

SCIENCES SUP

*Cours, travaux pratiques et problèmes corrigés*

**Master • Capes • Agrégation • Écoles d'ingénieur**

# ÉLECTROCHIMIE

**Des concepts  
aux applications**

**Compléments  
sur le web**

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

**DUNOD**

# Table des matières

PRÉFACE	VII
AVANT-PROPOS	XI
NOTATIONS	XIII

## PARTIE 1 • PRINCIPES

### CHAPITRE 1 • INTRODUCTION

1.1	Notions d'oxydant et de réducteur	5
1.2	Notions d'électrode et de potentiel d'électrode	7
1.3	Notion de potentiel électrochimique	17
1.4	La réaction électrochimique	19
1.5	Cellules électrochimiques	21

### CHAPITRE 2 • LES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

2.1	Notions de solvant et de soluté	27
2.2	Mobilité des ions en solution	33
2.3	Conductance $G$ et conductivité $\kappa$ d'une solution	35
2.4	Électrolytes forts et électrolytes faibles	38
2.5	Théorie de Debye et Hückel	39

### CHAPITRE 3 • ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE

3.1	Processus faradiques et non faradiques	45
3.2	Processus non faradiques : modélisation de la double couche	47
3.3	L'équilibre électrochimique de l'interface MIS	53
3.4	Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre électrochimique : loi de Nernst	56
3.5	Applications des équilibres électrochimiques	60
3.6	Influence de différents facteurs sur le potentiel d'équilibre	64



## CHAPITRE 4 • ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE

4.1	Rappels de cinétique homogène	71
4.2	Vitesse de la réaction électrochimique	74
4.3	Théorie de la cinétique électrochimique : loi de Butler-Volmer	77
4.4	Mécanismes de la réaction électrochimique	82

## CHAPITRE 5 • TRANSPORT DE MATIÈRE

5.1	Les différents modes de transport	93
5.2	Équation générale du transport de Nernst-Planck	95
5.3	Étude de la migration	97
5.4	Étude de la diffusion	101

## CHAPITRE 6 • COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL EN RÉGIME STATIONNAIRE

6.1	Rôle du transport de matière dans la cinétique globale de la réaction électrochimique	107
6.2	Cas des systèmes réversibles	113
6.3	Cas des systèmes sans limitation par le transport	117
6.4	Cas des systèmes quasi-réversibles et irréversibles	121

## PARTIE 2 • MÉTHODES

## CHAPITRE 7 • APPAREILLAGE

7.1	Les électrodes	129
7.2	Rôles du potentiostat et du montage à trois électrodes	134
7.3	Les différentes configurations de mesure	137

## CHAPITRE 8 • TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES D'ANALYSE

8.1	Introduction	141
8.2	Potentiométrie	143
8.3	Ampérométrie	149
8.4	Coulométrie	155
8.5	Électrogravimétrie	164

## CHAPITRE 9 • MÉTHODES STATIONNAIRES

9.1	Voltampérométrie stationnaire sur électrode solide	169
9.2	Méthodes polarographiques	175
9.3	Utilisations et intérêt des méthodes stationnaires	189

## CHAPITRE 10 • MÉTHODES TRANSITOIRES

10.1	Rappels sur les phénomènes de transport	195
10.2	Définition et introductions des principales méthodes	198
10.3	Équation générale des phénomènes transitoires dans l'espace de Laplace	200
10.4	Chronoampérométrie et voltamétrie cyclique des systèmes réversibles	203
10.5	Cas des systèmes non réversibles (non Nernstiens)	209
10.6	Autres méthodes transitoires	211

**PARTIE 3 • APPLICATIONS****CHAPITRE 11 • PILES ET ACCUMULATEURS**

11.1 Piles ou générateurs électrochimiques	219
11.2 Générateurs électrochimiques rechargeables (accumulateurs)	227
11.3 Piles à combustibles	233

**CHAPITRE 12 • CORROSION**

12.1 Introduction	235
12.2 Aspect thermodynamique de la corrosion. Diagrammes de Pourbaix	238
12.3 Cinétique électrochimique de la corrosion	248
12.4 Les différents types de corrosion différentielle ou galvanique	251
12.5 Méthodes de protection contre la corrosion	255

**CHAPITRE 13 • BASES DE L'ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE**

13.1 Aspects mécanistiques	262
13.2 Principales réactions d'électrosynthèse organique	284

**CHAPITRE 14 • ÉLECTROSYNTHÈSE MINÉRALE**

14.1 Élaboration des métaux	304
14.2 Purification des métaux par électrolyse, protection contre la corrosion	317
14.3 Synthèse de composés non métalliques	320

**CHAPITRE 15 • CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES**

15.1 Capteurs potentiométriques	336
15.2 Capteurs ampérométriques	342
15.3 Biocapteurs	345

<b>FICHES TP</b>	<b>351</b>
------------------	------------

<b>PROBLÈMES</b>	<b>375</b>
------------------	------------

<b>ANNEXES</b>	<b>405</b>
----------------	------------

<b>INDEX</b>	<b>415</b>
--------------	------------



Fabien Miomandre  
Saïd Sadki  
Pierre Audebert  
Rachel Méallet-Renault

# ÉLECTROCHIMIE

## Des concepts aux applications

Cet ouvrage a pour but de faire découvrir ou approfondir au lecteur les multiples facettes de l'électrochimie, depuis les principes théoriques jusqu'aux applications. Il s'adresse principalement aux étudiants de Master ou d'écoles d'ingénieur et aux enseignants désireux de réactualiser leurs connaissances.

L'accent a été mis sur le lien entre théorie et expérience, notamment au travers de l'exploitation quantitative des manipulations proposées et sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la réaction électrochimique.

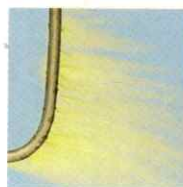
Le cours s'articule autour de 3 grandes parties :

**Les fondements théoriques** : cette partie présente les concepts de base du point de vue de la thermodynamique, de la cinétique et du transport de matière. Ils permettent de comprendre la morphologie et les caractéristiques des courbes intensité-potentiel.

**Les techniques** : les principes et domaines d'utilisation des techniques les plus courantes sont passés en revue, dans le cadre de l'électrochimie analytique ainsi que pour l'étude des mécanismes réactionnels.

**Les applications** : dans cette partie sont abordés des domaines variés tels que l'électrosynthèse organique et minérale, le stockage de l'énergie, les capteurs, la corrosion et l'analyse de mécanismes faisant intervenir le couplage avec des réactions chimiques.

En fin d'ouvrage, sont insérés quelques problèmes dont les corrigés sont disponibles sur le site web de l'éditeur. Ils peuvent servir de préparation aux épreuves écrites de l'agrégation et du CAPES de sciences physiques.



FABIEN MIOMANDRE  
est maître de conférences à  
l'ENS Cachan.

SAÏD SADKI  
est professeur à l'université  
Joseph Fourier de Grenoble  
(IUT1) et chercheur au DRFMC  
du CEA de Grenoble,  
UMR5819-SprAM  
(CEA-CNRS-UJF).

PIERRE AUDEBERT  
est professeur à l'ENS Cachan.

RACHEL MÉALLET-RENAULT  
est professeur agrégée à l'ENS  
Cachan.



ISBN 2 10 007088 6



www.dunod.com

