

1<sup>ère</sup> année

**MASTER CHIMIE**

**MASTER SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**

**ELECTROCHIMIE**

**Christine Cachet-Vivier**

Faculté des Sciences - UPEC

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE)

[cachet@icmpe.cnrs.fr](mailto:cachet@icmpe.cnrs.fr)

# ENSEIGNEMENT D'ELECTROCHIMIE

## COURS :

**Production de réactions, cinétique électrochimique**

**Méthodes voltampérométriques (espèces en solution, adsorbées ou films, matériaux)**

**(cours : 13H30 )**

**C. Cachet-Vivier**

**01 49 78 11 37**

**[cachet@icmpe.cnrs.fr](mailto:cachet@icmpe.cnrs.fr)**

**Electrosynthèse (cours : 1H30)**

**R. Barhdadi**

**01 45 17 13 32**

**[barhdadi@u-pec.fr](mailto:barhdadi@u-pec.fr)**

## TD :

**7 séances - 10H30**

## TP :

**Courbes intensité-potentiel**

**CONTRÔLE DES CONNAISSANCES :**

**EXAMEN 50% + TP20% + CONTRÔLE CONTINU 30%**

**A L'EXAMEN:**

**AIDE-MEMOIRE = FEUILLE A4 RECTO-VERSO**

**Sur EPREL:**

**POLYS DE COURS**

**SUJETS D'EXAMEN**

**INTRODUCTION:**  
**INTERET DE L'ELECTROCHIMIE:**

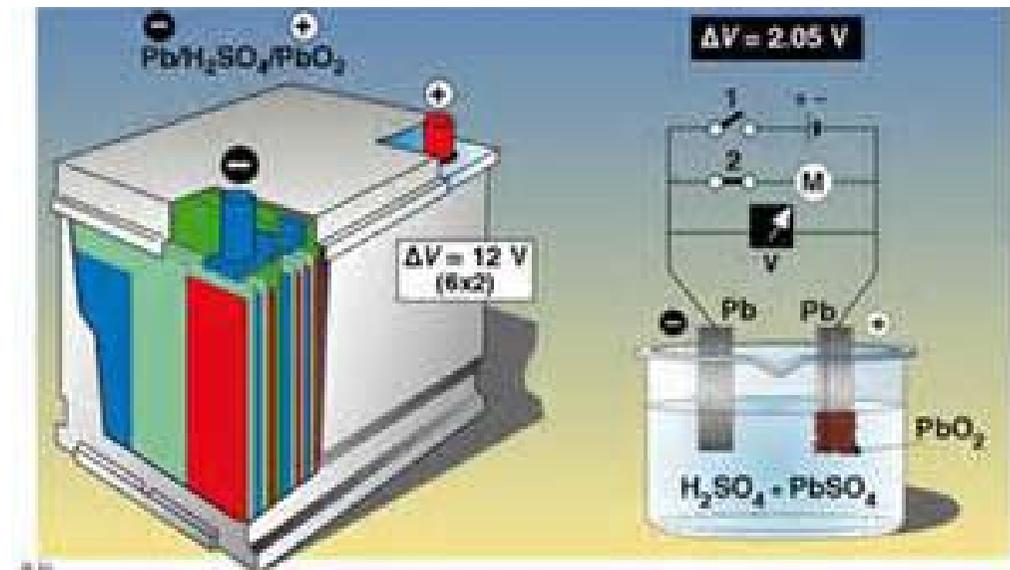
**I. APPLICATIONS**

**II. ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE**

# 1°) PRODUCTION D'ENERGIE A PARTIR DE REACTIONS CHIMIQUES:

## Générateurs électrochimiques : piles et accumulateurs

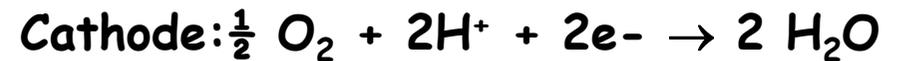
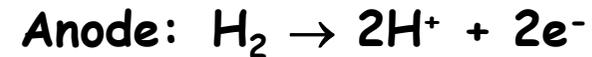
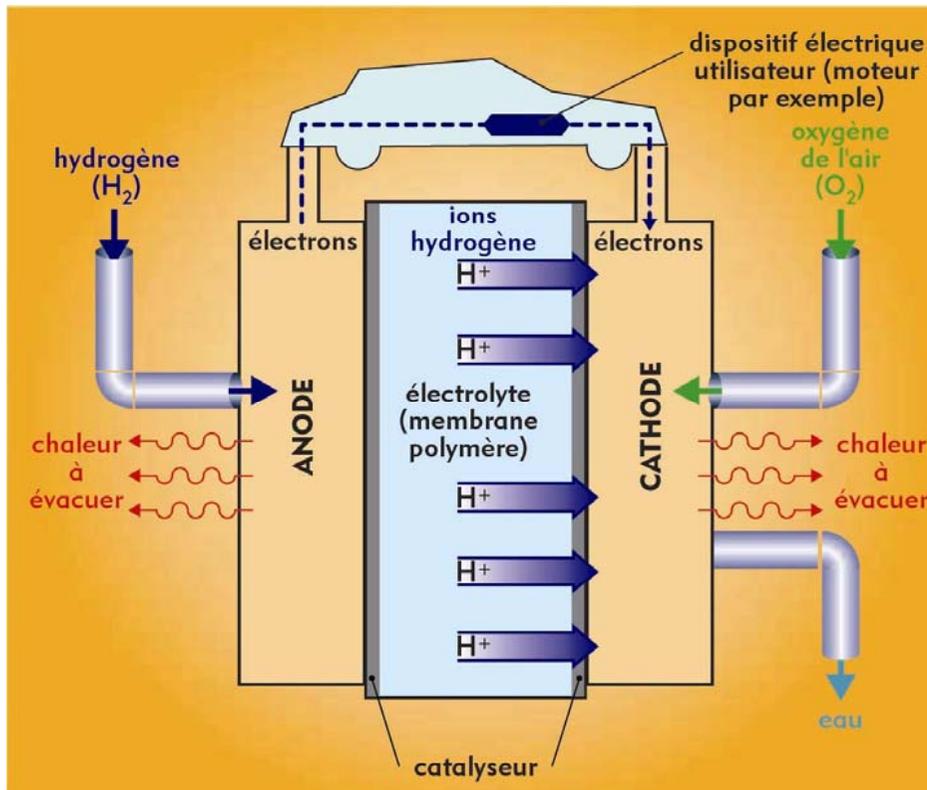
- Pile Volta Cu-Zn (1800)
- Piles salines, alcalines ( $\text{MnO}_2/\text{Zn}$  (1866),  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Zn}$ , Zn-Air ...)
- Accumulateurs au plomb (1859), Ni-Cd, Ni-MH
- Piles au lithium, accumulateurs lithium-ion (1992) ...



