

07

Didier Devilliers
Emmanuel Briot
Denise Krulic
Éric Mahé

De la chimie des solutions à l'électrochimie

Thermodynamique
et cinétique électrochimiques



ellipses

Table des matières

Chapitre 1 - Notions fondamentales - cellules électrochimiques	1
I. Thermodynamique générale	1
1. Enthalpie libre de réaction - enthalpie libre standard	1
2. Evolution spontanée d'un système	2
3. Cas d'une réaction électrochimique à p et T constantes	3
II. Chimie des solutions : équilibres chimiques	5
1. Equilibres d'acido-basicité	5
a. Couples acide/base	5
b. Domaine de prédominance des espèces en fonction du pH	6
2. Equilibres de complexation	7
a. Constantes de complexation	7
b. Domaine de prédominance des complexes successifs	8
3. Equilibres de solubilité	9
a. Notion de précipitation	9
b. Notion de solution saturée	10
c. Notion de solubilité	10
d. Solubilité dans l'eau pure	11
e. Effet d'ion commun	11
f. pH de précipitation d'un hydroxyde	12
g. Solubilité d'un hydroxyde amphotère en fonction du pH	15
III. Equilibres rédox	19
1. Notion d'oxydoréduction	19
2. Couple rédox - demi-équation rédox	19
3. Nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un élément	20
4. Savoir équilibrer une demi-équation rédox	23
5. Réaction d'oxydoréduction (réaction rédox bilan)	25
a. Savoir équilibrer une réaction rédox	25
b. Dismutation et amphotérisation	27
c. Savoir distinguer une réaction rédox d'une réaction acide/base	28
IV. Cellules électrochimiques	28
1. Cellule électrochimique - notion d'anode et de cathode	29
2. Générateur électrochimique en fonctionnement	30
3. Electrolyseur en fonctionnement (ou accumulateur en recharge)	31
Exercices corrigés	33
Chapitre 2 - Activités - coefficients d'activité	39
I. Mélanges et solutions	39
1. Expression de la composition d'un système	39
a. Mélange gazeux	39

b. Mélange liquide	39
c. Cas des solutions	40
d. Cas des solides	41
2. Grandeurs de mélange	41
II. Interactions en solution.....	42
1. L'état liquide - les dipôles	42
2. Interactions en milieu liquide	42
III. Solutions idéales.....	43
1. Enthalpie libre d'un gaz parfait	43
2. Enthalpie libre d'un mélange de gaz parfaits	44
3. Mélanges liquides idéaux - solutions idéales	45
a. Expression du potentiel chimique	45
b. Loi de Raoult.....	46
c. Grandeurs de mélange.....	46
IV. Mélanges réels - solutions réelles - notion d'activité.....	47
1. Expression du potentiel chimique pour un mélange réel.....	47
2. Loi de Raoult et loi de Henry	49
3. Grandeurs de mélange	50
V. Activité d'un électrolyte - activité moyenne - activités ioniques.....	51
1. Electrolytes forts	51
2. Variation expérimentale de l'activité d'un électrolyte fort	51
3. Expression de l'activité en fonction des concentrations ioniques	52
4. Activité moyenne - coefficient d'activité moyen	53
5. Cas particulier des électrolytes faibles	55
VI. Loi de Debye et Hückel.....	57
1. Position du problème - notion de force ionique	57
2. Enoncé de la loi de Debye et Hückel	58
VII. Application aux équilibres en solution	60
1. Constantes vraies - constantes apparentes	60
2. Equilibres d'acido-basicité	61
3. Equilibres de complexation	63
4. Equilibres de solubilité	63
a. Solubilité dans l'eau pure.....	64
b. Effet de force ionique	64
c. Effet d'ion commun	65
5. Equilibres rédox	65
VIII. Détermination expérimentale des activités.....	67
1. Activité du solvant	67
2. Activité d'un électrolyte.....	68
3. Activité d'un ion	68
Exercices corrigés.....	70

