

**Fabien Miomandre
Saïd Sadki
Pierre Audebert
Rachel Méallet-Renault**

Électrochimie

Des concepts aux applications

2^e édition

**Cours et
exercices corrigés**

Master
Écoles d'ingénieurs
CAPES
Agrégation

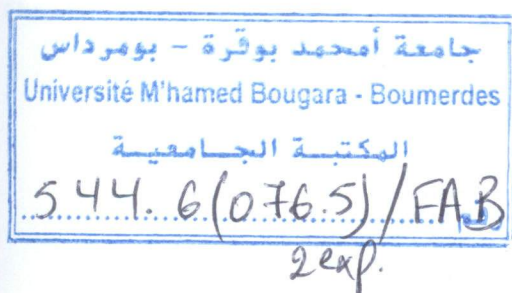


DUNOD

Fabien Miomandre
Saïd Sadki
Pierre Audebert
Rachel Méallet-Renault

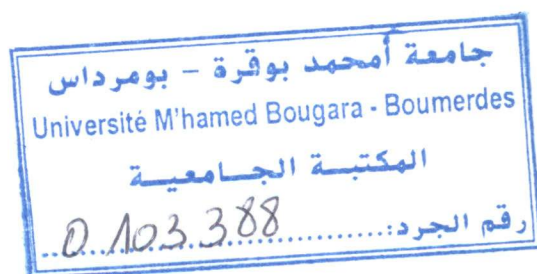
Électrochimie

Des concepts aux applications



Préfacé par
Christian Amatore

2^e édition



DUNOD

TABLE DES MATIÈRES

Notations	IX
Préface	XV
Avant-propos	XVII

PARTIE 1 – PRINCIPES

Chapitre 1. Introduction	3
1.1 Notions d'oxydant et de réducteur	4
1.2 Prévion du caractère oxydant/réducteur	6
1.3 Électrolytes	14
1.4 Notions d'électrode et de potentiel d'électrode	18
1.5 Notion de potentiel électrochimique	21
1.6 La réaction électrochimique	23
1.7 Cellules électrochimiques	24
Chapitre 2. Aspects thermodynamiques de la réaction électrochimique	31
2.1 Processus faradiques et non faradiques	31
2.2 Processus non faradiques : modélisation de la double couche	32
2.3 L'équilibre électrochimique de l'interface Métal Solution	39
2.4 Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre électrochimique : loi de Nernst	42
2.5 Applications des équilibres électrochimiques	45
2.6 Influence de différents facteurs sur le potentiel d'équilibre	48
Chapitre 3. Aspects cinétiques de la réaction électrochimique	53
3.1 Rappels de cinétique homogène	53

Table des matières

3.2	Vitesse de la réaction électrochimique	56
3.3	Théorie de la cinétique électrochimique : loi de Butler-Volmer	59
3.4	Mécanismes de la réaction électrochimique	64
Chapitre 4. Transport de matière		75
4.1	Les différents modes de transport	75
4.2	L'équation générale du transport de Nernst-Planck	76
4.3	Étude de la migration	79
4.4	Étude de la diffusion	84
Chapitre 5. Courbes intensité-potentiel en régime stationnaire		91
5.1	Rôle du transport de matière dans la cinétique globale de la réaction électrochimique	91
5.2	Cas des systèmes réversibles	96
5.3	Cas des systèmes sans limitation par le transport	101
5.4	Cas des systèmes quasi-réversibles avec contrôle mixte	105
 PARTIE 2 - MÉTHODES		
Chapitre 6. Appareillage		113
6.1	Les électrodes	113
6.2	Potentioestat et montage à 3 électrodes	119
6.3	Les différentes configurations de mesure	121
Chapitre 7. Techniques électrochimiques d'analyse		125
7.1	Introduction	125
7.2	Potentiométrie	127
7.3	Ampérométrie	132
7.4	Coulométrie	138
7.5	Redissolution	146
Chapitre 8. Méthodes stationnaires		149
8.1	Voltampérométrie stationnaire sur électrode solide	149
8.2	Méthodes polarographiques	155
8.3	Utilisations et intérêt des méthodes stationnaires	163

