

# Table des matières

<b>Chapitre 1 - Notions fondamentales - cellules électrochimiques .....</b>	<b>1</b>
<b>I. Thermodynamique générale .....</b>	<b>1</b>
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
<b>II. Chimie des solutions : équilibres chimiques .....</b>	<b>5</b>
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
<b>III. Equilibres rédox.....</b>	<b>19</b>
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
<b>IV. Cellules électrochimiques .....</b>	<b>28</b>
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
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre 2 - Activités - coefficients d'activité.....</b>	<b>39</b>
<b>I. Mélanges et solutions.....</b>	<b>39</b>
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
<b>II. Interactions en solution.....</b>	<b>42</b>
1. L'état liquide - les dipôles .....	42
2. Interactions en milieu liquide .....	42
<b>III. Solutions idéales.....</b>	<b>43</b>
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
<b>IV. Mélanges réels - solutions réelles - notion d'activité.....</b>	<b>47</b>
1. Expression du potentiel chimique pour un mélange réel.....	47
2. Loi de Raoult et loi de Henry .....	49
3. Grandeurs de mélange .....	50
<b>V. Activité d'un électrolyte - activité moyenne - activités ioniques.....</b>	<b>51</b>
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
<b>VI. Loi de Debye et Hückel.....</b>	<b>57</b>
1. Position du problème - notion de force ionique .....	57
2. Énoncé de la loi de Debye et Hückel .....	58
<b>VII. Application aux équilibres en solution .....</b>	<b>60</b>
1. Constantes vraies - constantes apparentes.....	60
2. Équilibres d'acido-basicité .....	61
3. Équilibres de complexation.....	63
4. Équilibres de solubilité.....	63
a. Solubilité dans l'eau pure.....	64
b. Effet de force ionique .....	64
c. Effet d'ion commun .....	65
5. Équilibres rédox .....	65
<b>VIII. Détermination expérimentale des activités.....</b>	<b>67</b>
1. Activité du solvant .....	67
2. Activité d'un électrolyte.....	68
3. Activité d'un ion .....	68
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>70</b>

<b>Chapitre 3 - Propriétés de transport des électrolytes .....</b>	<b>73</b>
<b>I. Les différents types de conducteurs - jonctions et interfaces.....</b>	<b>73</b>
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
<b>II. Conductivité - mobilité - nombre de transport.....</b>	<b>76</b>
1. Conductivité.....	76
2. Mobilité électrique d'un ion.....	77
3. Nombre de transport.....	80
<b>III. Conductivité molaire - conductivité équivalente.....</b>	<b>83</b>
1. Définitions.....	83
2. Variation expérimentale de $\Lambda$ avec $C$ : lois de Kohlrausch.....	84
3. Loi de Debye-Hückel-Onsager.....	86
<b>IV. Conductivité d'un électrolyte faible .....</b>	<b>87</b>
<b>V. Mesure de la conductivité .....</b>	<b>89</b>
1. Cellule de mesure.....	89
2. Préparation des solutions.....	90
3. Appareil électrique de mesure.....	91
<b>VI. Titrages conductimétriques .....</b>	<b>93</b>
1. Titrage conductimétrique d'un acide fort par une base forte.....	94
2. Titrage conductimétrique d'un acide faible par une base forte.....	97
3. Titrage conductimétrique par précipitation.....	99
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>101</b>
<b>Chapitre 4 - Potentiel d'électrode - piles.....</b>	<b>105</b>
<b>I. Potentiel de Volta - potentiel de Galvani - potentiel électrochimique ....</b>	<b>105</b>
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
<b>II. Loi de Nernst .....</b>	<b>109</b>
1. Introduction.....	109
2. Loi de Nernst pour un couple rédox quelconque.....	110