# Piles à combustible

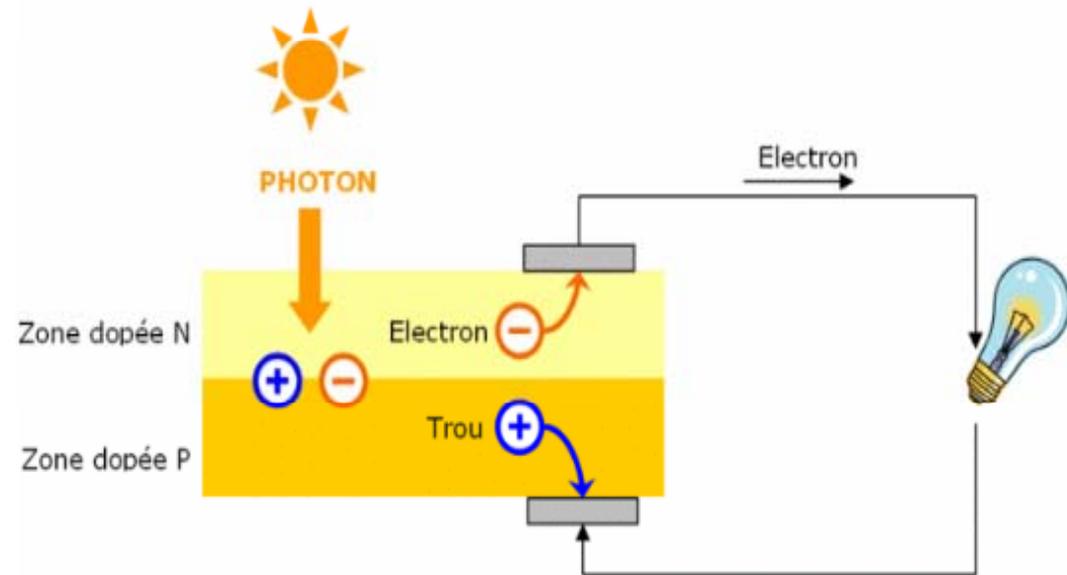
Inventée par William Grove (1839)