Chapitre 3 - Propriétés de transport des électrolytes	73
I. Les différents types de conducteurs - jonctions et interfaces.....	73
1. Solides.....	73
a. Métaux.....	73
b. Semi-conducteurs.....	74
c. Conducteurs ioniques.....	74
d. Electrolytes polymères.....	74
2. Liquides.....	75
a. Conducteurs électroniques.....	75
b. Conducteurs ioniques.....	75
3. Conducteurs mixtes.....	76
4. Jonctions et interfaces.....	76
II. Conductivité - mobilité - nombre de transport.....	76
1. Conductivité.....	76
2. Mobilité électrique d'un ion.....	77
3. Nombre de transport.....	80
III. Conductivité molaire - conductivité équivalente.....	83
1. Définitions.....	83
2. Variation expérimentale de Λ avec C : lois de Kohlrausch.....	84
3. Loi de Debye-Hückel-Onsager.....	86
IV. Conductivité d'un électrolyte faible	87
V. Mesure de la conductivité	89
1. Cellule de mesure.....	89
2. Préparation des solutions.....	90
3. Appareil électrique de mesure.....	91
VI. Titrages conductimétriques	93
1. Titration conductimétrique d'un acide fort par une base forte.....	94
2. Titration conductimétrique d'un acide faible par une base forte	97
3. Titration conductimétrique par précipitation	99
Exercices corrigés.....	101
Chapitre 4 - Potentiel d'électrode - piles.....	105
I. Potentiel de Volta - potentiel de Galvani - potentiel électrochimique	105
1. Potentiel de Volta - potentiel de Galvani	105
2. Potentiel chimique - potentiel électrochimique.....	106
a. Systèmes monophasiques.....	107
b. Cas d'une jonction métal/métal	107
c. Cas d'une interface métal/électrolyte liquide	108
II. Loi de Nernst	109
1. Introduction.....	109
2. Loi de Nernst pour un couple rédox quelconque.....	110

III. Electrodes indicatrices et électrodes de référence.....	111
1. Les électrodes indicatrices de cations (1er type)	111
a. Cas du couple Ag^+/Ag	112
b. L'électrode à hydrogène	112
2. Les électrodes indicatrices d'anions (2ème type)	113
3. Les électrodes rédox (3ème type)	117
4. Les électrodes à membrane	117
a. Tension de Donnan	117
b. Electrodes sélectives à membrane	118
c. Coefficient de sélectivité potentiométrique	120
d. L'électrode de verre	120
e. L'électrode spécifique à ions sodium	122
f. L'électrode spécifique à ions fluorure.....	122
g. L'électrode à zircone	123
IV. Piles : outils thermodynamiques.....	123
1. Cas d'une pile sans jonction L/L.....	123
a. Force électromotrice d'une pile sans jonction	123
b. Détermination de grandeurs thermodynamiques.....	125
2. Cas d'une pile de concentration avec jonction L/L.....	126
3. Cas d'une pile de concentration avec jonction par pont salin	128
V. Classification électrochimique des couples rédox.....	129
1. Classification des couples dans l'eau à 25°C	129
2. Calcul d'une constante d'équilibre.....	131
3. Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau	132
4. Prédiction de réaction des acides sur les métaux	133
5. Détermination d'un potentiel standard inconnu	134
VI. Titrages potentiométriques	136
1. Montage	137
2. Réaction mise en jeu - équivalence	137
a. Réaction rédox	137
b. Equivalence.....	138
3. Equation de la courbe de titrage	140
a. Avant le point d'équivalence.....	140
b. Après le point d'équivalence.....	141
Exercices corrigés.....	144
Chapitre 5 - Diagrammes potentiel-pH.....	147
I. Principe - mode opératoire général.....	147
1. Définition	147
2. Mode opératoire	147
a. Activités et concentrations	148
b. Espèces et équilibres considérés.....	148
c. Paramètre de tracé.....	148

