

# TABLE DES MATIÈRES

<b>1 - Notions de base.....</b>	<b>1</b>
1.1 - Introduction .....	1
1.1.1 - Etymologie .....	1
1.1.2 - Evolution historique des idées.....	2
1.1.3 - Importance économique et sociologique .....	4
1.2 - Oxydoréduction.....	8
1.2.1 - Notion moderne d'oxydoréduction .....	8
▶ Les origines de la pile VOLTA.....	10
1.2.2 - Nombre d'oxydation.....	13
1.2.3 - Comment écrire une demi-réaction rédox .....	14
1.3 - Notion de courant.....	17
1.3.1 - Grandeurs macroscopiques définissant le courant .....	17
1.3.1.1 - Densité de courant.....	17
1.3.1.2 - Courant.....	18
1.3.1.3 - Electroneutralité et courant conservatif .....	18
1.3.2 - Milieux conducteurs.....	19
1.3.2.1 - Différents porteurs de charge .....	19
1.3.2.2 - Différentes classes de conducteurs.....	20
▶ Des électrodes.....	22
1.3.3 - Electrodes et interfaces.....	23
1.4 - Description et fonctionnement d'une chaîne électrochimique .....	26
1.4.1 - Généralités.....	26
1.4.1.1 - Chaîne et cellule électrochimiques .....	26
1.4.1.2 - Polarité des électrodes .....	27
1.4.1.3 - Convention de signe du courant à une interface .....	28
▶ Convention sur le signe du courant .....	31
1.4.2 - Passage forcé du courant : situation d'électrolyse (ou de récepteur) .....	32
1.4.3 - Passage spontané du courant : situation de générateur.....	33
1.4.4 - Passage spontané ou passage forcé du courant .....	35
1.5 - Notions de potentiel - tension - polarisation .....	35
1.5.1 - Tensions et potentiels dans une cellule électrochimique.....	35
1.5.1.1 - Electrode standard à hydrogène .....	36
1.5.1.2 - Electrodes de référence.....	36
1.5.1.3 - Polarité des électrodes .....	40
1.5.2 - Polarisations et surtensions dans une cellule électrochimique.....	41

1.6 - Expériences d'électrochimie .....	42
1.6.1 - Dispositifs de mesure .....	42
1.6.2 - Dispositifs d'alimentation et de contrôle .....	42
▶ Appareils électrochimiques.....	44
1.6.3 - Différents types de contrôle électrique .....	45
1.6.4 - Régime stationnaire .....	46
1.6.5 - Principales méthodes électrochimiques .....	48
Questions sur le chapitre 1 .....	50

## 2 - Description simplifiée des systèmes électrochimiques .....

2.1 - Caractéristiques des systèmes à l'équilibre thermodynamique .....	53
2.1.1 - Répartition des potentiels électriques à l'équilibre.....	54
2.1.2 - Potentiométrie à l'équilibre .....	55
2.1.2.1 - Loi de NERNST .....	55
2.1.2.2 - Potentiel standard apparent .....	58
2.1.2.3 - Les couples rédox de l'eau .....	59
▶ Régulation de la carburation des moteurs .....	60
2.2 - Caractéristiques des systèmes parcourus par un courant .....	62
2.2.1 - Phénomènes mis en jeu lors du passage du courant .....	62
2.2.1.1 - Conduction en volume .....	63
2.2.1.2 - Phénomènes aux interfaces.....	66
2.2.2 - Phénomènes faradiques.....	69
2.2.2.1 - Courant faradique et courant capacitif.....	69
2.2.2.2 - Loi de FARADAY.....	70
2.2.2.3 - Rendement faradique .....	71
▶ Stockage de l'énergie : les batteries Li Métal Polymère (LMP) .....	72
2.2.3 - Répartition de la tension de la cellule : profil de potentiel .....	74
2.2.4 - Chute ohmique dans un milieu conducteur .....	77
2.2.4.1 - Loi d'OHM et chute ohmique .....	77
2.2.4.2 - Sens de déplacement par migration .....	79
2.2.4.3 - Conductivités molaires et nombres de transport .....	82
2.2.4.4 - Electrolyte support.....	83
2.3 - Allure des courbes intensité-potentiel .....	85
2.3.1 - Caractéristiques générales .....	86
2.3.1.1 - Signe de la polarisation .....	86
2.3.1.2 - Courbes stationnaires .....	88
▶ Stockage de l'énergie : les supercapacités.....	90
2.3.2 - Rôle de la cinétique du transport de matière .....	91
2.3.2.1 - Existence d'un courant limite .....	91
2.3.2.2 - Potentiel de demi-vague .....	93
2.3.3 - Rôle de la cinétique de la réaction rédox .....	94
2.3.4 - Additivité des courants ou densités de courant faradiques.....	96
2.3.5 - Les couples rédox de l'eau.....	98
2.3.6 - Domaine d'électroactivité .....	102