Années 1960: missions spatiales avec Piles à Combustible Alcalines



Pile à combustible PEMFC

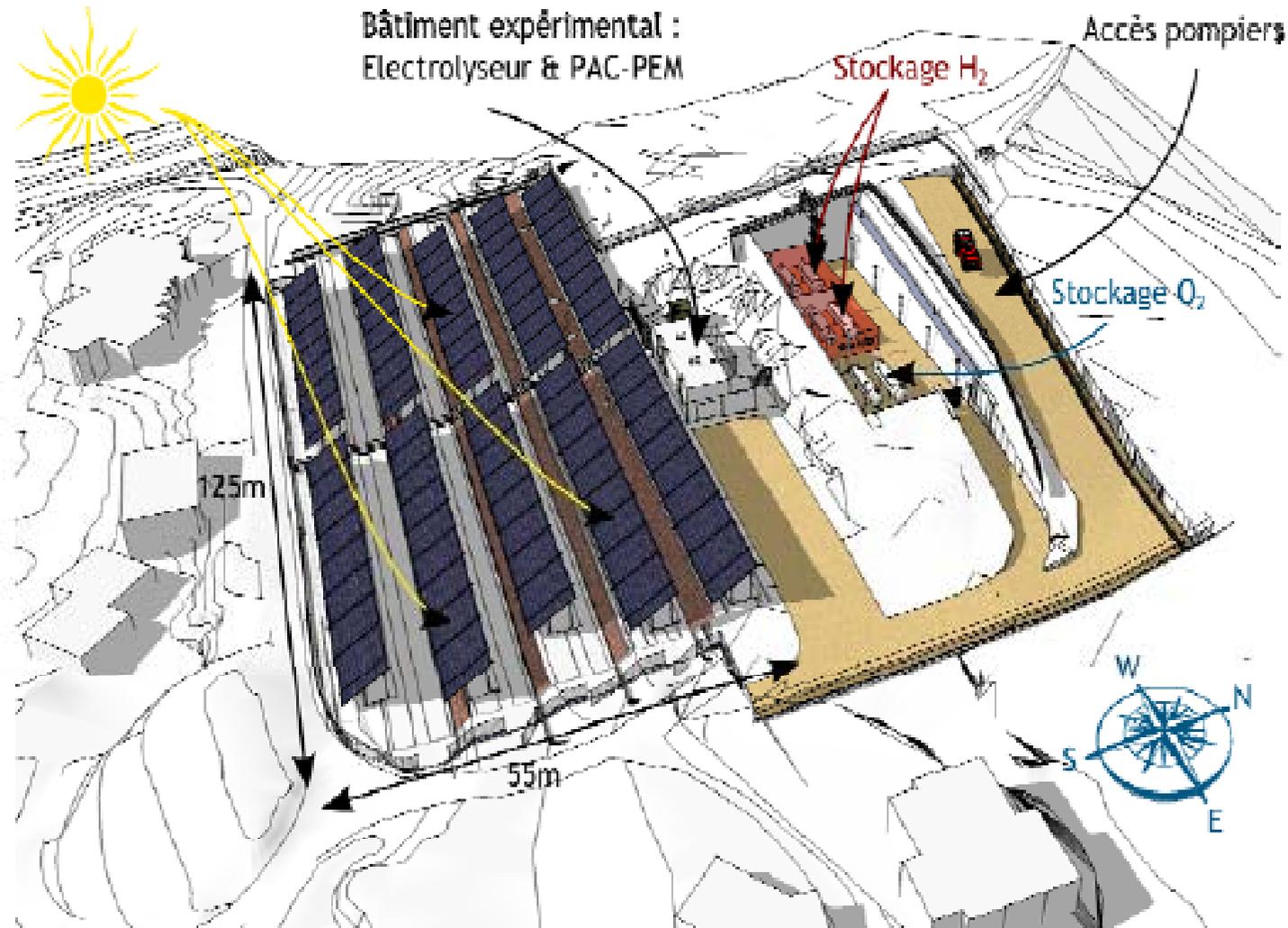
# Photopiles solaires



# LA PLATEFORME M Y R T E (Corse)

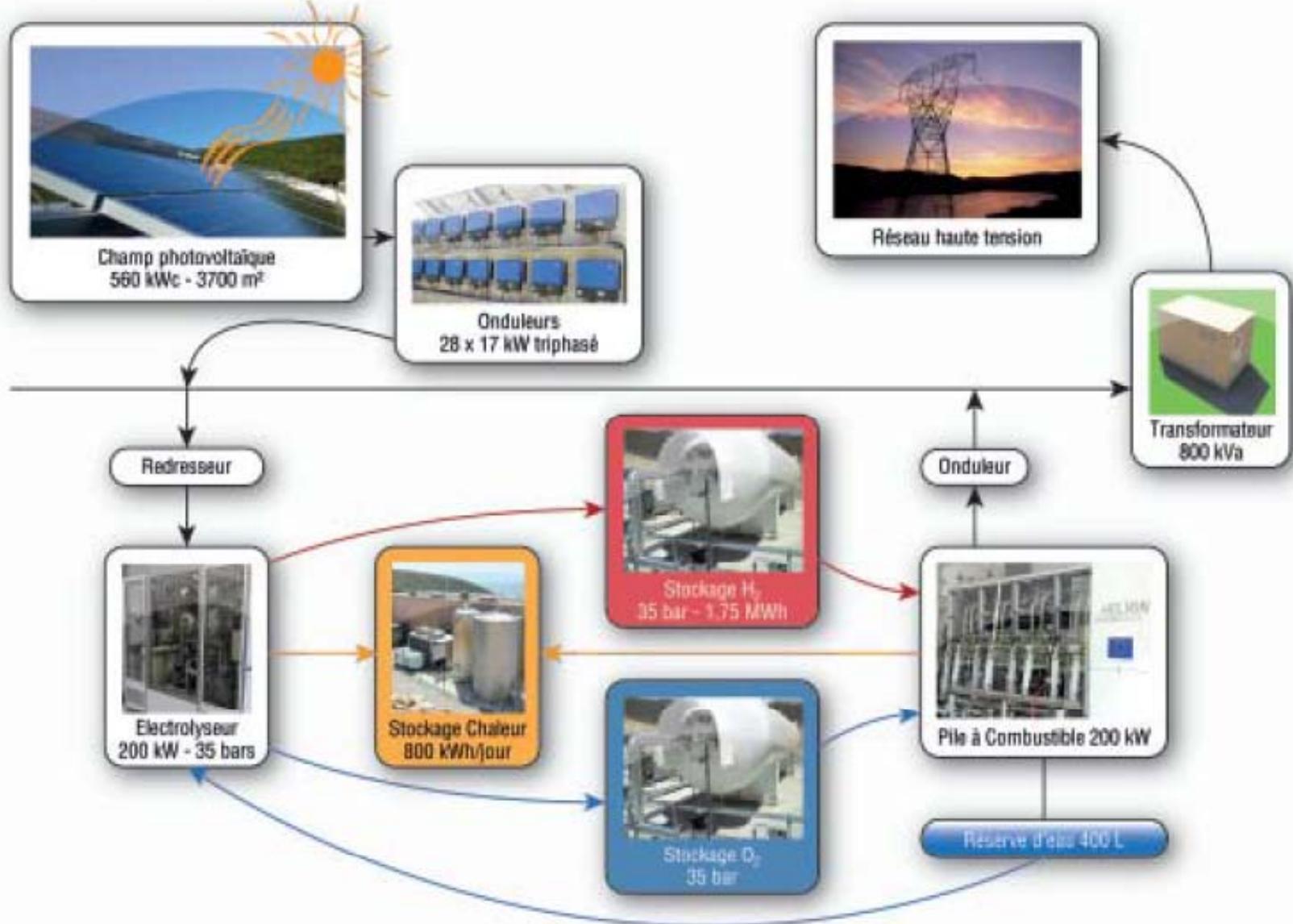
## MISSION HYDROGENE RENOUEVELABLE POUR L'INTEGRATION AU RESEAU ELECTRIQUE

2011



# LA PLATEFORME M Y R T E (Corse)

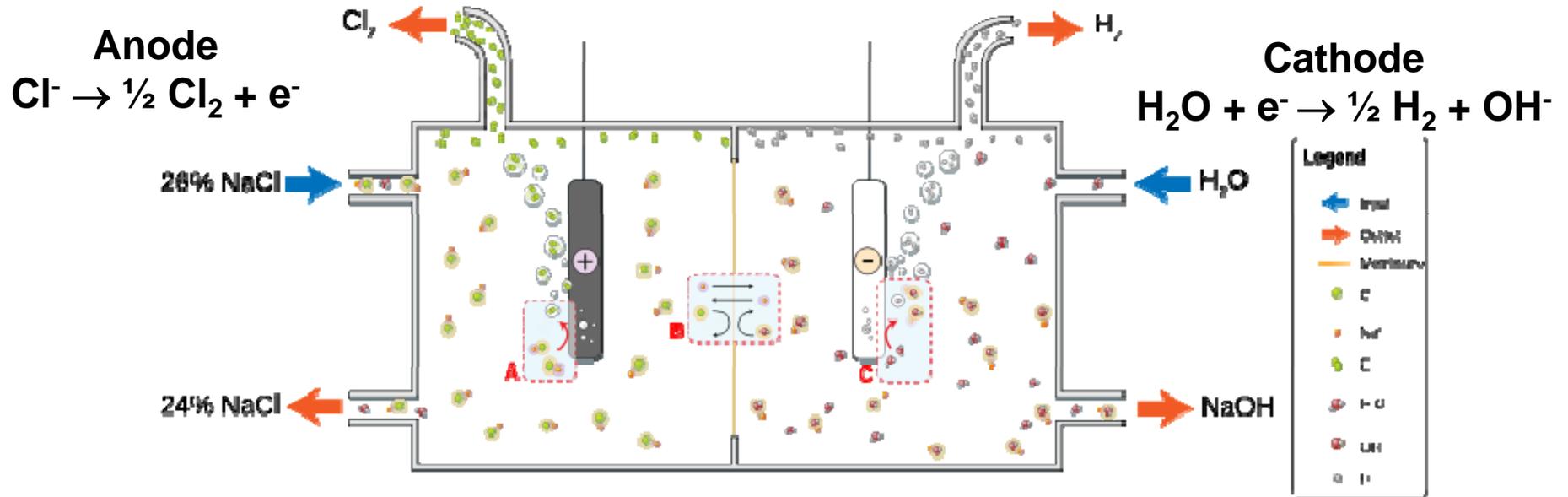
## MISSION HYDROGENE RENEUVELABLE POUR L'INTEGRATION AU RESEAU ELECTRIQUE



## 2°) REALISATION DE REACTIONS CHIMIQUES A PARTIR D'ENERGIE ELECTRIQUE: PROCEDES

### ELECTROLYSES

Procédé chlore-soude (1<sup>ère</sup> application industrielle 1892)



Entretien au sel (Electrolyseur)

## ELECTROLYSES

*-Electrolyse minérale:* Procédés chlore-soude,  
Obtention et purification électrochimique de  
métaux de bonne qualité (Cu, Pb, Ni, Co)  
