

Électrochimie des solutions

Cours N°1

09.09.2025

Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

pardis.naderasli@epfl.ch

li.jiajun@epfl.ch

CV:

- 2009 – 2019: Ba+Ma+Phd EPFL (Chimie et Génie Chimique)
 - Master: LEPA (Laboratoire d'Électrochimie Physique et Analytique (Pr. Hubert Girault)
 - Doctorat: LEPA. «Charge transfer reaction at the interface between two immiscible electrolytes solutions»
- 2020 – 2023: Ingénieur Innovation, GreenGT SA (PàC H₂)
- 2023 – «Battery algorithms developer», CSEM

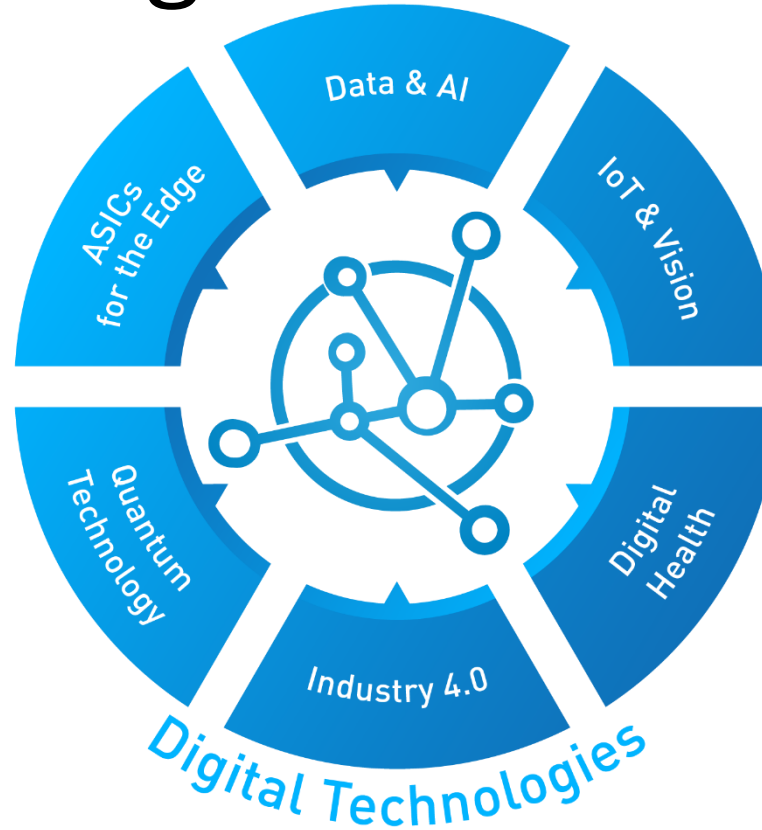
CSEM at a glance [\(link to complete presentation\)](#)

We are a public-private,
non-profit, Swiss
technology innovation center.

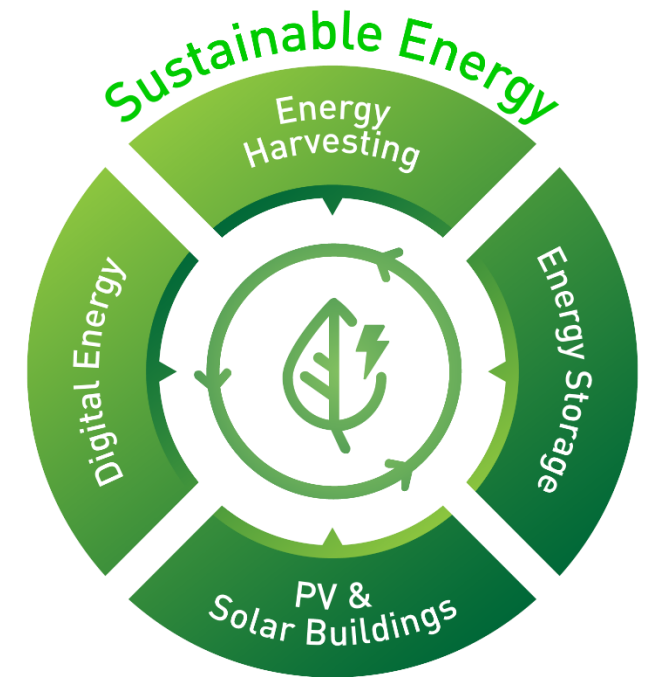
We enable competitiveness
through innovation by
developing and transferring
world-class technologies to
industry.



