

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS.....	9
CHAPITRE I	
PROCESSUS AUX ELECTRODES. LA DOUBLE COUCHE ELECTROCHIMIQUE.....	11
1- Electrode.....	11
2- La double couche électrochimique.....	11
3- Tension d'électrode.....	13
4- Capacité intégrale et capacité différentielle de la double couche.....	14
4.1- Définition.....	14
5- Contribution respective des différentes zones de l'interphase à la capacité différentielle de la double couche.....	15
CHAPITRE II	
EQUILIBRE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE FORMULE DE NERNST.....	19
1- Définition et caractérisation d'un système électrochimique.....	19
2- Fonction d'état et potentiels électrochimiques.....	19
2.1- Définitions.....	20
2.2- Fonctions d'état chimique d'un système électrochimique.....	20
3- Equilibre d'un système électrochimique.....	22
3.1- Condition générale d'équilibre.....	23
3.2- Equilibre d'un système électrochimique monophasé.....	25
3.3- Equilibre de deux phases métalliques en contact.....	26
3.4- Equilibre d'un électrode. Tension absolue.....	26
3.5- Tension relative d'un électrode.....	28
4- Enthalpie libre chimique et électrochimique de la réaction d'électrode.....	30
5- Différence de potentiel de jonction.....	31
5.1- Cas d'un seul électrolyte. Formule de PLANCK-HENDERSON.....	32
CHAPITRE III	
CONSEQUENCES ET APPLICATION DE LA FORMULE DE NERNST.....	35
1- Electrodes.....	35
2- Electrodes Métalliques.....	36

2.1- Electrodes de première espèce	36
2.2- Electrodes de deuxième espèce	37
2.3- Electrode de troisième espèce	39
2.4- Electrode à gaz	39
3- Influence du pH sur la tension d'un système	40
4- Application à l'étude des diverses réactions	40
4.1- Prévion des réactions rédox. Dismutation et antidismutation	40
5- Relation entre les tensions rédox des différents système d'un même élément.....	41
5.1- Formule de LUTHER.....	41
6- Diagramme de FROST.....	43
7- rH et rO d'un système rédox.....	47
7.1- Définition.....	47
7.2- Expression du rH et du rO d'un système rédox.....	47
7.3- Relation entre rH et rO	48
CHAPITRE IV LES DIAGRAMMES TENSION -pH	49
1- ETUDE PRELIMINAIRE DE QUELQUES CAS SIMPLES...	49
1.1- Etude théorique du diagramme de l'eau	49
2- EXEMPLE DE TRACE DE DIAGRAMME.....	51
3- IMMUNITÉ, CORROSION, PASSIVATION.....	55
CHAPITRE V THERMODYNAMIQUE DES CELLULES GALVANIQUES	57
1- Définition	57
2- Tension électrique d'une cellule galvanique	57
3- Réaction de cellule	58
4- Cellules de concentrations et cellules de gravité.....	59
5- Diagramme e- pH d'une cellule galvanique	60
6- Variation de E avec T. Formule de Gibbs-HELMOLTZ	61
7- Cellules à combustibles	61
CHAPITRE VI DETERMINATION EXPERIMENTALE DES POTENTIELS CHIMIQUES STANDARDS	63
1- CONVENTIONS DE LATIMER	63
1.1-Potentiel chimique standards d'un corps pur	63
1.2-Potentiel chimique standard d'un corps dissous non ironisé	63
1.3-Potentiel chimique standard d'un ion dissous	63