d. Choix des espèces condensées.....	149
e. Conventions pour le tracé des droites frontières.....	149
3. Allure générale des diagrammes de Pourbaix	151
II. Détermination de l'équation des droites frontières	152
1. Equilibres rédox	152
a. Equilibre rédox entre deux espèces dissoutes.....	152
b. Equilibre rédox entre une espèce dissoute et une espèce solide.....	154
c. Equilibre rédox entre une espèce dissoute et une espèce gazeuse.....	154
2. Equilibres chimiques	156
a. Acido-basicité	157
b. Complexation.....	157
c. Solubilité	157
3. Couplage équilibre rédox / équilibre chimique	158
a. Couplage rédox / acido-basicité.....	158
b. Couplage rédox / complexation.....	162
c. Couplage rédox / solubilité	164
4. Dismutation - amphotérisation	165
a. Cas de deux droites concourantes.....	166
b. Cas de deux droites parallèles.....	169
III. Applications des diagrammes potentiel-pH.....	173
1. Calcul de constantes thermodynamiques	173
2. Prévision des réactions	173
3. Application à l'étude de la corrosion dans l'eau.....	174
a. Diagramme E-pH du platine	175
b. Diagramme E-pH du tantale	176
c. Diagramme E-pH du fer.....	177
4. Diagrammes E-pH en présence d'additifs	182
a. Agents complexants	182
b. Anions pouvant engendrer des précipités	183
IV. Généralisation : autres diagrammes	184
1. Diagramme E-pX en milieu aqueux	184
2. Diagramme E-pX en milieu non aqueux	185
3. Diagramme pY-pX en milieu aqueux	186
4. Diagramme pL-pH en milieu aqueux	186
Exercices corrigés.....	186
Chapitre 6 - Acido-basicité en milieu non aqueux.....	197
I. Classification sommaire des solvants	197
1. Solvants dissociants	197
a. Solvants moléculaires protiques	198
b. Solvants moléculaires aprotiques	198
c. Solvants ionisés.....	198
2. Solvants non dissociants.....	200

II. Acido-basicité en solvant dissociant moléculaire protique	200
1. Acido-basicité dans l'eau	200
a. Couple acide/base - réaction acide/base	200
b. Force des acides et des bases	201
c. Acidité d'une solution	202
d. Echelle d'acidité relative	203
2. Généralisation à un solvant moléculaire protique quelconque	204
3. Echelle d'acidité absolue pour les solvants protiques	206
III. Chloroacidité.....	211
1. Définition des acides et des bases	211
2. Le chlorure de thionyle	212
a. Acido-basicité	212
b. Diagrammes E-pSOCl	212
3. Le chlorure d'antimoine fondu.....	215
IV. Solvants dissociants ionisés : sels fondus	215
1. L'eutectique soude-potasse	216
a. Acido-basicité	216
b. Diagrammes E-pH ₂ O	217
2. L'eutectique LiCl-KCl	222
3. La cryolithe	222
4. Les carbonates	223
V. Solvants peu dissociants.....	224
Exercices corrigés.....	224
Chapitre 7 - Bilan de matière dans une cellule - potentiel de jonction.....	229
I. Bilan de matière dans un électrolyseur.....	229
1. Réaction bilan - calcul de la tension réversible de cellule.....	229
a. Espèces susceptibles d'être oxydées à une anode.....	229
b. Espèces susceptibles d'être réduites à une cathode.....	230
c. Réaction bilan thermodynamiquement favorisée	230
2. Bilan de matière pour un électrolyseur non compartimenté.....	232
3. Bilan de matière pour un électrolyseur compartimenté - méthode de Hittorf.....	232
a. Electrolyse de l'acide chlorhydrique	233
b. Electrolyse du sulfate du cuivre.....	236
II. Bilan de matière dans une pile de concentration.....	239
1. Rappels sur les piles de concentration.....	239
2. Bilan de matière dans la pile de concentration en fonctionnement	241
III. Potentiel de jonction liquide	243
1. Le phénomène de diffusion	243
a. Cas d'un soluté moléculaire.....	243
b. Cas d'un soluté ionique.....	244
2. Les différents types de jonctions liquides	244
a. Jonctions du premier type	245

Retrouv

b. Jonctions du deuxième type.....	246
c. Jonctions du troisième type.....	247
3. Calcul du potentiel de jonction.....	247
a. cas général.....	247
b. Pile de concentration avec nombres de transport constants.....	249
c. Modèle de Henderson.....	250
Exercices corrigés.....	254
Chapitre 8 - Cinétique électrochimique	257
I. Vitesse d'une réaction électrochimique	258
1. Rappels de thermodynamique	258
2. Définition de la vitesse d'une réaction	259
a. Vitesse d'une réaction chimique.....	259
b. Vitesse d'une réaction électrochimique.....	260
c. Variation expérimentale de la vitesse d'une réaction électrochimique.....	261
3. Loi empirique de Tafel.....	262
II. Expression analytique des courbes I-E.....	263
1. Expression des constantes de vitesse en fonction du potentiel.....	263
2. Expression générale du courant - courant d'échange	264
3. Etude des systèmes irréversibles	266
a. Equation de Butler-Volmer.....	266
b. Résistance de transfert de charge.....	270
c. Extension aux transferts polyélectroniques	271
4. Les trois modes de transport de matière	277
a. Migration.....	277
b. Convection	277
c. Diffusion	278
d. Régime de diffusion convective	278
e. Modèle de la couche de Nernst.....	278
5. Etude des systèmes réversibles	282
6. Etude des systèmes quasi-réversibles.....	286
7. Equation de la vague irréversible	287
8. Récapitulatif.....	290
III. Domaine d'électroactivité	292
1. Electroanalyse avec électrode de travail en platine	292
2. Electroanalyse avec électrode de travail en mercure.....	293
IV. Courbes I-E pour une cellule électrochimique	295
1. Courbes I-E pour un électrolyseur.....	296
2. Courbes I-E pour un générateur électrochimique.....	299
3. Conclusion	301
V. Potentiel mixte - corrosion électrochimique.....	301
1. Potentiel mixte	301
2. Titration potentiométrique à courant nul	302