Production de l'aluminium (milieu sel fondu)  
Galvanoplastie (dépôt métallique) ...

*-Electrolyse organique:* Electrosynthèse de l'adiponitrile  
(pour la synthèse du nylon) 180 000 tonnes /an



Acrylonitrile

Adiponitrile

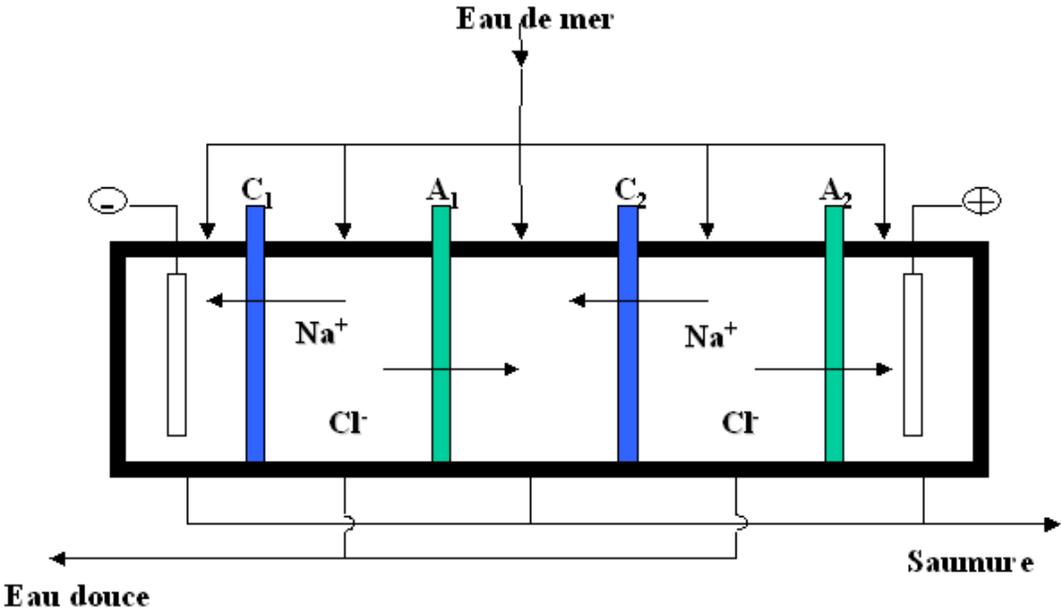
# ELECTROLYSES

-Restauration d'objets du patrimoine:  
élimination de la rouille, déchloruration



# ELECTRODIALYSE

-Dessalement de l'eau de mer



## I. APPLICATIONS

## II. ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE

- Détection et dosage d'espèces (capteurs)



- Compréhension des phénomènes (méthodes électrochimiques)

# 1°) DETECTION ET DOSAGE D'ESPECES:

## CAPTEURS

- *Capteurs, biocapteurs*  
par méthodes potentiométriques ou  
ampérométriques: Electrodes pH, spécifiques  
d'ions, à glucose, à oxygène....

