'affranchir de la migration d'une espèce électro-active dans le processus de transport de la solution vers l'électrode
- Savoir définir le nombre de transport à l'aide de la conductivité σ

- Savoir définir la conductivité d'une espèce ionique i à travers son coefficient de diffusion D_i
- Savoir dessiner le gradient de concentration d'une espèce électro-active à l'interface électrode/solution dans le cas d'un régime stationnaire, savoir positionner δ et connaître l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de diffusion
- Connaître les formules des courants de diffusion-convection anodique et cathodique dans le cas d'un régime stationnaire
- Connaître les formules des courants de diffusion-convection limites anodique et cathodique dans le cas d'un régime stationnaire
- Savoir refaire les exercices liés à ce chapitre

Chapitre VII : Courbes $I = f(E)$

- Savoir dessiner la courbe $I = f(E)$ dans le cas d'un transport de matière en régime stationnaire
- Savoir dessiner la courbe $I = f(E)$ dans le cas d'un transport de matière en régime non-stationnaire
- Pour ces deux régimes, savoir identifier sur la courbe les domaines où I_c , I_{tc} et I_{tm} sont prédominants

Chapitre VIII : Appareillage électrochimique

- Savoir nommer les différentes électrodes d'un montage électrochimique et connaître la fonction de chacune ainsi que ses caractéristiques chimiques et physiques
- Connaître et savoir exprimer les différences qu'il existe entre un montage à deux et à trois électrodes
- Connaître et savoir exprimer les différences qu'il existe entre un fonctionnement en mode galvanostat et en mode potentiostat

-Connaître l'influence de la résistance de la solution sur le potentiel vu par la WE et savoir comment la minimiser

Chapitre IX : Potentiométrie

-Connaître le principe de la potentiométrie redox

-Savoir comment accéder à la concentration d'une espèce redox en solution par titrage potentiométrique redox

-Connaître le principe de la potentiométrie par électrode sélective d'ions

-Savoir comment accéder à la concentration d'une espèce ionique en solution à l'aide de la potentiométrie par électrode sélective d'ions

-Savoir refaire les exercices liés à ce chapitre

Chapitres X et XI : piles, accumulateurs et supercondensateurs

-Dans la famille des générateurs, savoir distinguer et définir une pile et un accumulateur

-Savoir écrire les deux demi-équations électroniques qui définissent les réactions d'électrode d'un générateur

-Savoir établir la réaction redox d'un générateur en utilisant la règle du γ

-Savoir calculer la constante d'équilibre de la réaction redox d'un générateur

-Savoir écrire la chaîne électrochimique qui constitue un générateur

-Savoir définir l'anode et la cathode d'un générateur

- Savoir écrire les équations de Nernst à l'anode et à la cathode d'un générateur
- Savoir définir et calculer la f.e.m. standard et la f.e.m. d'un générateur
- Connaître l'équation de la tension de décharge d'un générateur
- Connaître la définition et la formule de la capacité d'un générateur
- Connaître la formule qui relie I_{moy} à t_{max}
- Connaître la formule et savoir calculer l'énergie totale massique que peut fournir un générateur
- Connaître la formule et savoir calculer la puissance disponible par unité de masse que peut fournir un générateur
- Connaître la formule et savoir calculer la durée de vie moyenne d'une pile
- Connaître l'architecture d'une pile redox
- Connaître l'architecture d'une pile à combustible
- Connaître la définition et la formule du rendement coulombique R_F d'un accumulateur
- Savoir écrire les équations redox de charge et de décharge d'un accumulateur
- Savoir dessiner la frise de charge et de décharge d'un accumulateur en y faisant apparaître les E_{eq} , les η , $U_{\text{décharge}}$ et U_{charge}
- Connaître l'équation de la tension de charge d'un générateur
- Connaître le principe de fonctionnement d'un accumulateur capacitif
- Savoir calculer la capacité, la puissance et l'énergie d'un accumulateur capacitif
- Savoir refaire les exercices liés à ces chapitres

Chapitre XII et XIII : ampérométrie stationnaire

- Connaître l'équation du courant de diffusion-convection pour une agitation mécanique de la solution
- Connaître l'équation du courant de diffusion-convection pour une électrode tournante (RDE)
- Savoir démontrer pour un système où le transfert électronique est couplé à la diffusion convection que le courant s'écrit :

$$I = \frac{nFA(k_{ica}C_R^\infty - k_{icc}C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{ica}}{m_R} + \frac{k_{icc}}{m_O}}$$

- Savoir réécrire l'équation du courant pour un système où le transfert électronique est couplé à la diffusion convection pour un système réversible, quasi-réversible et irréversible
- Connaître l'équation du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ pour un système électrochimique réversible
- Savoir exprimer cette équation en $1/I$ pour une étude en RDE et utiliser la méthode de Koutecky-Levich pour déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction de transfert électronique simple
- Savoir estimer la probabilité de corrosion d'un métal en comparant son potentiel rédox à ceux de l'eau
- Savoir établir le diagramme de Pourbaix d'une espèce chimique et, en y superposant celui de l'eau, savoir estimer sa stabilité en solution aqueuse en fonction de la tension appliquée et du pH de la solution aqueuse
- Savoir dessiner la courbe de polarisation ($I = f(E)$) d'un métal à partir de son diagramme de Pourbaix et savoir placer les différents domaines électrochimiques (*i.e.* corrosion, passivation, transpassivation) sur cette courbe
- Savoir comment déterminer les paramètres thermodynamique (E_{corr}) et cinétique (I_{corr}) de la corrosion d'un métal
- Connaître la définition et savoir comment accéder aux coefficients de Tafel liés à la corrosion d'un métal

- Savoir définir et calculer la vitesse de corrosion v_{corr} en fonction de I_{corr} ou de j_{corr}
- Savoir calculer la perte de masse de métal en fonction de v_{corr}
- Connaître les principales méthodes pour lutter contre la corrosion des métaux
- Savoir refaire les exercices liés à ces chapitres

Chapitre XIV et XV : ampérométrie non-stationnaire

- Savoir dessiner le profil de concentration de l'espèce électro-active dans la couche de diffusion en fonction du temps
- Savoir comment évolue l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction du temps
- Connaître l'allure du voltammogramme d'un système contrôlé par la diffusion-convection et d'un système contrôlé par l'adsorption pour un transfert électronique réversible, quasi-réversible et irréversible
- Savoir comment évolue l'allure du voltammogramme d'un système contrôlé par la diffusion-convection et d'un système contrôlé par l'adsorption en fonction de la vitesse de balayage pour un transfert électronique réversible, quasi-réversible et irréversible
- Connaître les critères de réversibilité, quasi-réversibilité et d'irréversibilité (ΔE_p , I_p) déterminés par CV pour un système contrôlé par la diffusion-convection
- Savoir dessiner sur un même diagramme l'évolution de I_p pour un transfert électronique réversible, quasi-réversible et irréversible en fonction de $v^{1/2}$ pour un système contrôlé par la diffusion-convection
- Savoir comment calculer le potentiel formel d'un couple redox à partir de son voltammogramme pour un système contrôlé par la diffusion-convection lorsque le transfert électronique est réversible
- Savoir comment accéder au coefficient de diffusion d'une espèce électro-active par chronoampérométrie

-Savoir refaire les exercices liés à ces chapitres

Chapitre XVI : électrosynthèse organique

-Chapitre non évalué