<b>III. Electrodes indicatrices et électrodes de référence.....</b>	<b>111</b>
1. Les électrodes indicatrices de cations (1er type) .....	111
a. Cas du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .....	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 zirconium .....	123
<b>IV. Piles : outils thermodynamiques.....</b>	<b>123</b>
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
<b>V. Classification électrochimique des couples rédox.....</b>	<b>129</b>
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
<b>VI. Titrages potentiométriques .....</b>	<b>136</b>
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
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>144</b>
<b>Chapitre 5 - Diagrammes potentiel-pH.....</b>	<b>147</b>
<b>I. Principe - mode opératoire général.....</b>	<b>147</b>
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
<b>II. Détermination de l'équation des droites frontières .....</b>	<b>152</b>
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
<b>III. Applications des diagrammes potentiel-pH.....</b>	<b>173</b>
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
<b>IV. Généralisation : autres diagrammes .....</b>	<b>184</b>
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
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>186</b>
<b>Chapitre 6 - Acido-basicité en milieu non aqueux.....</b>	<b>197</b>
<b>I. Classification sommaire des solvants .....</b>	<b>197</b>
1. Solvants dissociants .....	197
a. Solvants moléculaires protiques .....	198
b. Solvants moléculaires aprotiques .....	198
c. Solvants ionisés.....	198
2. Solvants non dissociants.....	200

<b>II. Acido-basicité en solvant dissociant moléculaire protique .....</b>	<b>200</b>
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
<b>III. Chloroacidité.....</b>	<b>211</b>
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
<b>IV. Solvants dissociants ionisés : sels fondus .....</b>	<b>215</b>
1. L'eutectique soude-potasse .....	216
a. Acido-basicité .....	216
b. Diagrammes E-pH <sub>2</sub> O .....	217
2. L'eutectique LiCl-KCl .....	222
3. La cryolithe .....	222
4. Les carbonates.....	223
<b>V. Solvants peu dissociants.....</b>	<b>224</b>
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>224</b>
<b>Chapitre 7 - Bilan de matière dans une cellule - potentiel de jonction.....</b>	<b>229</b>
<b>I. Bilan de matière dans un électrolyseur.....</b>	<b>229</b>
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
<b>II. Bilan de matière dans une pile de concentration.....</b>	<b>239</b>
1. Rappels sur les piles de concentration.....	239
2. Bilan de matière dans la pile de concentration en fonctionnement .....	241
<b>III. Potentiel de jonction liquide .....</b>	<b>243</b>
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

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
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>254</b>
<b>Chapitre 8 - Cinétique électrochimique.....</b>	<b>257</b>
<b>I. Vitesse d'une réaction électrochimique.....</b>	<b>258</b>
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
<b>II. Expression analytique des courbes I-E.....</b>	<b>263</b>
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
<b>III. Domaine d'électroactivité.....</b>	<b>292</b>
1. Electroanalyse avec électrode de travail en platine.....	292
2. Electroanalyse avec électrode de travail en mercure.....	293
<b>IV. Courbes I-E pour une cellule électrochimique.....</b>	<b>295</b>
1. Courbes I-E pour un électrolyseur.....	296
2. Courbes I-E pour un générateur électrochimique.....	299
3. Conclusion.....	301
<b>V. Potentiel mixte - corrosion électrochimique.....</b>	<b>301</b>
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
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>310</b>
<b>Chapitre 9 - Electroanalyse - électrochimie industrielle .....</b>	<b>313</b>
<b>I. Electroanalyse .....</b>	<b>313</b>
1. Tracé des courbes I-E stationnaires.....	313
2. Voltammétrie hydrodynamique avec électrode à disque tournant .....	315
3. Polarographie .....	318
<b>II. Générateurs électrochimiques.....</b>	<b>321</b>
1. Généralités .....	321
a. Types de générateurs.....	321
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
<b>III. Electrolyseurs industriels.....</b>	<b>343</b>
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
<b>Exercices corrigés.....</b>	<b>362</b>
<b>Pour aller plus loin .....</b>	<b>369</b>
<b>Grandeurs et unités .....</b>	<b>371</b>
<b>Index .....</b>	<b>377</b>