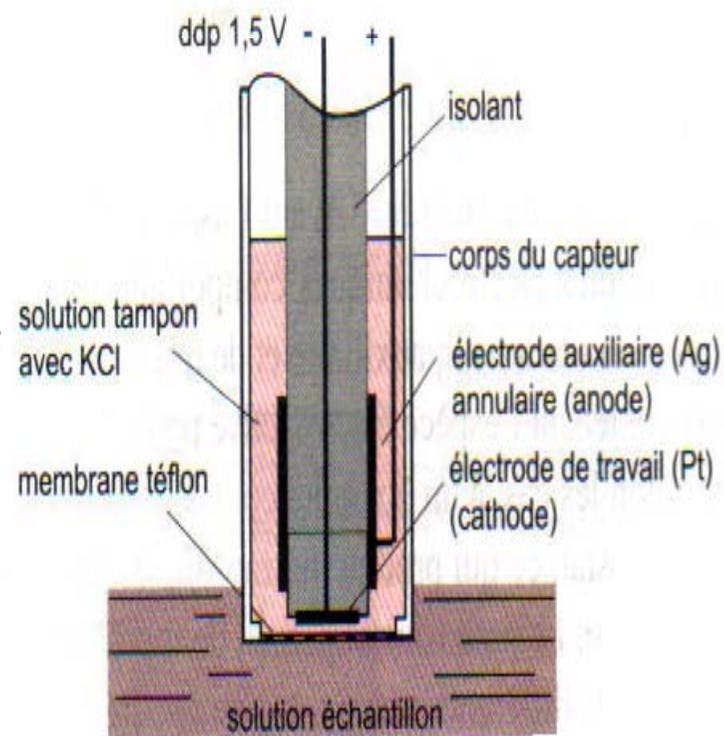
- *Détecteur électrochimique en HPLC*  
pour molécules ayant des propriétés redox

alternative à la détection par spectrométrie  
UV visible si interférences:

ex= acide ascorbique

Neurotransmetteurs

Potentiel imposé  $\Rightarrow$  coulométrie



**Sonde de Clark:**  
**électrode à oxygène**

## 2°) COMPREHENSION DES PHENOMENES :

Tous domaines d'application:

Electrochimie organique, bioélectrochimie, corrosion, matériaux de batteries

En solution / espèces adsorbées et films / Matériaux

**METHODES ELECTROCHIMIQUES CLASSIQUES  
(VOLTAMPEROMETRIQUES ou VOLTAMMETRIQUES):  
COURBES INTENSITE-POTENTIEL**

# METHODES ELECTROCHIMIQUES CLASSIQUES (VOLTAMETRIQUES): COURBES INTENSITE-POTENTIEL

- ✓ **Données thermodynamiques**: potentiel d'oxydation ou de réduction...
- ✓ **Données cinétiques**: vitesse de transfert de l'électron, constante de réaction chimique ayant lieu après un transfert d'électron, vitesse de corrosion
- ✓ **Dosages** (capteurs)

