

TABLE DES MATIERES

1 - Notions de base	1
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 - Polarisation 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 53

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 arm�es	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
4 - Passage d'un courant : processus hors équilibre.....	173
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
▶ Microscope 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
Annexes	271
A.1.1 - Tension de jonction ionique à courant nul.....	271
Relation de HENDERSON et ses conséquences pratiques	271
Éléments de démonstration de la relation de HENDERSON	273
A.1.2 - Potentiostat et intensiostat	275
Potentiostat.....	275
Intentiostat	276
A.2.1 - Allure de la courbe intensité-potentiel 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 NERNST320	
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 $E_2^\circ \gg E_1^\circ$	327
Système à 2 électrons avec $E_2^\circ = E_1^\circ$	329
Système à 2 électrons avec $E_2^\circ \ll E_1^\circ$ en contrôle par le transport de charge	329
Système à 2 électrons avec $E_2^\circ \ll E_1^\circ$ 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	371
Index	377