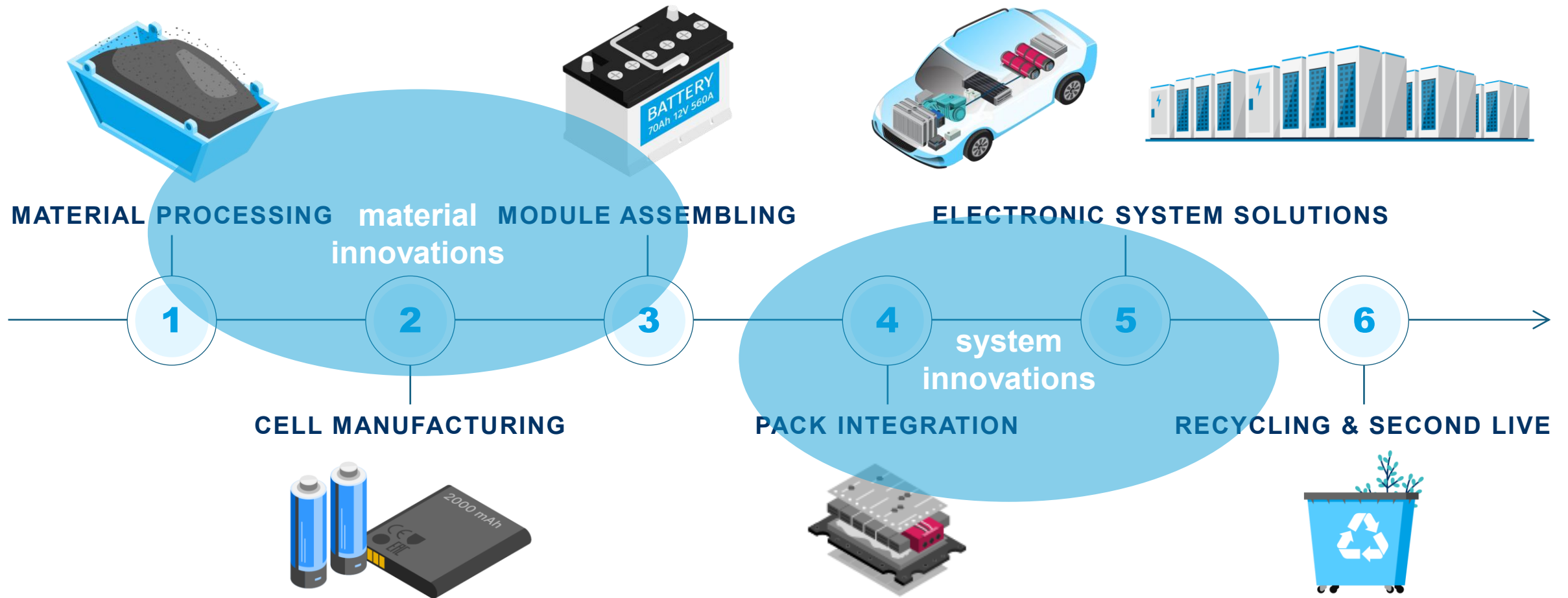
CSEM Research Program [\(link\)](#)