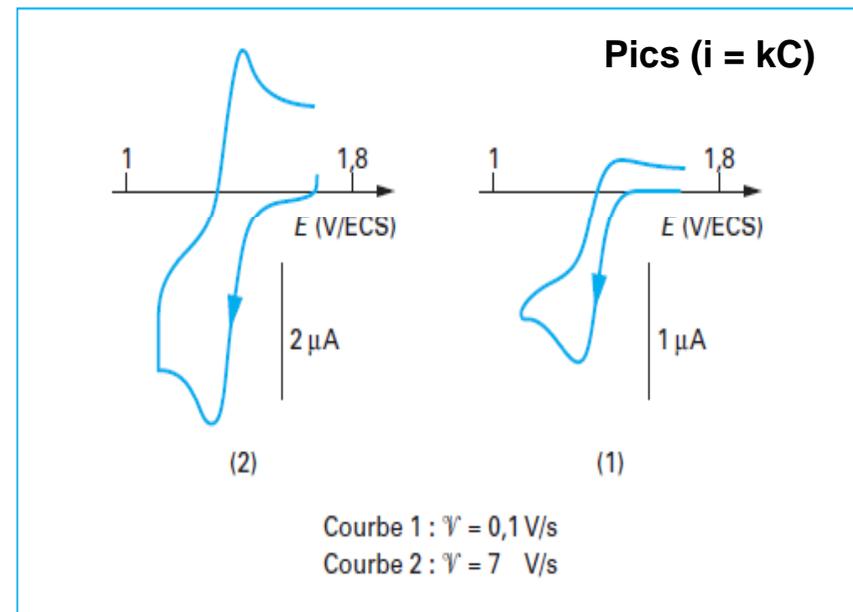
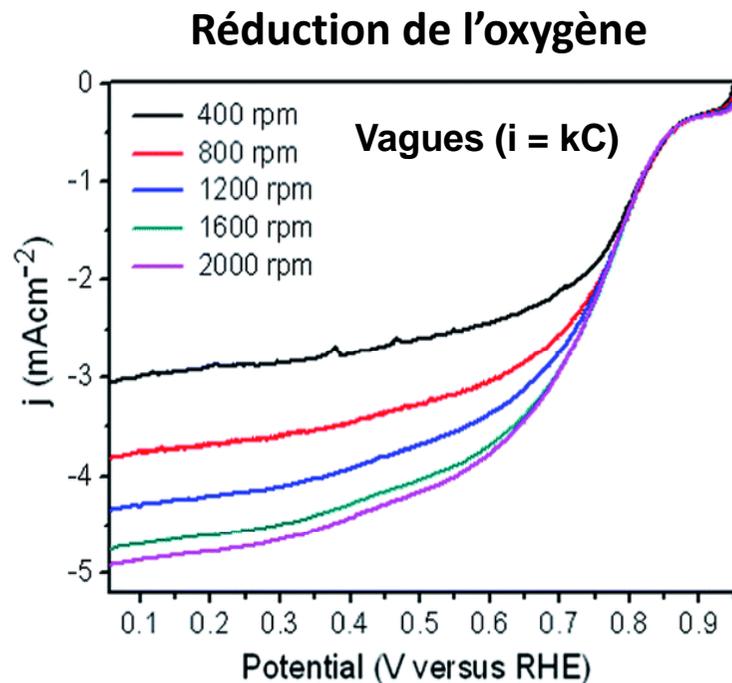
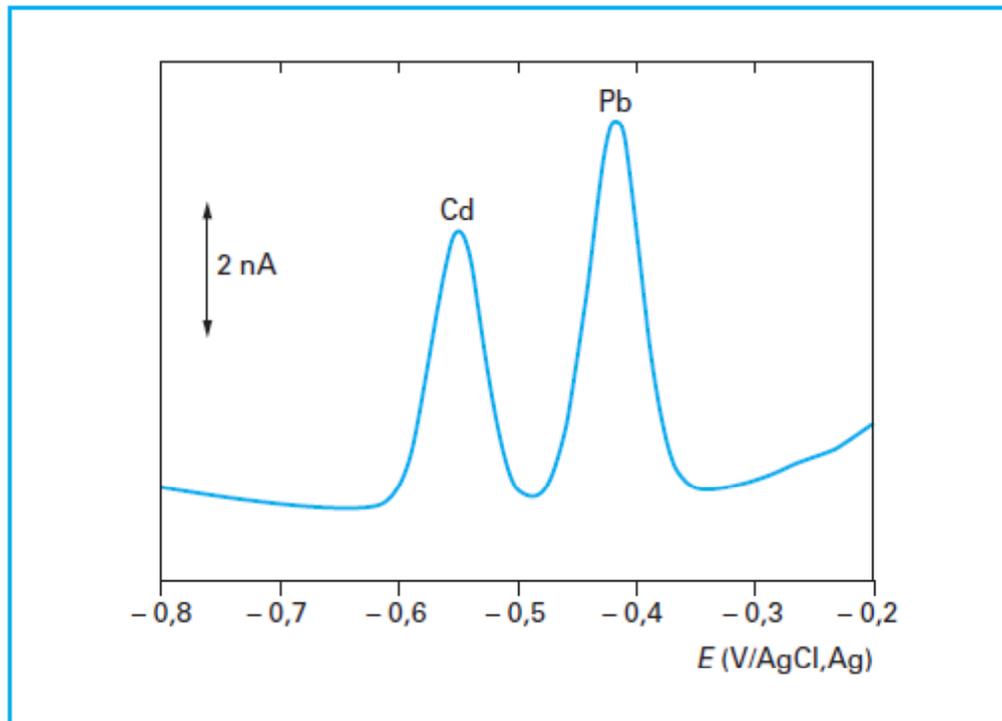


Figure 16 – Évolution du voltampérogramme cyclique de la réduction de l'ion  $\text{NO}_2^-$  dans l'acétonitrile, en fonction de la vitesse de balayage de potentiel  $\mathcal{V}$  (d'après [10])

**Exemple d'allures de courbes pour des espèces en solution**  
**Dépend du régime de diffusion, de la concentration ....**