3. Corrosion électrochimique	303
a. Généralités	303
b. Cinétique de la corrosion électrochimique	304
c. Protection contre la corrosion	307
Exercices corrigés	310
Chapitre 9 - Electroanalyse - électrochimie industrielle	313
I. Electroanalyse	313
1. Tracé des courbes I-E stationnaires	313
2. Voltammétrie hydrodynamique avec électrode à disque tournant	315
3. Polarographie	318
II. Générateurs électrochimiques	320
1. Généralités	320
a. Types de générateurs	320
b. Performances des piles et accumulateurs	322
c. Nomenclature normalisée des piles	327
2. Générateurs en milieu aqueux	329
a. Notion d'autodécharge	329
b. Pile Leclanché - pile alcaline	330
c. Accumulateur au plomb	333
3. Générateurs au lithium en milieu non aqueux	336
a. Autodécharge et couche de passivation	336
b. Piles au lithium	336
c. Accumulateurs au lithium	337
4. Piles à combustible	341
III. Electrolyseurs industriels	343
1. Choix des matériaux d'électrode pour un électrolyseur	344
a. Matériaux cathodiques	344
b. Matériaux anodiques	344
2. Electrolyseurs chlore / soude	345
a. Cellules à cathode de mercure	345
b. Cellules à membrane	349
3. Hydrométallurgie	352
a. Electroraffinage du cuivre	352
b. Préparation du zinc par électrolyse - électrozingage	354
4. Préparation de l'aluminium	356
5. Préparation du difluor	359
Exercices corrigés	362
Pour aller plus loin	369
Grandeurs et unités	371
Index	377

De la chimie des solutions à l'électrochimie

Thermodynamique et cinétique électrochimiques

Cet ouvrage contient les bases de l'électrochimie nécessaires à la compréhension des propriétés des électrolytes et des phénomènes aux électrodes lors des réactions électrochimiques (aspects thermodynamiques et cinétiques). Les lois physiques mises en jeu sont décrites de manière rigoureuse mais les démonstrations ont été effectuées de la manière la plus simple possible afin de les rendre intelligibles pour des étudiants de niveau L2. Une part importante a été consacrée aux applications de la chimie des solutions et de l'électrochimie aux diagrammes E-pH en milieux aqueux et non aqueux, aux générateurs et aux électrolyseurs industriels.

L'ouvrage est illustré de plus de 100 figures, 20 tableaux et 15 encadrés. De plus, de nombreux exemples et exercices corrigés permettent au lecteur de tester ses connaissances.

De ce fait, l'ouvrage s'adresse aux étudiants de niveau L2 et L3, M1, aux élèves des classes préparatoires aux grandes écoles, aux élèves-ingénieurs, aux candidats aux concours d'enseignement (CAPES et agrégation) et à tout lecteur avide de connaissances concernant l'énergie électrique, son stockage et son utilisation.

Les quatre auteurs effectuent leurs travaux de recherche à Sorbonne Université (S.U., anciennement Université Pierre et Marie Curie - Paris 6) au sein de l'équipe « Electrochimie et Liquides Ioniques » du laboratoire PHENIX, CNRS UMR 8234.

Didier Devilliers, agrégé de chimie, est professeur émérite à S.U. Il y a été responsable des enseignements d'électrochimie de licence et master.

Emmanuel Briot, Denise Krulic et Éric Mahé sont maîtres de conférences à S.U. Ils y enseignent l'électrochimie, la thermodynamique et la chimie des solutions aux étudiants de premier, deuxième et troisième cycles.

www.editions-ellipses.fr



9 782340 041059