Interdisciplinary Programs



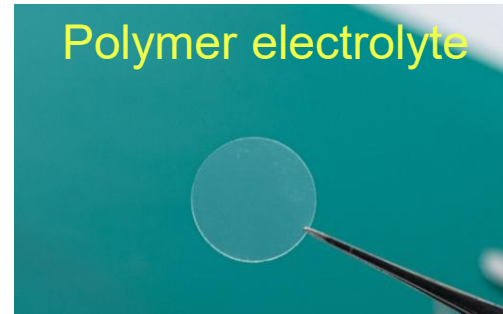
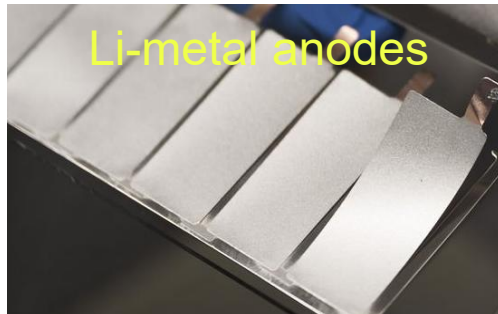
FOCUS of the CSEM Battery Innovation Hub



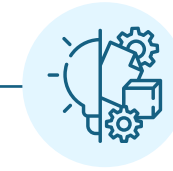
USP



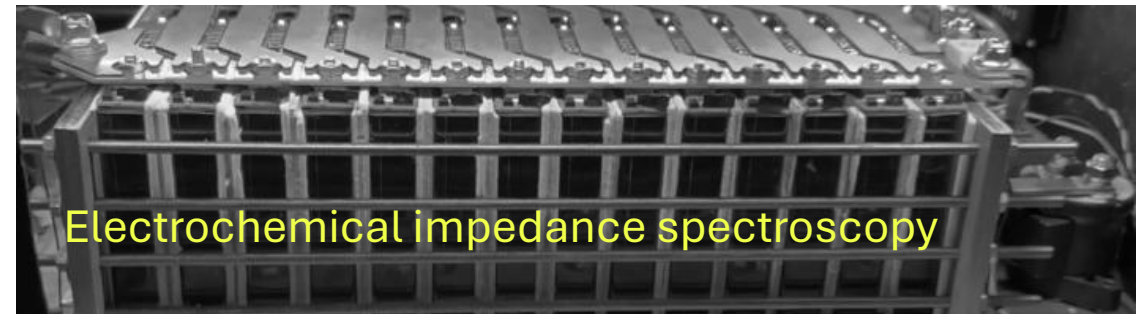
MATERIALS INNOVATIONS



- **Innovative solutions** for the batteries of the future
- A **dynamic and diverse team**, combining academic training with solid industrial experience
- **Unique infrastructure** dedicated to the development, prototyping and testing of disruptive battery technologies



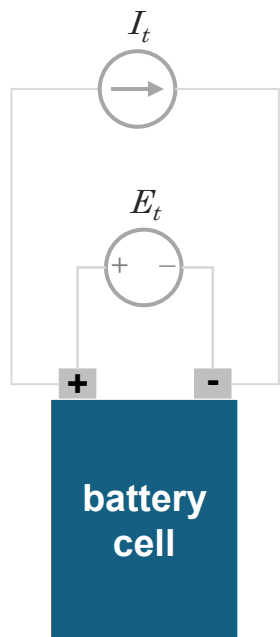
SYSTEM INNOVATIONS



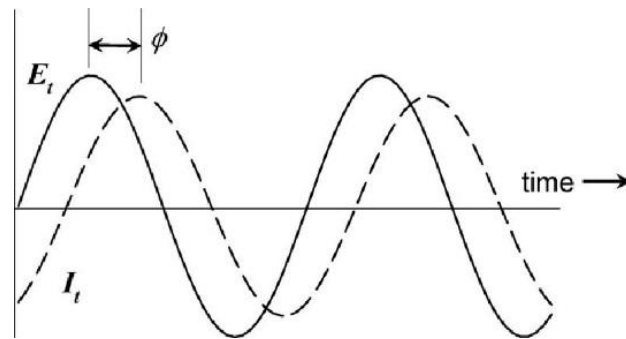
- Recognized experts in **electrochemical impedance spectroscopy (EIS)**, a non-invasive analysis method widely used in laboratories
- Expertise in the **interpretation of EIS signals** and their **application in BMS**
- A **dynamic team** committed to developing market-ready solutions, with the **infrastructure** to test them

