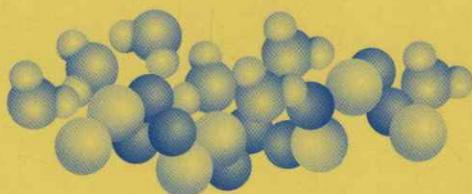


Electrochimie

physique et analytique

Hubert H. Girault

Deuxième édition revue et augmentée



PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	VII
CHAPITRE 1 POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE	
1.1 Potentiel chimique	1
1.2 Rappel d'électrostatique	9
1.3 Potentiel électrochimique d'union	23
1.4 Potentiel électrochimique de l'électron	27
1.5 Potentiel électrochimique de l'électron en solution	35
Annexe 1A: Statistique de Fermi-Dirac	48
CHAPITRE 2 ÉQUILIBRES ÉLECTROCHIMIQUES	
2.1 Potentiels rédox	55
2.2 Piles et accumulateurs	80
2.3 Diagramme de Pourbaix	86
2.4 Potentiels standard de transfert	88
2.5 Potentiométrie	98
2.6 Membrane échangeur d'ions	118
Annexe 2A: Potentiel rédox et orbitales frontières	122
CHAPITRE 3 SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES	
3.1 Les liquides	125
3.2 Aspects thermodynamiques de la solvation	128
3.3 Aspects structurels de la solvation ionique	144
3.4 Interactions ions-ions	150
3.5 Paires d'ions	170
3.6 Méthodes computationnelles	177
Annexe 3A: Statistique de Boltzmann	179
CHAPITRE 4 TRANSPORT EN SOLUTION	
4.1 Transport dans les solutions ioniques	183
4.2 Conductivité des électrolytes	188
4.3 Influence de la concentration sur la conductivité	197
4.4 Friction diélectrique	205
4.5 Thermodynamique des systèmes irréversibles	215
4.6 Aspects statistiques de la diffusion	219
Annexe 4.A: Éléments de mécanique des fluides	228

CHAPITRE 5	INTERFACES ÉLECTRIFIÉES	
	5.1 Tension interfaciale	235
	5.2 Approche thermodynamique des interfaces.....	240
	5.3 Thermodynamique des interfaces électrifées.....	244
	5.4 Distribution spatiale des charges de polarisation.....	256
	5.5 Structure des interfaces électrochimiques	285
CHAPITRE 6	PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES ET MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES DE SÉPARATION	
	6.1 Phénomènes électrocinétiques	291
	6.2 Electrophorèse capillaire	299
	6.3 Méthodes électrophorétiques de séparation analytique ...	310
	6.4 Focalisation isoélectrique	323
	6.5 Séparation électrophorétiques des biopolymères	334
	6.6 Chromatographie ionique	345
	6.7 Méthodes électrochimiques de séparations industrielles.	349
CHAPITRE 7	AMPÉROMÉTRIE STATIONNAIRE	
	7.1 Cinétique électrochimique	353
	7.2 Réactions irréversibles – Courant contrôlé par la cinétique de la réaction rédox	356
	7.3 Réactions réversibles – Courant limité par la diffusion	364
	7.4 Electrodes à épaisseur de couche de diffusion contrôlée.	369
	7.5 Réactions quasi réversibles – Courant limité par la diffusion et la cinétique	377
	7.6 Réactions irréversibles – courant limité par la cinétique et la diffusion	383
	7.7 Réactions quasi réversibles – Courant limité par la diffusion, la migration et la cinétique	384
	7.8 Aspects expérimentaux de l'ampérométrie	385
CHAPITRE 8	MÉTHODES AMPÉROMÉTRIQUES D'ÉLECTRO-ANALYSE	
	8.1 Ampérométrie transitoire à potentiel constant.....	391
	8.2 Polarographie	408
	8.3 Voltamétrie par impulsion (<i>pulsed voltammetry</i>)	417
	8.4 Voltamétrie inverse (<i>stripping voltammetry</i>)	434
	8.5 Voltamétrie en couche mince (<i>thin layer voltammetry</i>)...	435
	8.6 Détecteurs ampérométriques pour la chromatographie en phase liquide	440
CHAPITRE 9	IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	
	9.1 Fonction de transfert	441
	9.2 Circuits élémentaires	446