Chapitre 9. Méthodes à modulation de potentiel surimposée	167
9.1 Techniques impulsionnelles	167
9.2 Voltampérométrie à tension carrée et sinusoïdale surimposée	172
9.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	174
Chapitre 10. Méthodes transitoires	183
10.1 Rappels introductifs	183
10.2 Définition des principales méthodes transitoires	185
10.3 Équation générale des phénomènes transitoires dans l'espace de Laplace	187
10.4 Expressions du courant pour les systèmes réversibles (nernstiens)	189
10.5 Cas des systèmes non réversibles	194
10.6 Autres méthodes transitoires	197
PARTIE 3 – APPLICATIONS	
Chapitre 11. Piles et accumulateurs	205
11.1 Les piles ou générateurs électrochimiques primaires	206
11.2 Générateurs électrochimiques rechargeables (accumulateurs)	214
11.3 Les piles à combustibles	220
11.4 Les supercondensateurs électrochimiques	224
Chapitre 12. Corrosion	227
12.1 Introduction	227
12.2 Aspect thermodynamique de la corrosion. Diagrammes de Pourbaix	229
12.3 Cinétique électrochimique de la corrosion	233
12.4 Les différents types de corrosion différentielle ou galvanique	236
12.5 Méthodes de protection contre la corrosion	239
Chapitre 13. Réactions chimiques couplées au transfert électronique	245
13.1 Définitions d'une réaction chimique couplée et principaux schémas réactionnels	245

Table des matières

13.2	Résolution de quelques cas simples	246
13.3	Cas général de cinétique : diagrammes de zones	253
Chapitre 14. Électrosynthèse organique		261
14.1	Les ions radicaux	261
14.2	Potentiels d'oxydation et de réduction de composés et fonctions organiques courantes	264
14.3	Principales réactions d'oxydation	267
14.4	Principales réactions de réduction	273
Chapitre 15. Capteurs électrochimiques		281
15.1	Capteurs potentiométriques	281
15.2	Capteurs ampérométriques	287
15.3	Biocapteurs	290
Chapitre 16. Électrosynthèse minérale		297
16.1	Élaboration des métaux	297
16.2	Purification des métaux par électrolyse, protection contre la corrosion	311
16.3	Synthèse de composés non métalliques	313
Exercices		327
Solutions		341
QCM		363
Réponses		364
Fiches TP		367
1	Discriminations des courants faradique et capacitif par polarographie	367
2	Utilisation d'ultramicroélectrodes pour l'analyse de la diffusion et de la cinétique de transfert électronique	370
3	Synthèse et étude de la polyaniline	373
4	Redissolution de métal en régime de diffusion stationnaire	376
5.	Détermination de nombres de transport	379
6.	Titrage par un réactif électrogénéré	381
7.	Électrodéposition sélective du cuivre	383

8.	Analyse de traces de cations métalliques par redissolution anodique	384
9.	Mesures de coefficients de diffusion par voltamétrie cyclique	386
10.	Étude de la corrosion de l'acier	388
11.	Électrodes sélectives d'ions	390
12.	Biocapteur à glucose	391
Annexes		395
A.1	Potentiels standard de couples d'oxydoréduction en solution aqueuse à 25 °C	395
A.2	Produits de solubilité de quelques solides à 298 K	398
A.3	Constante d'acidité à 298 K de quelques couples acido-basiques en solution aqueuse	399
A.4	Constantes globales de formation de complexes à 298 K	399
A.5	Conductivités molaires ioniques équivalentes à dilution infinie en solution aqueuse à 25 °C	401
A.6	Transformées de Laplace	402
Index		405

Fabien Miomandre
Saïd Sadki
Pierre Audebert
Rachel Méallet-Renault

- MATHÉMATIQUES
- PHYSIQUE
- CHIMIE
- SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
- INFORMATIQUE
- SCIENCES DE LA VIE
- SCIENCES DE LA TERRE

Électrochimie

Des concepts aux applications

À l'interface de nombreuses spécialités de la chimie et de la physique (électrostatique, hydrodynamique, chimie moléculaire), l'électrochimie est en continuelle évolution. Ce manuel présente les principaux concepts de la discipline. Dans cette nouvelle édition actualisée, un nouveau chapitre traite des méthodes à modulation de potentiel surimposé.

Des exercices corrigés et des fiches de travaux pratiques sont proposés en fin d'ouvrage. Un QCM reprend les points importants du cours.

Destiné aux étudiants en Master ou en Écoles d'ingénieurs, cet ouvrage s'adresse également aux candidats aux concours de l'enseignement (CAPES et agrégation).

2^e édition

Fabien Miomandre

est maître de conférences
à l'ENS Cachan.

Saïd Sadki

est professeur
à l'université
Joseph Fourier
de Grenoble (IUT 1)
et chercheur à
l'INAC/SPRAM du CEA
de Grenoble.

Pierre Audebert

est professeur
à l'ENS Cachan.

**Rachel
Méallet-Renault**

est maître de conférences
à l'ENS Cachan.



9 782100 566549

6929004

ISBN 978-2-10-056654-9