DETERMINATION PRATIQUE DES POTENTIELS CHIMIQUES STANDARDS	63
2.1- Mesure électrochimique.....	63
3-Anciennes méthodes de Latimer permettant le calcul de e^0 ...	63
3.1- Première méthode de Latimer	63
3.2- Deuxième méthode de Latimer	63
CHAPITRE VII ELEMENTS DE CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE	63
1- POLARISATION ET SURTENSION D'ELECTRODE	63
1.1-Définition	63
1.2 Vitesse d'une réaction électrochimique	63
1.3-Relation de DONDER POURBAIX	63
2- COURBES DE POLARISATION.....	63
2.1- Tracé des courbes de polarisation	63
a)- Montage potentiodynamique	63
b)- Montage intensiotatique	63
c)- Montage potentiostatique	63
2.2- Allure des courbes de polarisation.....	63
3- LOI DE TAFEL	63
CHAPITRE VIII RELATIONS FONDAMENTALES DE LA CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE. LA LOI DE BUTLER-VOLMER	63
1- ANCIENNE THEORIE DE LA SURTENSION D'HYDROGENE.....	63
2- THEORIE DE LA SURTENSION D'ACTIVATION.....	63
2.1- Formule de BUTLER-VOLMER.....	63
2.2- Courbes de polarisation.....	63
3- LOIS LIMITES DE LA SURTENSION	63
3.1- Cas des fortes surtensions. Approximation de TAFEL....	63
3.2- Cas des faibles surtensions. Approximation à l'origine...	63
3.3- Circuit équivalent à une électrode	63
4- FACTEURS INFLUANTS LA DENSITE DE COURANT D'ECHANGE VARIATION DE I AVEC LES CONCENTRATIONS	63
5- CAS DES REACTIONS D'ORDRE DIFFERENT DE 1....	63
CHAPITRE IX CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE EN REGIME DE DIFFUSION OU DE CRISTALLISATION	63
1- REGIME DE TRANSFERT- DIFFUSION	63
2- EQUATION DE LA SURTENSION	63

3- FORME DE LA COURBE DE POLARISATION :	
Courants partiels	100
4- RESISTENCE DE POLARISATION	101
DE L'ELECTRODE.....	102
5- REGIME PUR DE DIFFUSION.....	105
6- REGIME MIXTE DE TRANSFERT-CRISTALLISATION..	105
6.1- Processus élémentaires	105
6.2- Equation de la surtension.....	107
6.3- Résistance de polarisation de cristallisation.....	107
6.4- Régime pur de cristallisation.....	107
EXERCICES CORRIGES.....	109
I-LES EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION.....	111
II- CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE.....	114

HISTORIQUE CONDENSE DE L'ELECTROCHIMIE

L'historique de l'Electrochimie remonte vers la fin du 18ème et le début du 19ème. L'évolution de cette discipline a pour origine la réalisation de la première pile, un événement considérable et qui a conditionné en partie le développement de l'électrochimie moderne.

La pile VOLTA a vu le jour pendant que GALVANI réalisait ses célèbres expériences sur l'action du courant électrique sur les nerfs de grenouilles. Il y a eu beaucoup de savants sur l'origine physique des phénomènes observés. Leurs travaux ont abouti à des conclusions importantes sur les "effets chimiques du courant électrique". Les travaux d'AMPERE en électromagnétisme pour que ces découvertes expérimentales soient mieux intégrées dans le contexte de l'électricité au XIXème siècle.

L'Electrochimie a commencé surtout avec l'étude des phénomènes d'électrolyse.

Depuis fort longtemps, un nombre considérable de travaux expérimentaux ont été réalisés sur l'électrolyse et sur les générateurs électrochimiques bien avant les travaux de VOLTA. Il faut pas oublier que depuis cette période datent deux cellules qui sont encore d'actualité: le couple dit LECLANCHE que nous symboliserons par $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}|\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+|\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et le couple PLANTE que nous symboliserons par $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$. A cette époque, il y avait aussi déjà des procédés de fabrication par électrolyse dont le plus célèbre est l'électrometallurgique d'obtention de l'aluminium.

Partant de ces considérations historiques, nous retiendrons que les chimistes d'alors avaient une préoccupation technique très prononcée: faire réagir les métaux. Donc l'idée était de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Les réactions aux électrodes soit pour produire soit pour consommer l'énergie électrique. La préoccupation des chimistes a aussi été l'étude des solutions puis des électrolytes. Elle commence à apparaître. Elles se concrétiseront qu'avec la célèbre hypothèse de DEBYE-HÜCKEL pour la dissociation ionique puis avec les travaux de la période la plus récente de D'OSTWALD, KOHLRAUSCH, DEBYE-HÜCKEL et ONSAGER.

Il apparaît ainsi que l'électrochimie se situe dans un contexte multidisciplinaire d'une part et le milieu interface électrode-milieu ionique d'autre part. Ces deux aspects sont étroitement liés voire complémentaires car sans une meilleure connaissance de l'interface, il est difficile d'aborder l'étude de l'interface pour y suivre l'évolution des