

# Electrochimie analytique et réactions en solution

2

B. TRÉMILLON

TOME 2

MASSON 

# TABLE DES MATIERES

## du tome 2

\*

Liste des abréviations et symboles	XIII
------------------------------------	------

## REACTIONS ET METHODES ELECTROCHIMIQUES

<b>VIII - Notions introductives et caractéristiques théoriques générales des phénomènes intervenant dans les processus électrochimiques</b>	1
<i>VIII.1 - Notions introductives</i>	1
Définitions. Caractéristiques des systèmes électrochimiques à l'équilibre. Principe de la production des réactions électrochimiques. Loi de FARADAY. Cinétique réactionnelle.	
<i>VIII.2 - Transport de matière associé à la production des réactions électrochimiques</i>	21
Phénomènes de transport de matière intervenant dans les processus électrochimiques. Electromigration ionique au sein des électrolytes. Transport par diffusion naturelle. Transport par diffusion convective.	
<i>VIII.3 - Caractéristiques cinétiques des processus aux électrodes</i>	42
Equation cinétique théorique d'une réaction de transfert de charge simple, $Ox + ne^- \rightarrow R$ ou $R - n e^- \rightarrow Ox$ (processus réactionnel à une seule étape). Processus à étapes multiples. Effets d'adsorption sur l'électrode ; électrocatalyse. Processus de dépôt cathodique des métaux. Contrôle de la vitesse de production des réactions électrochimiques par le transport de matière électroactive en solution.	
<i>VIII.4 - Phénomènes capacitifs aux interfaces électrochimiques</i>	70
Distribution de charge au voisinage de l'interface électrochimique : la double couche de charge électrique. Mise en évidence par les phénomènes électrocapillaires. Courant capacitif. Influence de l'existence de la couche diffuse et des phénomènes d'adsorption spécifique de substances non-électroactives sur la cinétique des réactions électrochimiques.	
<b>IX - Caractérisation des réactions électrochimiques au moyen des méthodes électroanalytiques</b>	83
<i>IX.1 - La voltampérométrie : définition, objectif et modalités expérimentales</i>	83
Principe de la voltampérométrie. Condition d'électrolyse négligeable de la voltampérométrie. Différentes formes de voltampérométrie. Electrodes indicatrices. Procédure de détermination des voltampérogrammes. Caractéristiques générales de la courbe du courant résiduel.	

<i>IX.2 - Caractéristiques théoriques des voltampérogrammes en régime stationnaire et des polarogrammes</i>	101
Cas d'un système de simple transfert de charge, $Ox + ne^- = R$ . Autres systèmes électrochimiques. Systèmes à vagues successives.	
<i>IX.3 - Voltampérométrie en régime de diffusion naturelle</i>	124
Caractères généraux. Caractéristiques des voltampérogrammes correspondant aux systèmes de simple transfert de charge. Voltampérométrie cyclique. Analyse par voltampérométrie cyclique des processus réactionnels aux électrodes. Transformation des voltampérogrammes par convolution. Méthodes transitoires apparentées à la voltampérométrie en régime de diffusion naturelle : chronoampérométrie, chronocoulométrie, chronopotentiométrie.	
<i>IX.4 - Dispositifs voltampérométriques particuliers</i>	153
Microélectrodes (électrodes indicatrices de taille micrométrique). Electrode tournante à disque et anneau. Electrode à pâte de graphite.	
<i>IX.5 - Application des mesures d'impédance électrique à la caractérisation des systèmes électrochimiques</i>	183
Caractéristiques générales de la méthode. Analyse théorique des spectres d'impédance des systèmes électrochimiques : cas d'un système de simple transfert d'électrons. Cas des systèmes électrochimiques à mécanisme complexe.	
<b>X - Modification des caractéristiques voltampérométriques par formation ou dissociation de combinaisons chimiques</b>	225
<i>X.1 - Systèmes mettant en jeu les ions <math>H^+</math> : effet des changements d'acidité</i>	226
Système électrochimique de l'hydrogène : réduction des acides faibles. Systèmes du type $a Ox + m H^+ + n e^- = b R$ .	
<i>X.2 - Systèmes mettant en jeu les ions métalliques : effet de la formation de complexes</i>	248
Influence de la complexation sur la réduction des ions métalliques à l'état de métaux. Influence de la complexation sur le comportement électrochimique de couples rédox formés de deux ions métalliques. Oxydation anodique des métaux en présence de réactifs complexants.	
<i>X.3 - Systèmes mettant en jeu la formation de précipités</i>	273
Caractéristiques voltampérométriques de réactions électrochimiques avec formation de précipité. Influence du milieu électrolytique sur la formation électrochimique de précipités. Modifications de processus électrochimique consécutives à la formation d'un dépôt solide sur l'électrode.	
<b>XI - Exploitation des réactions électrochimiques et de leurs caractéristiques courant-potential : principes généraux</b>	292
<i>XI.1 - Analyse chimique par les méthodes polarographiques</i>	293
Mise en œuvre de l'analyse polarographique. Perfectionnements techniques de la polarographie pour l'amélioration de ses performances en analyse chimique. Méthode d'analyse polarographique et voltampérométrie par redissolution.	