2.4 - Prévision des réactions.....	104
2.4.1 - Evolution spontanée d'un système à l'abandon .....	104
2.4.2 - Points de fonctionnement d'un système électrochimique complet .....	107
2.4.3 - Prévision des réactions en fonctionnement récepteur.....	110
2.4.4 - Prévision des réactions en fonctionnement générateur.....	112
2.4.5 - Différents points de fonctionnement d'un système électrochimique.....	114
▶ Les premiers véhicules électriques.....	117

Questions sur le chapitre 2.....	119
----------------------------------	-----

### 3 - Description thermodynamique..... 123

3.1 - Notions de potentiel .....	123
3.1.1 - Potentiel électrique.....	124
3.1.1.1 - Potentiel électrique et électroneutralité.....	124
3.1.1.2 - Potentiels VOLTA et GALVANI.....	125
3.1.2 - Potentiels chimique et électrochimique .....	126
3.1.2.1 - Potentiel chimique.....	126
3.1.2.2 - Potentiel électrochimique.....	128
3.1.2.3 - Convention des tables de données thermodynamiques.....	129

3.2 - Equilibre thermodynamique d'un système monophasique .....	130
3.2.1 - Solution électrolytique.....	131
3.2.1.1 - Activité et coefficient d'activité moyens .....	131
3.2.1.2 - Force ionique .....	133
▶ Corrosion des bétons armés .....	134
3.2.1.3 - Modèle de DEBYE-HÜCKEL.....	136
3.2.2 - Electrode métallique.....	140
3.2.2.1 - Potentiel électrochimique.....	140
3.2.2.2 - Energie de FERMI.....	140
3.2.2.3 - Travail d'extraction.....	140

3.3 - Equilibre thermodynamique d'une interface.....	141
3.3.1 - Equilibre thermodynamique d'une interface non-réactive.....	141
3.3.2 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive .....	143
3.3.3 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive mettant en jeu une seule réaction entre espèces neutres .....	146
3.3.4 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive mettant en jeu une seule réaction entre espèces chargées .....	147
3.3.4.1 - Jonction simple avec échange d'une seule espèce chargée .....	147
3.3.4.2 - Interface électrochimique réactive avec une seule réaction .....	150
3.3.5 - Jonction ou interface réactive multiple.....	151

3.4 - Etude thermodynamique des systèmes électrochimiques .....	153
3.4.1 - Cellules électrochimiques sans jonction ionique.....	153
▶ Electrochimie et neurobiologie .....	154
3.4.1.1 - Grandeurs thermodynamiques de réaction .....	156
3.4.1.2 - Loi de NERNST .....	158

3.4.1.3 - Prise en compte de plusieurs équilibres chimiques .....	160
3.4.1.4 - Cas particuliers de l'intervention d'équilibres acido-basiques .....	161
3.4.2 - Aspects expérimentaux .....	163
3.4.2.1 - Jonctions ioniques .....	163
3.4.2.2 - Electrodes de référence.....	163
▶ Production industrielle d'aluminium en France .....	168
Questions sur le chapitre 3.....	171
<b>4 - Passage d'un courant : processus hors équilibre.....</b>	<b>173</b>
4.1 - Bilans de matière.....	173
4.1.1 - Définitions des grandeurs macroscopiques liées au courant.....	173
4.1.1.1 - Flux de matière.....	173
4.1.1.2 - Densité de courant.....	174
4.1.1.3 - Nombre de transport .....	175
4.1.2 - Bilan volumique de matière.....	176
4.1.3 - Bilan interfacial de matière.....	180
4.1.3.1 - Cas général.....	180
4.1.3.2 - Espèces adsorbées .....	182
4.1.3.3 - Interfaces électrochimiques .....	183
4.1.4 - Démonstration de la loi de FARADAY.....	184
▶ Conservation-restauration d'objets archéologiques .....	186
4.2 - Passage d'un courant dans un milieu conducteur monophasique.....	189
4.2.1 - Phénomènes de conduction : approche macroscopique.....	190
4.2.1.1 - Différents moteurs du transport .....	190
4.2.1.2 - Thermodynamique des processus irréversibles linéaires .....	191
4.2.1.3 - Lien entre migration et diffusion .....	193
4.2.1.4 - Expression des densités de flux molaire de matière et de courant.....	194
4.2.1.5 - Equations générales dans un conducteur monophasique .....	197
4.2.2 - Phénomènes de conduction : mécanismes et ordres de grandeur.....	201
▶ Les piles à combustible.....	202
4.2.2.1 - Exemples de mécanisme de conduction .....	204
4.2.2.2 - Mesures de conductivité.....	206
4.2.2.3 - Ordres de grandeurs des paramètres de conduction .....	209
4.2.2.4 - Modèles pour les solutions infiniment diluées.....	209
▶ Electrodialyse.....	214
4.2.2.5 - Cas des solutions concentrées.....	216
4.2.3 - Cas où la chute ohmique ne suit pas la loi d'OHM macroscopique .....	216
4.3 - Passage d'un courant à travers une interface électrochimique.....	217
4.3.1 - Profils de potentiel et de concentration à une interface.....	218
4.3.1.1 - Profil de potentiel.....	218
4.3.1.2 - Profils de concentration.....	219
4.3.1.3 - Exemple de régime transitoire : la diffusion semi-infinie.....	224
4.3.1.4 - Exemple de régime stationnaire : modèle de NERNST.....	227
4.3.1.5 - Sens des différentes densités de courant .....	229

