

De l'Oxydoréduction à l'Electrochimie

Yann Verchier
Frédéric Lemaître

Ox
Redne-



*Potentiel redox
Relation de Nernst
Diagramme de Pourbaix
Piles
Corrosion
Cinétique électrochimique
Electrolyse
Thermodynamique électrochimique*

ellipses

Sommaire

Partie A « Oxydoréduction »

Chapitre 0	Bagage minimum : notions utiles de chimie	2
Etape 1	Que se passe-t-il lorsqu'un sel est placé en solution aqueuse ?	2
Etape 2	Activité chimique d'une espèce en solution	4
Etape 3	Activité des gaz : gaz réel et gaz parfait	8
Etape 4	Les constantes d'équilibre	10
	Exercices.....	13
Chapitre 1	Les bases de l'oxydoréduction	21
Etape 1	Comprendre la notion d'oxydoréduction	21
Etape 2	Savoir déterminer l'état d'oxydation d'une espèce.....	23
Etape 3	Désigner l'oxydant et le réducteur d'un couple redox	27
Etape 4	Comment équilibrer le bilan d'une réaction redox ?	28
	Exercices.....	31
Chapitre 2	Potentiel d'équilibre d'un couple redox.....	37
Etape 1	Pourquoi classer les couples redox ?	37
Etape 2	Comprendre la notion de potentiel relatif à un couple redox	38
Etape 3	La relation de Nernst : potentiel d'équilibre	40
Etape 4	Potentiel standard d'un couple redox.....	43
Etape 5	Prévision du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction	44
Etape 6	Constante d'équilibre et potentiel redox	46
Etape 7	Les familles d'électrodes	47
	Exercices.....	52
Chapitre 3	Dosages redox et constantes thermodynamiques	60
Etape 1	Les dosages redox colorimétriques.....	60
Etape 2	Les dosages redox potentiométriques	62
Etape 3	Electrode de première espèce : dosages redox.....	65
Etape 4	Effet de précipitation sur les potentiels redox.....	66
Etape 5	Effet de complexation sur les potentiels redox	68
	Exercices.....	70
Chapitre 4	Potentiel et variation de pH : diagrammes de Pourbaix	86
Etape 1	Comprendre l'influence du pH sur les potentiels redox.....	86
Etape 2	Potentiel standard et potentiel standard apparent.....	87
Etape 3	Diagramme potentiel/pH d'un élément.....	89
Etape 4	Domaine de stabilité de l'eau.....	98
Etape 5	Forme « historique » des diagrammes de Pourbaix	103
Etape 6	Diagramme de corrosion des métaux.....	106
	Exercices.....	111

Partie B « Thermochimie et systèmes redox »

Chapitre 1	Notions de thermodynamique chimique	144
Etape 1	Etude thermodynamique d'un système chimique	144
Etape 2	Enthalpie libre et évolution d'un système	144
Etape 3	Enthalpie libre et avancement d'une réaction chimique : le symbole de Lewis	145
Etape 4	Enthalpie libre et potentiels chimiques	147
Etape 5	Dépendance de $\Delta_r G$ avec les potentiels chimiques	150
Etape 6	Relation entre activités et $\Delta_r G$	151
Chapitre 2	Thermodynamique appliquée à la réaction électrochimique	154
Etape 1	Potentiel chimique et potentiel électrochimique	154
Etape 2	Equilibre d'une transformation électrochimique et relation de Nernst	157
Etape 3	Enthalpie libre d'une réaction et potentiels redox	159
Chapitre 3	Application aux générateurs électrochimiques	163
Etape 1	Comprendre le concept de pile	163
Etape 2	Potentils redox et force électromotrice d'une pile	166
Etape 3	Réactions aux électrodes	167
Etape 4	Quantité d'électricité et loi de Faraday	171
	Exercices	173

Partie C « Cinétique des réactions électrochimiques »

Chapitre 1	Aspect cinétique des réactions électrochimiques	188
Etape 1	Comprendre la notion de vitesse de réaction	188
Etape 2	Notions générales de cinétique chimique	190
Etape 3	Vitesse (v) et constante de vitesse (k) d'une réaction chimique	192
Etape 4	Vitesse de réaction et énergie d'activation : loi d'Arrhenius	194
Etape 5	Relation courant / vitesse d'une réaction électrochimique	196
Etape 6	Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique : courbes $i = f(E)$	198
Etape 7	Les courbes intensité/potentiel en pratique	204
	Exercices	209
Chapitre 2	Transport des espèces en solution	216
Etape 1	Comment se déplacent les espèces en solution ?	216
Etape 2	Diffusion et loi de Fick	217
Etape 3	Migration, mobilité et nombre de transport	219
Etape 4	Transport de matière au sein d'une cellule électrochimique	222