<i>XI.2 - Electrolyses à fin préparative, séparative et analytique</i>	310
Electrolyse sélective à potentiel contrôlé. Electrolyse indirecte. Séparations par électrolyse.	
<i>XI.3 - Principe de constitution et de fonctionnement des générateurs électrochimiques (batteries)</i>	337
<i>XI.4 - Processus chimiques de nature électrochimique sans courant</i>	346
Attaque chimique des métaux. Catalyse électrochimique de réactions rédox.	
<b>XII - Electrodes de semiconducteurs et réactions photoélectrochimiques</b>	353
<i>XII.1 - Introduction</i>	353
<i>XII.2 - Analyse théorique des processus électrochimiques et photoélectrochimiques aux électrodes semiconductrices</i>	355
Description des états d'énergie électronique dans une électrode semiconductrice (ESC). Production des réactions électrochimiques à une ESC à l'obscurité. Production des réactions photoélectrochimiques (ESC soumises à éclaircissement). Décomposition du semiconducteur à la surface d'une ESC sous éclaircissement ; photocorrosion des semiconducteurs. Intervention d'altérations physicochimiques de la surface des ESC au contact de solutions électrolytiques.	
<i>XII.3 - Principes de l'exploitation des processus photoélectrochimiques</i>	408
Captage et stockage de l'énergie solaire par des batteries photoélectrochimiques. Photoélectrolyse et électrolyse photoassistée. Autres applications.	
<b>Compléments</b>	422
<i>1 - Matériaux d'intérêt électrochimique (en dehors des métaux et des semiconducteurs) : aperçu des propriétés et des applications électrochimiques</i>	422
Electrolytes solides. Matériaux électroactifs d'intercalation. Polymères organiques électroactifs	
<i>2 - Effet thermoélectrique dans les cellules électrochimiques non-isothermes</i>	459
<b>Exercices et problèmes</b>	471
I - Exercices préliminaires. II - Problèmes relatifs aux courbes I(E) en régime de diffusion stationnaire et mettant en jeu l'analyse des courants limites de diffusion. III - Problèmes relatifs aux courbes I(E) en régime de diffusion stationnaire et à leur modification par variation de pH. IV - Exercices et problèmes relatifs aux courbes I(E) en régime de diffusion stationnaire et mettant en jeu la formation de complexes et de précipités. V - Problèmes relatifs à l'exploitation des courbes I(E) (en régime stationnaire) en vue d'applications, notamment en analyse chimique. VI - Exercices et problèmes de voltampérométrie cyclique. VII - Exercices et problèmes relatifs à la spectroscopie d'impédance. VIII - Problèmes relatifs aux réactions photoélectrochimiques. IX - Electrolytes solides.	
<b>Index</b>	611