## Détection par polarographie (courbes intensité-potentiel) sur électrode de mercure

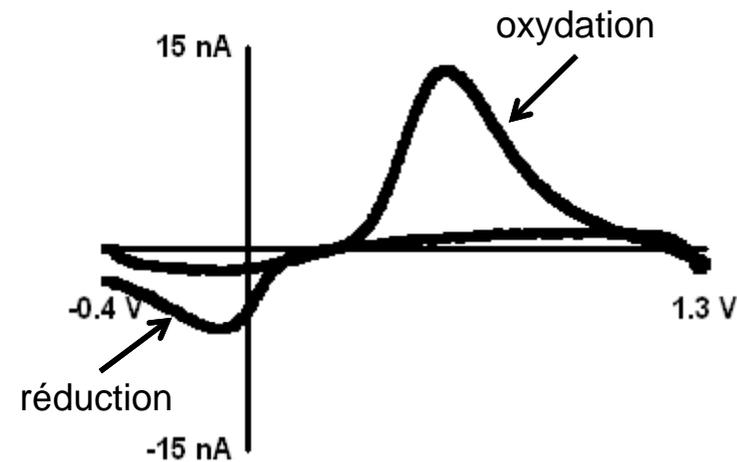
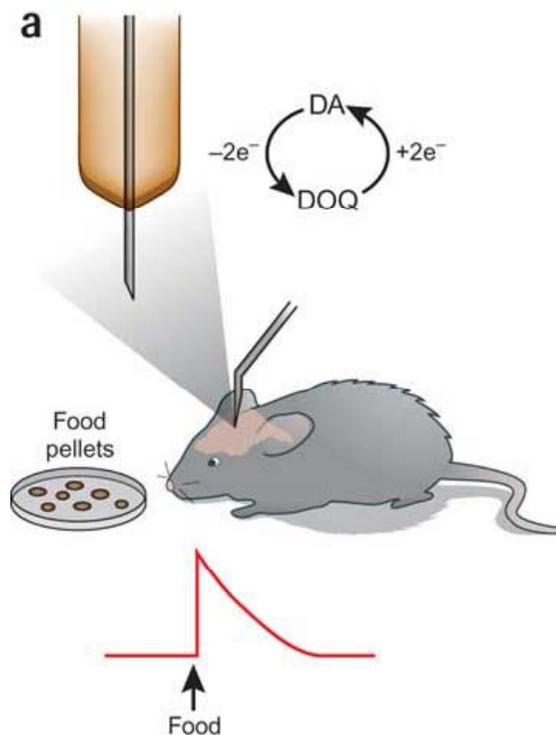
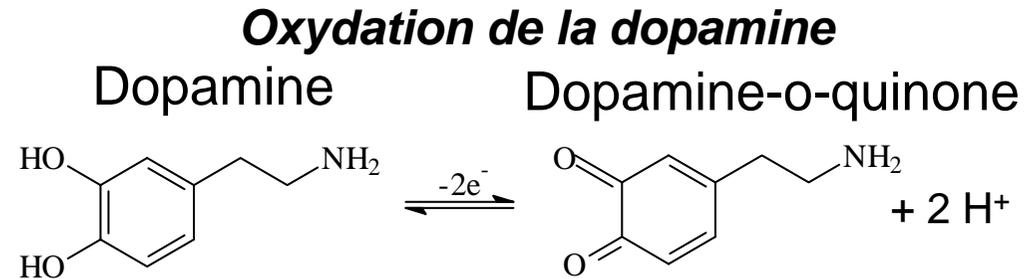
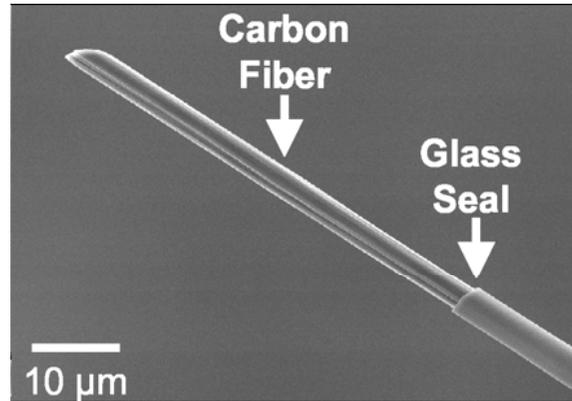
Tous domaines d'application (eaux usées, pharmacologie, alimentation, métallurgie...)



**Analyse par redissolution anodique d'un échantillon d'eau du robinet mettant en évidence la présence de Cd et de Pb (électrode : goutte de mercure pendante, redissolution par polarographie impulsionnelle différentielle)**

# Méthodes électrochimiques/ Capteurs

Mesures in vivo avec des UME (essentiellement: caractérisation de neurotransmetteurs et de leurs métabolites)



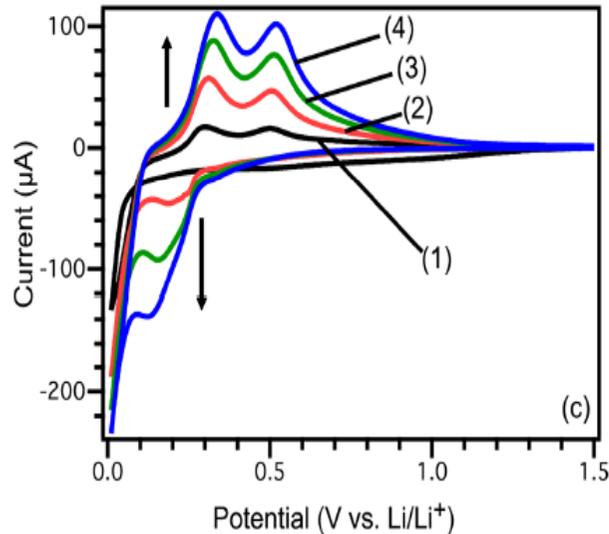
Voltampérométrie à 400 V/s  
(ligne de base soustraite)

# ✓ Déterminer les performances des matériaux

**Matériaux pour le stockage de l'énergie**

Exemple: matériau pour batterie au lithium (silicium)