..... 144
..... 144
..... 145
..... 147
..... 150
..... 151
..... 154
..... 154
..... 157
..... 159
... 163
... 163
... 166
... 167
... 171
... 173
.. 188
.. 188
.. 190
.. 192
.. 194
.. 196
198
204
209
216
216
217
219
222

Etape 5 Modèle de la double couche 226
 Exercices..... 230

**Chapitre 3 Cinétique électrochimique limitée par
le transfert électronique 233**

Etape 1 Phénomènes régissant une transformation électrochimique 233
Etape 2 Equilibre redox et courant électrique..... 234
Etape 3 Systèmes réversibles et irréversibles 237
Etape 4 Courant d'échange et relation de Nernst..... 238
Etape 5 La relation de Butler-Volmer..... 239
Etape 6 Application aux phénomènes de corrosion 243
 Exercices..... 247

**Chapitre 4 Cinétique électrochimique limitée par
le transfert de masse 256**

Etape 1 Limitation par le transfert de masse..... 256
Etape 2 Concentration à l'électrode et courant détecté 260
Etape 3 Expression mathématique des courbes $i = f(E)$
 pour un système réversible 261
Etape 4 Expression mathématique des courbes $i = f(E)$
 pour un système irréversible 263
Etape 5 Application à l'étude d'un système redox présent en solution..... 266
 Exercices..... 273

Chapitre 5 Application aux électrolyses..... 290

Etape 1 Le concept d'électrolyse 290
Etape 2 Fonctionnement d'un électrolyseur..... 291
Etape 3 Electrolyse et surtensions 294
Etape 4 Quantité d'électricité et quantité d'espèces 296
 Exercices..... 297

« Annexes de thermodynamique »

Annexe 1 Bases de thermodynamique 308

Etape 1 Pourquoi la thermodynamique ? 308
Etape 2 Energie interne... et énergie externe ?..... 309
Etape 3 Le premier principe de la thermodynamique 310
Etape 4 Travail et chaleur 311
Etape 5 Travail d'une force mécanique 312

Annexe 2 Enthalpie d'un système thermodynamique 314

Etape 1 Comment accéder à la variation d'énergie interne
 d'un système ? 314

Etape 2	Etude thermodynamique à volume constant	314
Etape 3	Etude thermodynamique à pression constante	315
Etape 4	Etude à pression ou à volume constant ?	316
Annexe 3	Le second principe de la thermodynamique.....	317
Etape 1	Pourquoi un second principe ?.....	317
Etape 2	Le second principe de la thermodynamique	317
Etape 3	Entropie « échangée » et chaleur	320
Annexe 4	Enthalpie libre et évolution d'un système.....	321
Etape 1	Limitations du second principe.....	321
Etape 2	Définir un critère d'évolution pour les systèmes dont le volume est maintenu constant.....	321
Etape 3	Définir un critère d'évolution pour les systèmes dont la pression est maintenue constante	322
Etape 4	Que représentent l'énergie libre et l'enthalpie libre ?	323
INDEX	324
Table des potentiels standard	326

De l'oxydoréduction à l'électrochimie est un manuel qui s'adresse à tous les étudiants désireux de s'initier pas-à-pas à l'électrochimie. Destiné à accompagner l'étudiant tout au long de ses quatre premières années d'études supérieures, cet ouvrage permet dans un premier temps de consolider les bases d'oxydoréduction acquises dans le secondaire pour ensuite former le lecteur à l'étude rigoureuse de systèmes électrochimiques complexes. Ce manuel se veut également être une passerelle permettant de faire le lien entre l'oxydoréduction enseignée dans le secondaire et l'électrochimie enseignée dans des ouvrages plus spécialisés de niveau master.

De l'Oxydoréduction à l'Electrochimie



Constitué de cours clairs et complets, cet ouvrage propose un travail en « étape » permettant à l'étudiant de juger de la progression de son apprentissage. Des encarts intitulés « point méthode » sont le lieu de conseils méthodologiques permettant à l'étudiant de se former à la démarche scientifique.

Aussi, la grande quantité d'exercices proposés et leur correction intégrale permettent la mise en pratique des notions acquises. Cet ouvrage est acceptable d'intéresser les étudiants préparant les concours d'entrée dans les universités et les étudiants du secondaire.



www.editions-ellipses.fr