

MASTER | ÉCOLES D'INGÉNIEURS | CAPES | AGRÉGATION

SCIENCES SUP



Cours
Exercices
corrigés

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

Électrochimie

Des concepts aux applications

4^e ÉDITION



DUNOD

Table des matières

Notations	IX
Préface	XV
Avant-propos	XVII
Partie 1	
Principes	1
1 Introduction	2
1. Notions d'oxydant et de réducteur	3
2. Préviation du caractère oxydant/réducteur	5
3. Électrolytes	13
4. Notions d'électrode et de potentiel d'électrode	17
5. Notion de potentiel électrochimique	20
6. La réaction électrochimique	22
7. Cellules électrochimiques	23
L'essentiel	30
2 Aspects thermodynamiques de la réaction électrochimique	31
1 Processus faradiques et non faradiques	32
2 Processus non faradiques : modélisation de la double couche	33
3 L'équilibre électrochimique de l'interface Métal Solution	39
4 Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre électrochimique : loi de Nernst	41
5 Applications des équilibres électrochimiques	44
6 Influence de différents facteurs sur le potentiel d'équilibre	48
L'essentiel	52
3 Aspects cinétiques de la réaction électrochimique	53
1. Rappels de cinétique homogène	54
2. Vitesse de la réaction électrochimique	56

3. Théorie de la cinétique électrochimique : loi de Butler-Volmer	59
4. Mécanismes de la réaction électrochimique	65
L'essentiel	75
4 Transport de matière	76
1. Les différents modes de transport	76
2. L'équation générale du transport de Nernst-Planck	77
3. Étude de la migration	80
4. Étude de la diffusion	86
L'essentiel	92
5 Courbes intensité-potential en régime stationnaire	93
1. Rôle du transport de matière dans la cinétique globale de la réaction électrochimique	93
2. Cas des systèmes réversibles	98
3. Cas des systèmes sans limitation par le transport	103
4. Cas des systèmes quasi-réversibles avec contrôle mixte	107
L'essentiel	112
Partie 2	
Méthodes	113
6 Appareillage	114
1. Les électrodes	114
2. Potentiostat et montage à 3 électrodes	120
3. Les différentes configurations de mesure	122
L'essentiel	126

7	Techniques électrochimiques d'analyse	127
	1. Introduction	127
	2. Potentiométrie	130
	3. Ampérométrie	135
	4. Coulométrie	141
	5. Redissolution	150
	L'essentiel	152
8	Méthodes stationnaires	153
	1. Voltampérométrie stationnaire sur électrode solide	153
	2. Méthodes polarographiques	159
	3. Utilisations et intérêt des méthodes stationnaires	167
	L'essentiel	171
9	Méthodes à modulation de potentiel surimposée	172
	1. Techniques impulsionnelles	172
	2. Voltampérométrie à tension carrée et sinusoïdale surimposée	177
	3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	179
	L'essentiel	187
10	Méthodes transitoires	188
	1. Rappels introductifs	188
	2. Définition des principales méthodes transitoires	190
	3. Équation générale des phénomènes transitoires dans l'espace de Laplace	192
	4. Expressions du courant pour les systèmes réversibles (nernstiens)	194
	5. Cas des systèmes non réversibles	200
	6. Autres méthodes transitoires	203
	L'essentiel	209

Partie 3	
Applications	211
11 Piles et accumulateurs	212
1. Les piles ou générateurs électrochimiques primaires	213
2. Générateurs électrochimiques rechargeables (accumulateurs)	222
3. Les piles à combustibles	228
4. Les supercondensateurs électrochimiques	232
L'essentiel	237
12 Corrosion	238
1. Introduction	238
2. Aspect thermodynamique de la corrosion. Diagrammes de Pourbaix	241
3. Cinétique électrochimique de la corrosion	245
4. Les différents types de corrosion différentielle ou galvanique	247
5. Méthodes de protection contre la corrosion	250
L'essentiel	255
13 Réactions chimiques couplées au transfert électronique	256
1. Définitions d'une réaction chimique couplée et principaux schémas réactionnels	257
2. Résolution de quelques cas simples	258
3. Cas général de cinétique : diagrammes de zones	265
L'essentiel	273
14 Électrosynthèse organique	274
1. Les ions radicaux	274
2. Potentiels d'oxydation et de réduction de composés et fonctions organiques courantes	277

3. Principales réactions d'oxydation	280
4. Principales réactions de réduction	286
L'essentiel	293
15 Capteurs électrochimiques	294
1. Capteurs potentiométriques	294
2. Capteurs ampérométriques	300
3. Biocapteurs	303
L'essentiel	309
16 Électrosynthèse minérale	310
1. Élaboration des métaux	310
2. Purification des métaux par électrolyse, protection contre la corrosion	324
3. Synthèse de composés non métalliques	326
L'essentiel	340
Exercices	341
Solutions	364
QCM	390
Réponses	392
Fiches TP	394
1. Discriminations des courants faradique et capacitif par polarographie	394
2. Utilisation d'ultramicroélectrodes pour l'analyse de la diffusion et de la cinétique de transfert électronique	397
3. Synthèse et étude de la polyaniline	400
4. Redissolution de métal en régime de diffusion stationnaire	403
5. Détermination de nombres de transport	406
6. Titration par un réactif électrogénéré	408
7. Électrodéposition sélective du cuivre	410

8. Analyse de traces de cations métalliques par redissolution anodique	411
9. Mesures de coefficients de diffusion par voltamétrie cyclique	413
10. Étude de la corrosion de l'acier	415
11. Électrodes sélectives d'ions	417
12. Biocapteur à glucose	418
Annexes	421
1. Potentiels standard de couples d'oxydoréduction en solution aqueuse à 25 °C	421
2. Produits de solubilité de quelques solides à 298 K	423
3. Constante d'acidité à 298 K de quelques couples acido-basiques en solution aqueuse	424
4. Constantes globales de formation de complexes à 298 K	424
5. Conductivités molaires ioniques équivalentes à dilution infinie en solution aqueuse à 25 °C	426
6. Transformées de Laplace	427
Index	429