4.3.2 - Modèle cinétique d'une réaction hétérogène.....	230
4.3.2.1 - Généralités .....	230
4.3.2.2 - Vitesse d'une réaction hétérogène .....	231
4.3.2.3 - Modèle cinétique simplifié du mécanisme E (une étape).....	232
4.3.2.4 - Contrôle cinétique ou étape cinétiquement limitante, déterminante .....	234
4.3.2.5 - Réversibilité et irréversibilité d'une étape élémentaire de réaction .....	236
4.3.2.6 - Rapidité d'un couple rédox.....	237
4.3.3 - Polarisation d'une interface électrochimique en régime stationnaire.....	238
4.3.3.1 - Profils de concentration et expression des courants limite .....	239
▶▶ Microscopie Electrochimique à Balayage (SECM) .....	240
4.3.3.2 - Systèmes rédox rapides .....	244
4.3.3.3 - Systèmes rédox lents.....	246
4.3.3.4 - Cas général.....	251
4.4 - Systèmes électrochimiques complets parcourus par un courant.....	253
4.4.1 - Cellule à un compartiment .....	253
4.4.1.1 - Cas où tous les états stationnaires obtenus sont à courant nul .....	254
4.4.1.2 - Obtention d'états stationnaires à courant non-nul .....	256
4.4.2 - Cellule à deux compartiments séparés .....	258
4.4.2.1 - Différents types de séparation.....	258
4.4.2.2 - Obtention d'états stationnaires à courant non-nul .....	260
4.4.2.3 - Caractéristiques du régime transitoire : bilan HITTORF.....	262
▶▶ Expérience de bilan HITTORF .....	263
4.4.2.4 - Applications industrielles .....	265
Questions sur le chapitre 4.....	267
<b>Annexes</b> .....	271
A.1.1 - Tension de jonction ionique à courant nul.....	271
Relation de HENDERSON et ses conséquences pratiques .....	271
Eléments de démonstration de la relation de HENDERSON.....	273
A.1.2 - Potentiostat et intensiostat .....	275
Potentiostat.....	275
Intensiostat.....	276
A.2.1 - Allure de la courbe intensité-potential pour la réduction de l'eau ou des protons : rôle de la cinétique du transport de matière.....	277
A.2.2 - Différents points de fonctionnement d'un système électrochimique .....	282
A.3.1 - Potentiel électrique : potentiels VOLTA et GALVANI .....	285
A.3.2 - Activité moyenne d'un soluté dans un électrolyte .....	287
Chaînes électrochimiques sans jonction ionique .....	288
Chaînes électrochimiques avec jonction ionique .....	289
A.3.3 - Modèle de DEBYE-HÜCKEL.....	291

A.3.4 - Equilibre thermodynamique d'une interface réactive	
mettant en jeu une seule réaction entre espèces chargées ou pas .....	294
Echange d'une espèce neutre M .....	295
Echange d'un cation $M^+$ .....	295
Équilibre rédox à une interface électrochimique .....	297
A.4.1 - Mise en évidence du rôle d'un électrolyte support sur le transport	
de matière et de ses conséquences dans une cellule d'électrolyse .....	299
Solution sans électrolyte support (solution $S_1$ ) .....	301
Solution avec électrolyte support (solution $S_2$ ) .....	310
A.4.2 - Profils de concentration à une interface .....	317
Chronopotentiométrie avec diffusion plane semi-infinie .....	318
Chronopotentiométrie avec diffusion plane stationnaire .....	320
Chronopotentiométrie avec diffusion-convection selon le modèle de NERNST .....	320
Chronoampérométrie avec diffusion plane stationnaire .....	322
A.4.3 - Réaction électrochimique multiélectronique .....	323
Système contrôlé par le transport de matière (nernstien) .....	326
Première étape irréversible et cinétiquement déterminante .....	326
Système à 2 électrons avec $E^{\circ}_2 \gg E^{\circ}_1$ .....	327
Système à 2 électrons avec $E^{\circ}_2 = E^{\circ}_1$ .....	329
Système à 2 électrons avec $E^{\circ}_2 \ll E^{\circ}_1$ en contrôle par le transfert de charge .....	329
Système à 2 électrons avec $E^{\circ}_2 \ll E^{\circ}_1$ en régime mixte .....	331
Equations des courbes tracées dans cette annexe .....	332
A.4.4 - Rapidité, réversibilité et contrôle cinétique .....	336
Courant limite .....	337
Contrôle cinétique .....	338
Réversibilité / irréversibilité .....	341
Contrôle par le transport de matière vs réversibilité .....	342
Nernstien .....	343
Equations des courbes tracées dans cette annexe .....	344

**Fiches de synthèse** ..... 347

**Réponses** ..... 357

**Bibliographie** ..... 369

**Principaux symboles** ..... 373

**Index** ..... 379