

Christophe Aronica

Thermodynamique & cinétique électrochimiques

Des modèles
aux pratiques expérimentales



Cet ouvrage s'adresse à tous les étudiants souhaitant approfondir leurs connaissances dans les modèles qui sont à la base des concepts électrochimiques et des mouvements des ions en solution. Les modèles thermodynamiques, physiques et cinétiques des phénomènes régissant les processus aux électrodes sont ainsi entièrement explicités pour extraire les équations théoriques d'une part et les grandeurs physiques pertinentes d'autre part. Des exercices corrigés en fin de chaque chapitre permettent de tester les connaissances acquises au travers des différents domaines abordés.

Enfin, des séances de Travaux Pratiques sont présentées afin que les enseignants puissent mettre en pratique des expériences illustrant les principes les plus complexes. Pour les étudiants préparant les concours de l'enseignement, cet ouvrage représente l'ensemble des connaissances pratiques et théoriques nécessaires en électrochimie.



Table des matières

Avant-propos	7
Potentiels standards d'oxydoréduction	8
Chapitre 1 Etude des systèmes électrochimiques à l'équilibre	11
I Présentation des systèmes	11
1) Transfert de charges	11
2) Systèmes électrochimiques	11
II Potentiel électrochimique	13
1) Potentiel électrostatique d'un point dans le vide	13
2) Potentiel électrostatique d'un point dans une phase matérielle	14
3) Potentiel chimique d'un ion en solution	15
4) Travail et potentiel d'extraction électronique	15
III Théorie des équilibres électrochimiques	16
1) Thermodynamique chimique	16
2) Equilibre d'un système chimique	17
3) Equilibre d'un système électrochimique	18
4) Equilibre de deux conducteurs ioniques en contact	19
IV Applications à la description des électrodes	20
1) Equilibre d'une électrode	20
2) Pile, Chaine tensiométrique, force électromotrice	22
3) Expression de la force électromotrice d'une pile	23
4) Electrode Normale à Hydrogène	25
5) Différents types d'électrodes	28
V Etude énergétique d'une pile : la pile Daniell	30
1) Mise en place de l'étude	30
2) Caractéristique tension-courant	31
3) Constante d'équilibre	34
4) Coefficient de température	35

VI	Influence du pH sur les équilibres électrochimiques	35
1)	Equilibre acido-basiques purs	36
2)	Equilibres d'oxydoréduction purs	36
3)	Equilibre mixte	37
4)	Propriétés oxydo-réductrices de l'eau	38
5)	Diagramme potentiel-pH d'un métal en solution	39
VII	Exercices	40
1)	Enoncés	40
2)	Corrections	43
Chapitre 2 Descriptions des solutions électrolytiques		47
I	Conductivité des électrolytes	47
1)	Concentration équivalente	47
2)	Mouvements des particules chargées en solution	49
3)	Mobilité des ions	50
4)	Conductivité des électrolytes	50
5)	Nombre de transport	55
6)	Potentiel de jonction	57
II	Loi de Debye-Hückel	63
1)	Dissolution d'espèce ionique en solution	63
2)	Coefficient d'activité moyen	66
3)	Loi limite de Debye-Hückel	67
4)	Loi étendue	70
III	Exercices	71
1)	Enoncés	71
2)	Corrections	75
Chapitre 3 Cinétique électrochimique		81
I	Lois cinétiques	81
1)	Rappels de cinétique homogène	81
2)	Transfert de charge	84
3)	Régimes purs	89
II	Adsorption à une interphase	96
1)	Modélisation de l'interface	96
2)	Aspects thermodynamiques	97
3)	Modèles des couches capacitatives	100

III	Exercices	107
1)	Enoncés	107
2)	Corrections	109
Chapitre 4 Techniques électrochimiques classiques		113
I	Méthodes stationnaires et contrôle de la couche de diffusion	114
1)	Electrode à disque tournant (EDT)	114
2)	Micro-électrode	115
II	Méthodes non-stationnaires	116
1)	Chronoampérométrie	116
2)	Voltampérométrie cyclique	124
III	Modes opératoires	133
1)	Etude d'un système redox de référence : le Ferrocène	133
2)	Mise en place d'un régime stationnaire en électrochimie : l'électrode à disque tournant et la microélectrode	136
Bibliographie		143
Index		145