Spectroscopie d'impédance électrochimique

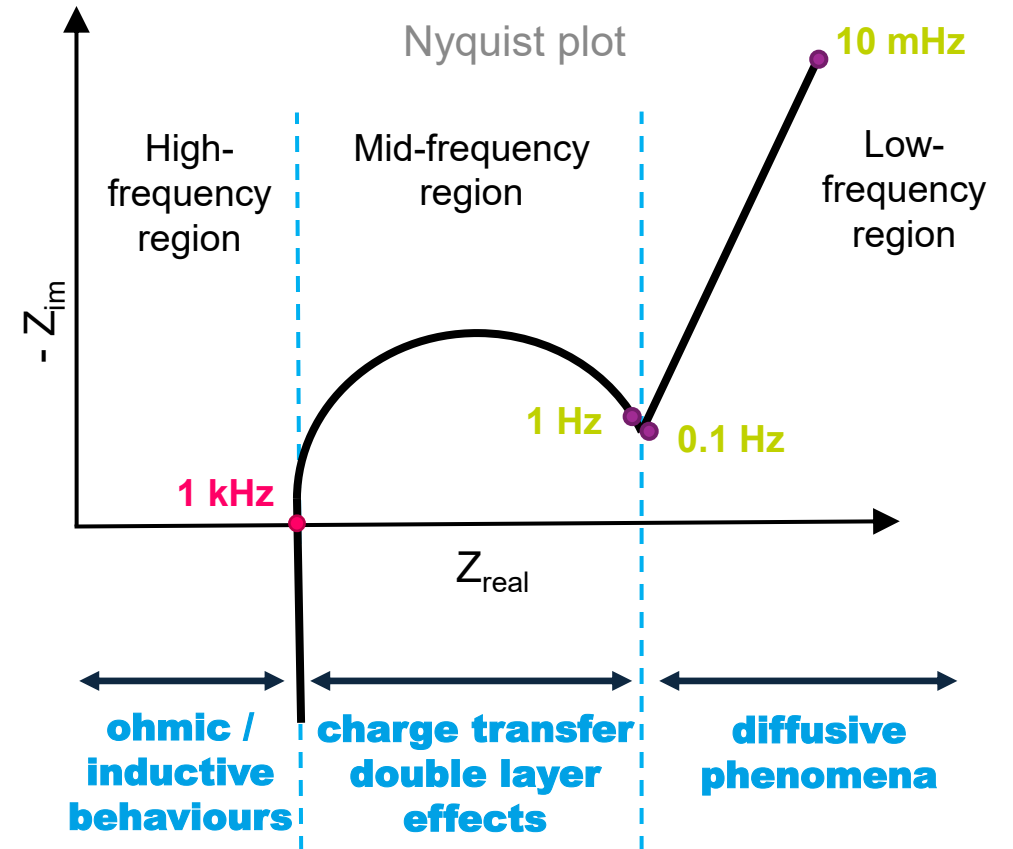
measurement setup



low amplitude sinusoidal voltage or current excitation over a range of frequencies