9.3	Impédance d'un système électrochimique.....	454
9.4	Voltamétrie en tension alternative sinusoïdale surimposée	473
CHAPITRE 10	VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE	
10.1	Réactions réversibles – Diffusion linéaire semi-infinie ...	479
10.2	Réactions limitées par la cinétique électrochimique	488
10.3	Réactions EC	490
10.4	Transfert de charge aux interfaces liquide/liquide	502
10.6	Réactions surfaciques	510
10.7	Réactions réversibles – Diffusion semi-sphérique.....	526
10.8	Voltabsorptométrie.....	530
10.9	Semi-intégration	531
ANNEXE A	ANALYSE VECTORIELLE	
A.1	Systèmes de coordonnées	533
A.2	La circulation du vecteur champ.....	534
A.3	Le vecteur gradient	535
A.4	Le flux du vecteur champ	535
A.5	Théorème de Green-Ostrogradski	536
A.6	Equation de Poisson. Première équation de Maxwell	537
ANNEXE B	CONSTANTES PHYSIQUES	
B.1	Travail d'extraction des métaux.....	539
B.2	Enthalpies et entropies de formation des ions	541
B.3	Enthalpies et entropies d'hydratation des ions dans l'échelle du proton.....	543
B.4	Données physico-chimiques pour des solutions de NaCl.	544
B.5	Coefficients d'activité des sels.....	545
B.6	Enthalpies de formation et entropies standard absolues des ions aqueux	552
B.7	Potentiels redox standard.....	553
	LISTE DES SYMBOLES	559
	BIBLIOGRAPHIE RECOMMANDÉE	563
	INDEX THÉMATIQUE	567

Electrochimie

physique et analytique

Hubert H. Girault

L'électrochimie s'applique à divers domaines tels que la bioénergétique, les sciences de l'environnement, les sciences de l'ingénieur et joue un rôle fondamental dans certaines applications aussi diverses que la conversion et le stockage de l'énergie ou que le séquençage de l'ADN.

A la fois cours de base adapté pour un enseignement de niveau Bachelor (chap. 1 à 4) et de niveau Master (chap. 5 à 7) et ouvrage de référence pour doctorants et chercheurs (chap. 8 à 10), ce livre couvre les deux aspects fondamentaux de l'électrochimie : l'électrochimie en solution et l'électrochimie interfaciale. En rassemblant dans un seul ouvrage deux matières habituellement enseignées séparément, l'auteur établit les liens entre les fondements physiques et les applications analytiques de l'électrochimie.

Tous ces sujets sont traités *in extenso* d'un point de vue mathématique, ceci afin que les lecteurs puissent suivre les calculs amenant aux résultats principaux. Cette approche rigoureuse a pour but de faire de ce livre un ouvrage de référence en partant des principes les plus élémentaires. A cet égard, la nomenclature et les recommandations de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) sont respectées.



Hubert H. Girault, diplômé de l'ENSEE Grenoble (France) en 1979, a obtenu un doctorat en Electrochimie à l'Université de Southampton (Angleterre). Il enseigne l'électrochimie physique et l'électrochimie analytique depuis 1985, d'abord en tant que *Lecturer* à l'Université d'Edimbourg (Ecosse) puis comme Professeur de Chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne dès 1992. Il est l'auteur de plus de 250 publications, revues et brevets, et co-édite entre 1996 et 2001 le *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Ses activités de recherche sont centrées sur l'électrochimie de la matière molle, en particulier sur l'étude des transferts de charges aux interfaces liquide/liquide et sur la conception et fabrication de capteurs et microsystèmes d'analyses électrochimiques.



ISBN 978-2-88074-673-5



9 782880 746735 >

PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES