

Colombe Rochaix

BTS
I.U.T.

3 / FR_03

Oxydoréduction

Électrochimie, thermodynamique
et cinétique



ellipses

Oxydoréduction

Électrochimie, thermodynamique et cinétique

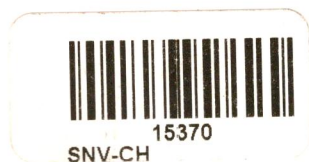
Cet ouvrage s'adresse avant tout aux étudiants de niveau BAC +2 désirant synthétiser leurs connaissances dans les deux parties complémentaires de l'oxydoréduction que sont la thermodynamique et la cinétique. Il sera également utile au lecteur intéressé par le fonctionnement d'une électrolyse, d'une pile et de la corrosion des matériaux métalliques.

Dans un langage clair et rigoureux et il expose les phénomènes relatifs aux systèmes électrode-électrolyte.

Il s'appuie sur des démonstrations détaillées, des exposés globalisés de certains concepts afin d'éviter la dispersion des acquis.

De nombreux exemples de la vie courante, des résultats expérimentaux et des exercices résolus aident à comprendre les lois de l'électrochimie.

Colombe Rochaix est professeure agrégée et a enseigné au lycée Condorcet de Montreuil.



www.editions-ellipses.fr



Table des matières

I	Thermodynamique	11
1	Définitions et équations redox	13
1.1	Vocabulaire	13
1.2	Réaction d'oxydoréduction	15
1.3	Les demi-équations électroniques	16
1.4	Écrire une équation de réaction redox	21
1.5	Exercices résolus	24
2	Solutions électrolytiques	27
2.1	Définition d'une solution électrolytique aqueuse	27
2.2	Activité	27
2.3	Coefficient de dissociation	29
2.4	Mobilité u des ions	31
2.5	Conductivité σ d'une solution	32
2.6	Conductance G	32
2.7	Conductivité équivalente λ	32
2.8	Nombre de transport t	34
2.9	Conductimétrie	35
2.10	Exercices résolus	36
3	Comportement thermo d'une électrode	39
3.1	Définition	39
3.2	Réaction d'électrode	39
3.3	Double couche électrochimique	40
3.4	Électrodes attaquable et inattaquable	41
3.5	Potentiel relatif ou tension relative	42
3.6	Électrode standard à hydrogène (ESH)	42
3.7	Potentiel d'oxydoréduction	43
3.8	Cellule galvanique	43
3.9	L'échelle standard des potentiels redox	44
3.10	Enthalpie libre et potentiel relatif	47

3.11	Différence de potentiel de jonction	49
4	Électrode à l'équilibre	51
4.1	Loi de Nernst	51
4.2	Cellule en équilibre	55
4.3	Réaction de cellule	56
5	Application de la relation de Nernst	59
5.1	Prévision du sens d'une réaction	59
5.2	Cas des réactions de cellules galvaniques	61
5.3	Calcul de la constante d'équilibre K	61
5.4	Diagramme de Frost	62
5.5	Exercices résolus	65
6	Les différentes espèces d'électrodes	71
6.1	Électrodes dites « redox »	71
6.2	Électrodes métalliques	73
6.3	Électrodes à gaz	76
6.4	Électrodes à membrane sélective	77
6.5	Électrode de verre	81
6.6	Exercices résolus	83
7	Rôle du pH sur les potentiels redox	87
7.1	Potentiel du couple HClO/Cl^-	87
7.2	Potentiel standard et constante d'acidité	88
7.3	Propriétés oxydoréductrices de l'eau	89
7.4	Représentation graphique	91
7.5	Diagramme potentiel-pH : généralités	92
7.6	Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore Cl	93
7.7	Stabilité des espèces du chlore en solution aqueuse	98
7.8	Diagramme potentiel-pH de l'élément nickel Ni	99
7.9	Stabilité des espèces du nickel en solution	102
7.10	Nickel chimique	104
7.11	Exercices résolus	105
8	Influence de la complexation	117
8.1	Complexation de l'ion argent (I) Ag^+	117
8.2	Complexation des ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+}	118
8.3	Généralisation	119
8.4	Applications	120
8.5	Exercices résolus	123

9	Influence de la précipitation	131
9.1	Précipitation de l'ion argent (I) Ag^+	131
9.2	Généralisation	132
9.3	Application à l'élément cuivre	132
9.4	Dosage volumétrique des ions cuivre (II)	135
9.5	Exercice résolu	136
II	Cinétique	139
10	Courbes de polarisation	141
10.1	Définitions	141
10.2	Vitesse d'une réaction électrochimique	143
10.3	Tracé des courbes de polarisation	146
10.4	Allure des courbes de polarisation	147
10.5	Analyse d'un système rapide	150
10.6	Résumé	153
10.7	Densité de courant d'échange J°	154
10.8	Mécanisme des réactions électrochimiques	154
11	Butler-Volmer et sa forme simplifiée	157
11.1	Relation de Butler-Volmer	157
11.2	Relation entre les coefficients de transfert anodique et cathodique	162
11.3	Courbes de polarisation d'après Butler-Volmer	163
11.4	Formes simplifiées de l'équation de Butler-Volmer	163
11.5	Exercices résolus	166
12	Transports de masse	173
12.1	Vue d'ensemble	173
12.2	Couche de diffusion δ	174
12.3	Densité de courant de diffusion J_d	176
12.4	Densité de courant limite de diffusion J_ℓ	177
12.5	Densité de courant limite J_ℓ et surtension η	178
12.6	Régime mixte transfert diffusion	179
12.7	Loi de Fick	182
13	Courbes de tension mixte, droites de Tafel	185
13.1	Courbe de tension mixte	185
13.2	Applications de la notion de tension mixte	188
13.3	Étude quantitative	189
13.4	Autre domaine d'utilisation	192
13.5	Utilisation des droites de Tafel	193
13.6	Vitesse de réaction et pente des droites de Tafel	195
13.7	Passivation et passivité des métaux	196

13.8 Exercices résolus	200
14 Électrolyses et générateurs	203
14.1 Vue d'ensemble	203
14.2 Étude générale de l'électrolyse	205
14.3 Étude du dépôt électrolytique des métaux	213
14.4 Générateurs électrochimiques	220
14.5 Exercices résolus	228
15 Généralités sur la corrosion	249
15.1 Vue d'ensemble	249
15.2 Notions de base	250
15.3 Vitesse de corrosion	252
15.4 Différentes sortes de corrosion	253
16 Mécanismes de corrosion	259
16.1 Origine des piles de corrosion : rappels	259
16.2 Potentiel de corrosion	259
16.3 Étude d'une pile de corrosion dite « galvanique »	263
16.4 Étude d'une pile d'aération différentielle	268
16.5 Facteurs cinétiques et vitesse de corrosion	272
16.6 Travaux pratiques	274
16.7 Exercices résolus	277
17 Protection contre la corrosion	285
17.1 Présentation succincte des matériaux métalliques	285
17.2 La protection par revêtements	287
17.3 Les protections cathodique et anodique	291
17.4 La modification du milieu	295
17.5 Exercices résolus	296
18 Problèmes récapitulatifs	299
18.1 Oxydation anodique de l'aluminium	299
18.2 Le nickel	303
III Annexes	309
Potentiels standard redox à 25°C	311
Masses molaires atomiques en g.mol ⁻¹ de quelques éléments	312
Symboles et abréviations	313
Index	315