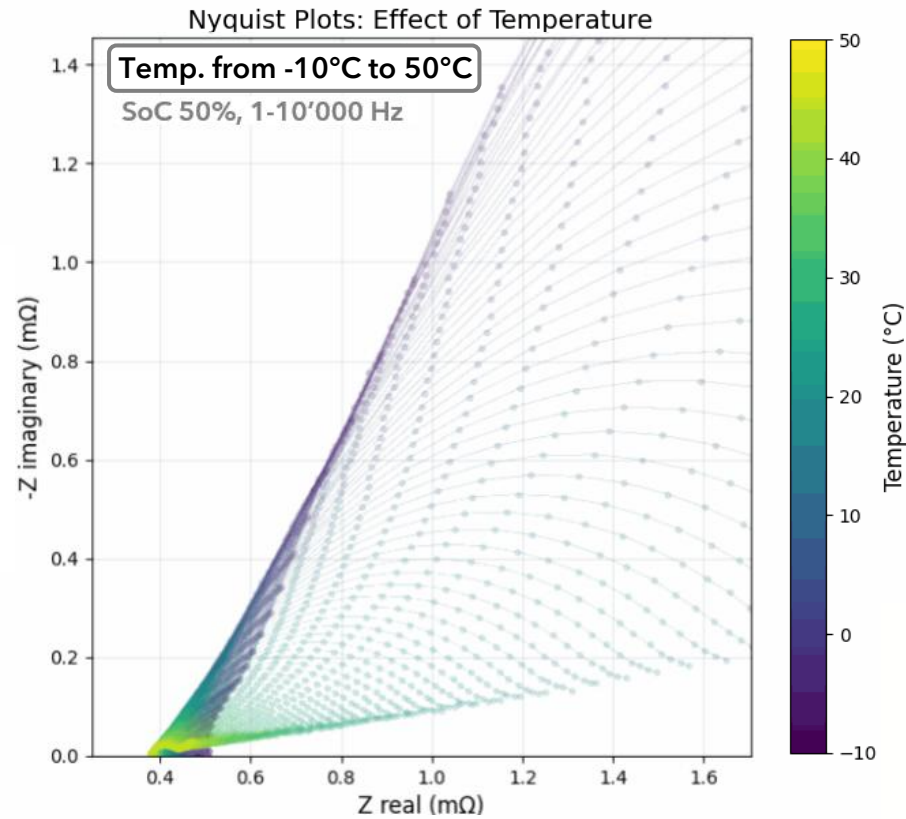


$$Z = \frac{E_t(t)}{I_t(t)} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)}$$

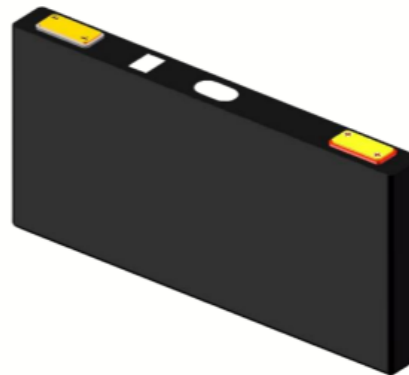
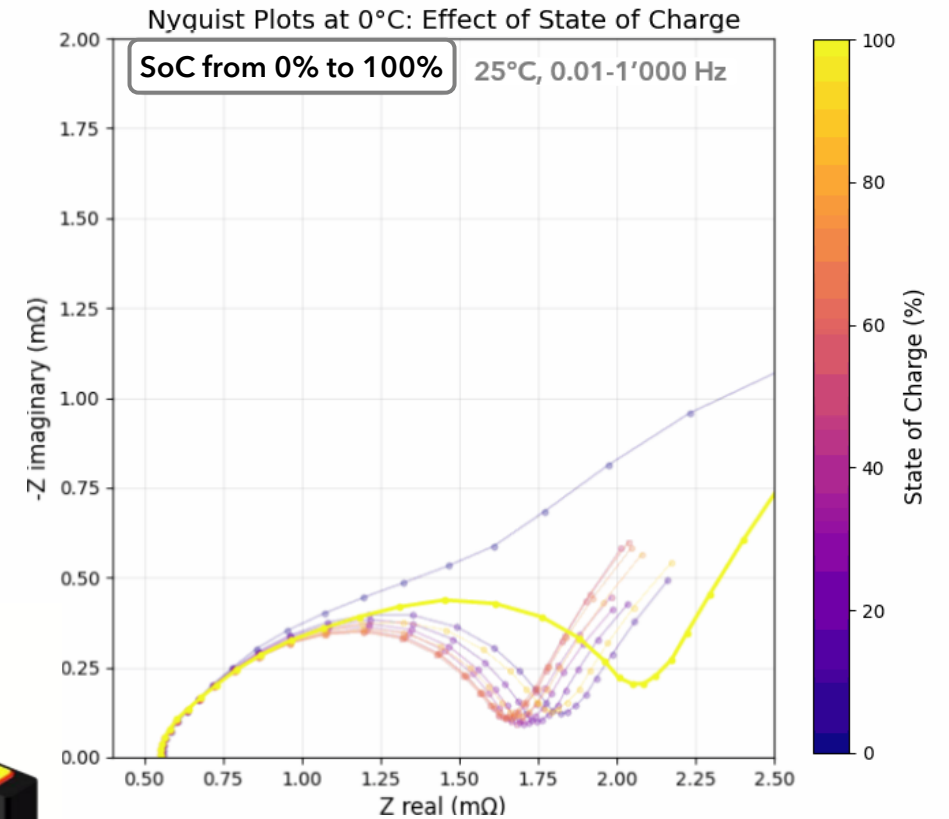


