

# Sommaire

## Partie A « Oxydoréduction »

<b>Chapitre 0</b>	<b>Bagage minimum : notions utiles de chimie .....</b>	<b>2</b>
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
<b>Chapitre 1</b>	<b>Les bases de l'oxydoréduction .....</b>	<b>21</b>
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
<b>Chapitre 2</b>	<b>Potentiel d'équilibre d'un couple redox.....</b>	<b>37</b>
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
<b>Chapitre 3</b>	<b>Dosages redox et constantes thermodynamiques .....</b>	<b>60</b>
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
<b>Chapitre 4</b>	<b>Potentiel et variation de pH : diagrammes de Pourbaix .....</b>	<b>86</b>
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 »

<b>Chapitre 1</b>	<b>Notions de thermodynamique chimique .....</b>	<b>144</b>
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
<b>Chapitre 2</b>	<b>Thermodynamique appliquée à la réaction électrochimique.....</b>	<b>154</b>
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
<b>Chapitre 3</b>	<b>Application aux générateurs électrochimiques .....</b>	<b>163</b>
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»

<b>Chapitre 1</b>	<b>Aspect cinétique des réactions électrochimiques.....</b>	<b>188</b>
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
<b>Chapitre 2</b>	<b>Transport des espèces en solution .....</b>	<b>216</b>
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

Etape 5	Modèle de la double couche .....	226
	Exercices.....	230
<b>Chapitre 3</b>	<b>Cinétique électrochimique limitée par le transfert électronique .....</b>	<b>233</b>
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
<b>Chapitre 4</b>	<b>Cinétique électrochimique limitée par le transfert de masse .....</b>	<b>256</b>
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
<b>Chapitre 5</b>	<b>Application aux électrolyses.....</b>	<b>290</b>
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 »

<b>Annexe 1</b>	<b>Bases de thermodynamique .....</b>	<b>308</b>
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
<b>Annexe 2</b>	<b>Enthalpie d'un système thermodynamique .....</b>	<b>314</b>
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
<b>Annexe 3</b>	<b>Le second principe de la thermodynamique.....</b>	<b>317</b>
Etape 1	Pourquoi un second principe ? .....	317
Etape 2	Le second principe de la thermodynamique .....	317
Etape 3	Entropie « échangée » et chaleur .....	320
<b>Annexe 4</b>	<b>Enthalpie libre et évolution d'un système.....</b>	<b>321</b>
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
<b>INDEX .....</b>		<b>324</b>
<b>Table des potentiels standard .....</b>		<b>326</b>