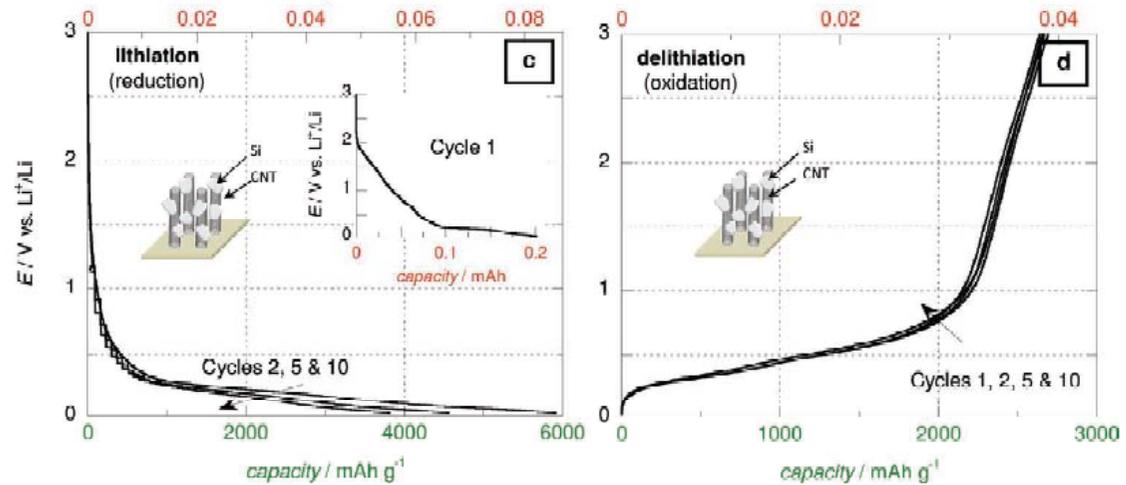
## Voltampérométrie



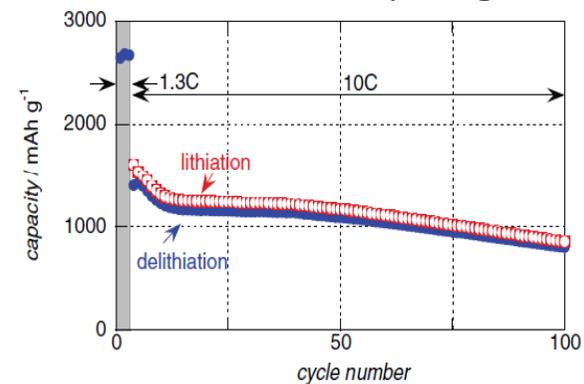
K. W. Schroder et al, Journal of Physical Chemistry 116 (2012) 19737

## Chronopotentiometrie à intensité contrôlée

Capacité  $\leftrightarrow$  temps



## tenue en cyclage



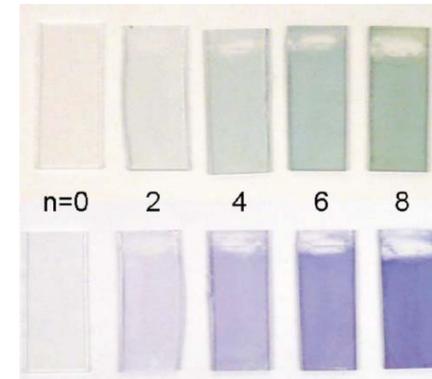
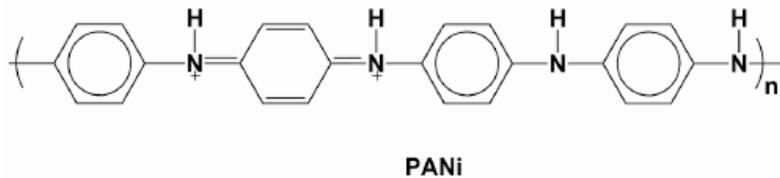
High-Rate Capability Silicon Decorated Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Li-Ion Batteries

A. Gohier, B. Iaïk, Advanced Material 24 (2012) 2592

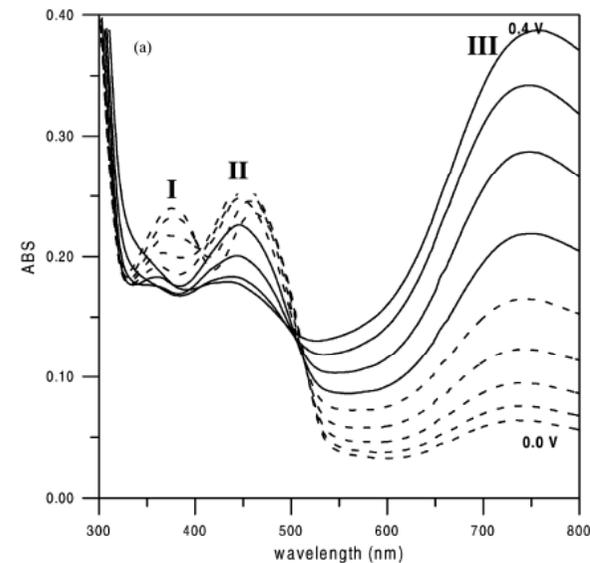
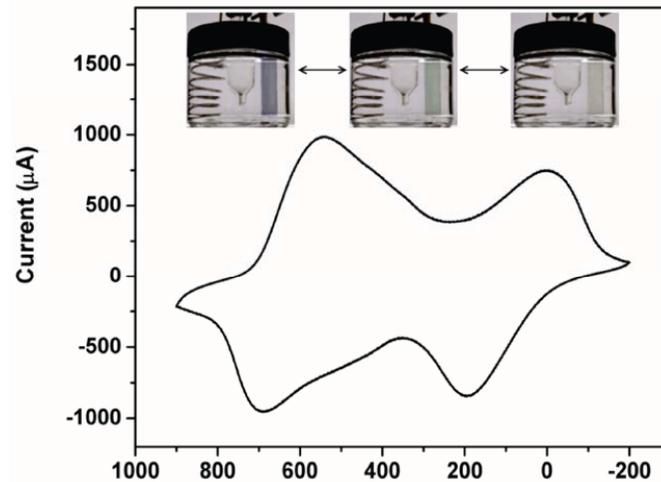
# METHODES ELECTROCHIMIQUES COUPLEES IN SITU OU EX SITU

A DES MESURES GRAVIMETRIQUES (Microbalance à quartz),  
SPECTROMETRIQUES (UV-visible)...

Electrochromisme des polymères conducteurs



*L.-M. Huang et al./Synthetic Metals 130 (2002) 155-163*



# PLAN du COURS

- Chapitre 1: Production de réactions électrochimiques
- Chapitre 2: Méthodes voltampérométriques pour des espèces en solution
- Chapitre 3: Voltampérométrie pour des espèces adsorbées ou des films
- Chapitre 4: Electrochimie des matériaux (Electrodes volumiques)