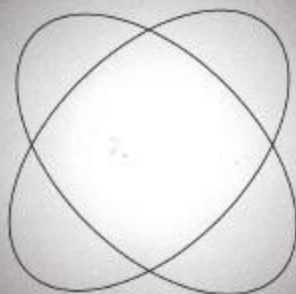


N. CHELALI

COURS **DE THERMODYNAMIQUE** **ET CINETIQUE ELECTROCHIMIQUES**

(avec exercices corrigés de cinétique électrochimique)



536-03.1

Office des Publications Universitaires

AVANT-PROPOS.....	9
CHAPITRE I	
PROCESSUS AUX ELECTRODES. LA DOUBLE COUCHE ELECTROCHIMIQUE.....	11
1- Electrode.....	11
2- La double couche électrochimique.....	11
3- Tension d'électrode.....	13
4- Capacité intégrale et capacité différentielle de la double couche.....	14
4.1- Définition.....	14
5- Contribution respective des différentes zones de l'interphase à la capacité différentielle de la double couche.....	15
CHAPITRE II	
EQUILIBRE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE FORMULE DE NERNST.....	19
1- Définition et caractérisation d'un système électrochimique.....	19
2- Fonction d'état et potentiels électrochimiques.....	19
2.1- Définitions.....	20
2.2- Fonctions d'état chimique d'un système électrochimique.....	20
3- Equilibre d'un système électrochimique.....	22
3.1- Condition générale d'équilibre.....	23
3.2- Equilibre d'un système électrochimique monophasé.....	25
3.3- Equilibre de deux phases métalliques en contact.....	26
3.4- Equilibre d'un électrode. Tension absolue.....	26
3.5- Tension relative d'un électrode.....	28
4- Enthalpie libre chimique et électrochimique de la réaction d'électrode.....	30
5- Différence de potentiel de jonction.....	31
5.1- Cas d'un seul électrolyte. Formule de PLANCK- HENDERSON.....	32
CHAPITRE III	
CONSEQUENCES ET APPLICATION DE LA FORMULE DE NERNST.....	35
1- Electrodes.....	35
2- Electrodes Métalliques.....	36

2.1- Electrodes de première espèce	36
2.2- Electrodes de deuxième espèce	37
2.3- Electrode de troisième espèce	39
2.4- Electrode à gaz	39
3- Influence du pH sur la tension d'un système	40
4- Application à l'étude des diverses réactions	40
4.1- Prédiction des réactions rédox. Dismutation et antidismutation	40
5- Relation entre les tensions rédox des différents système d'un même élément.....	41
5.1- Formule de LUTHER.....	41
6- Diagramme de FROST.....	43
7- rH et rO d'un système rédox.....	47
7.1- Définition.....	47
7.2- Expression du rH et du rO d'un système rédox.....	47
7.3- Relation entre rH et rO	48
CHAPITRE IV	
LES DIAGRAMMES TENSION -pH	49
1- ETUDE PRELIMINAIRE DE QUELQUES CAS SIMPLES...	49
1.1- Etude théorique du diagramme de l'eau	49
2- EXEMPLE DE TRACE DE DIAGRAMME.....	51
3- IMMUNITÉ, CORROSION, PASSIVATION.....	55
CHAPITRE V	
THERMODYNAMIQUE DES CELLULES GALVANIQUES	57
1- Définition	57
2- Tension électrique d'une cellule galvanique	57
3- Réaction de cellule	58
4- Cellules de concentrations et cellules de gravité.....	59
5- Diagramme e - pH d'une cellule galvanique	60
6- Variation de E avec T . Formule de Gibbs-HELMOLTZ	61
7- Cellules à combustibles	61
CHAPITRE VI	
DETERMINATION EXPERIMENTALE DES POTENTIELS CHIMIQUES STANDARDS	63
1- CONVENTIONS DE LATIMER	63
1.1-Potentiel chimique standards d'un corps pur	63
1.2-Potentiel chimique standard d'un corps dissous non ionisé	63
1.3-Potentiel chimique standard d'un ion dissous	63

DETERMINATION PRATIQUE DES POTENTIELS	
CHIMIQUES STANDARDS	64
2.1- Mesure électrochimique.....	64
3-Anciennes méthodes de Latimer permettant le calcul de e^0 ...	67
3.1- Première méthode de Latimer	67
3.2- Deuxième méthode de Latimer	71
CHAPITRE VII	
ELEMENTS DE CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE	73
1- POLARISATION ET SURTENSION	
D'ELECTRODE	73
1.1-Définition	73
1.2 Vitesse d'une réaction électrochimique	73
1.3-Relation de DONDER POURBAIX	74
2- COURBES DE POLARISATION.....	75
2.1- Tracé des courbes de polarisation	75
a)- Montage potentiodynamique	76
b)- Montage intensitatique	78
c)- Montage potentiostatique	80
2.2- Allure des courbes de polarisation.....	80
3- LOI DE TAFEL	84
CHAPITRE VIII	
RELATIONS FONDAMENTALES DE LA CINETIQUE	
ELECTROCHIMIQUE. LA LOI DE BUTLER-VOLMER	87
1- ANCIENNE THEORIE DE LA SURTENSION	
D'HYDROGENE.....	87
2- THEORIE DE LA SURTENSION D'ACTIVATION.....	89
2.1- Formule de BUTLER-VOLMER.....	89
2.2- Courbes de polarisation.....	91
3- LOIS LIMITES DE LA SURTENSION	92
3.1- Cas des fortes surtensions. Approximation de TAFEL....	92
3.2- Cas des faibles surtensions. Approximation à l'origine....	92
3.3- Circuit équivalent à une électrode	93
4- FACTEURS INFLUANTS LA DENSITE DE COURANT	
D'ECHANGE VARIATION DE I AVEC	
LES CONCENTRATIONS	94
5- CAS DES REACTIONS D'ORDRE DIFFERENT DE 1....	95
CHAPITRE IX	
CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE EN REGIME DE DIFFUSION	
OU DE CRISTALLISATION	97
1- REGIME DE TRANSFERT- DIFFUSION	97
2- EQUATION DE LA SURTENSION	98

3- FORME DE LA COURBE DE POLARISATION :	
Courants partiels	100
4- RESISTENCE DE POLARISATION	101
DE L'ELECTRODE.....	102
5- REGIME PUR DE DIFFUSION.....	105
6- REGIME MIXTE DE TRANSFERT-CRISTALLISATION..	105
6.1- Processus élémentaires	105
6.2- Equation de la surtension.....	107
6.3- Résistance de polarisation de cristallisation.....	107
6.4- Régime pur de cristallisation.....	107
EXERCICES CORRIGES.....	109
I-LES EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION.....	111
II- CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE.....	114