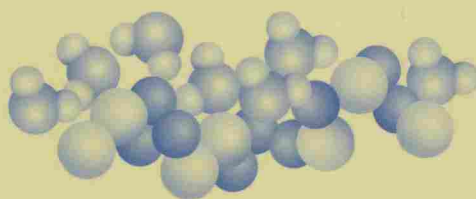


Electrochimie

physique et analytique

Hubert H. Girault

Deuxième édition revue et augmentée



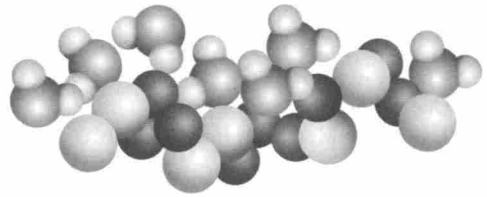


Electrochimie

physique et analytique

Hubert H. Girault

Deuxième édition revue et augmentée



جامعة أمحمد بوقرة - بومرداس  
Université M'Hamed Bouguermou - Boumerdes  
المكتبة الجامعية  
رقم الجرد: 00.6591.2

جامعة أمحمد بوقرة - بومرداس  
Université M'Hamed Bouguermou - Boumerdes  
المكتبة الجامعية  
رقم: 544.6/GIR  
0302

---

# 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 >