Signaux EIS réels

temperature dependency



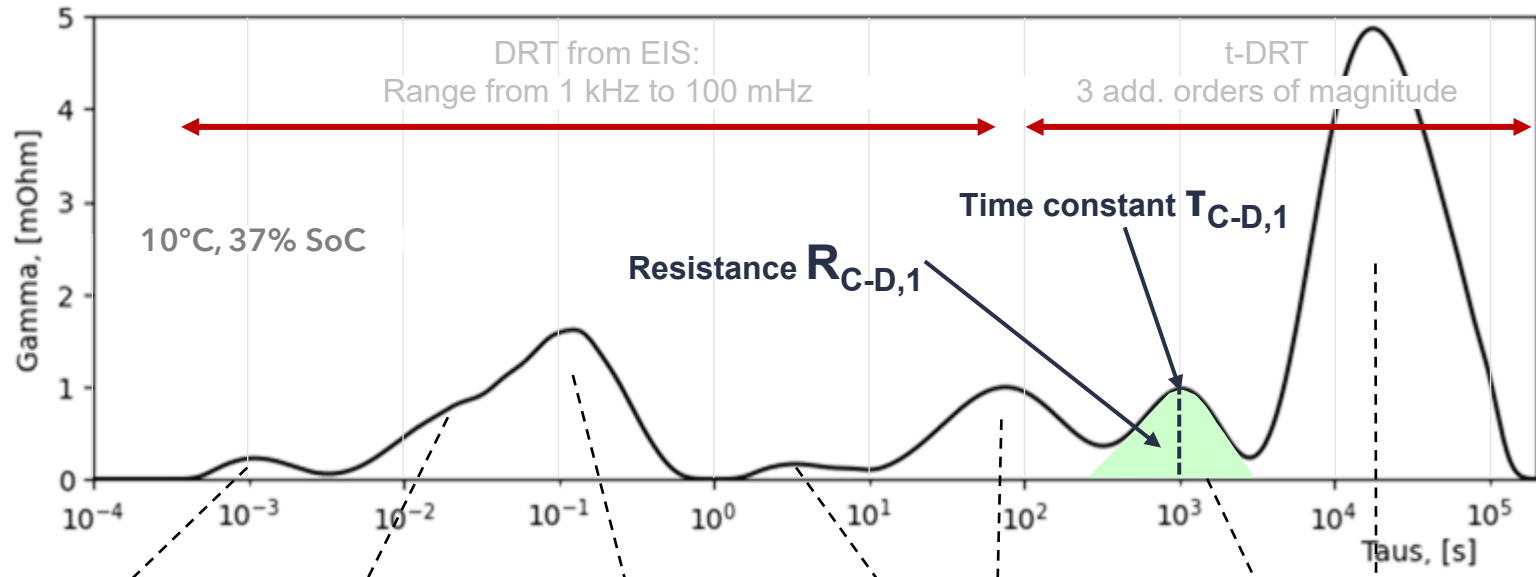
SoC dependency



75 Ah NCM cell with 220 Wh/kg
max. charge current: 1.6C/8C (cont./pulse)
max. discharge current: 3.5C/8C (cont./pulse)
4000 cycles @ 25°C, 1C/1C 10-95% SoC

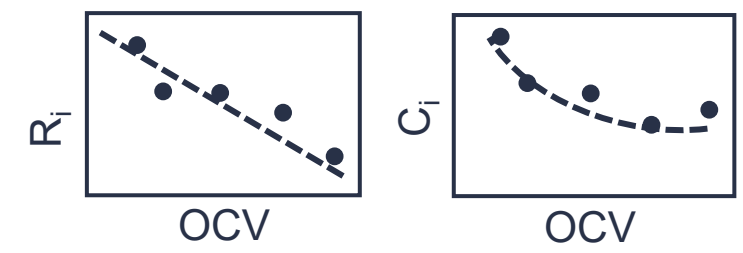
Interprétation signal EIS → Model Parameter ID

BESTIMATOR™



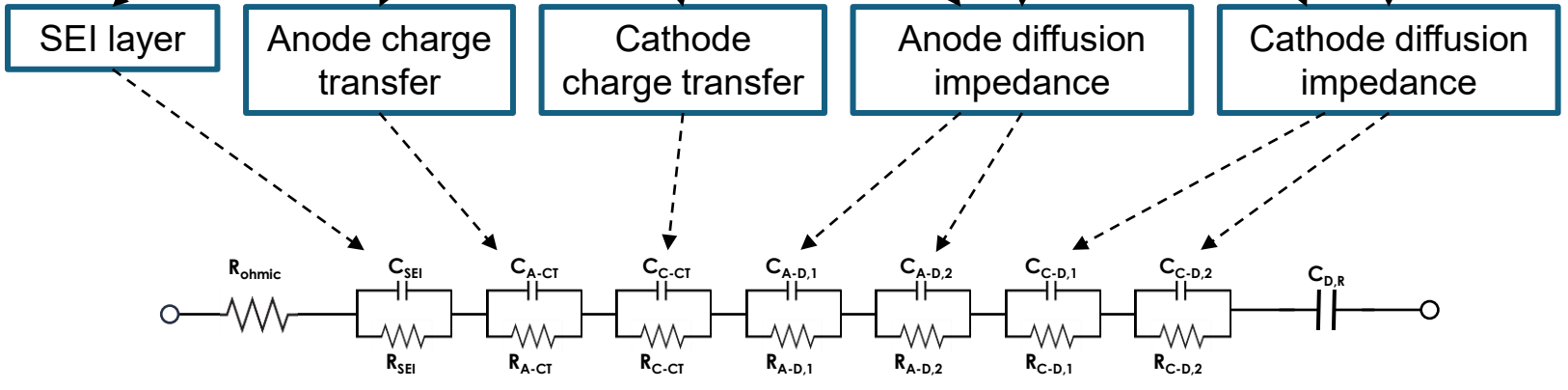
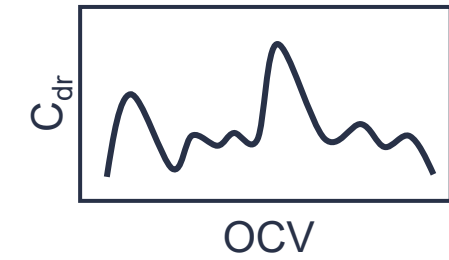
from DRT profiles

$$C_i = \frac{R_i}{\tau_i}$$

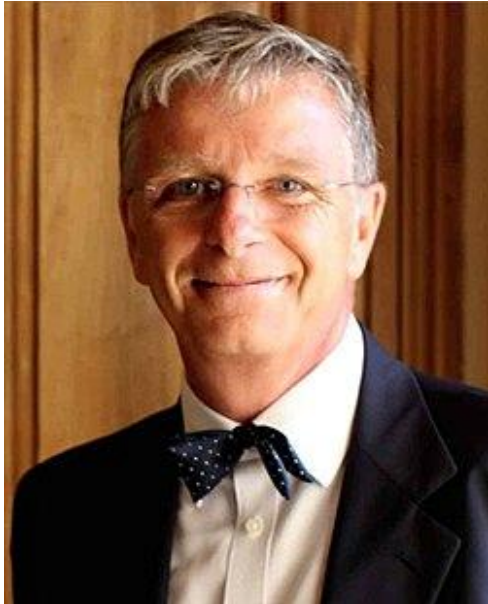


from OCV curve

$$C_{D,R} = \frac{dQ}{dV}$$



Ressources:



Hubert Girault

1992 - 2022 : Professor of Electrochemistry, EPFL

2011 - 2015 : Dean of the Bachelor & Master School, EPFL

2008 - 2022 : Adjunct Professor of Analytical Chemistry, Fudan University, Shanghai

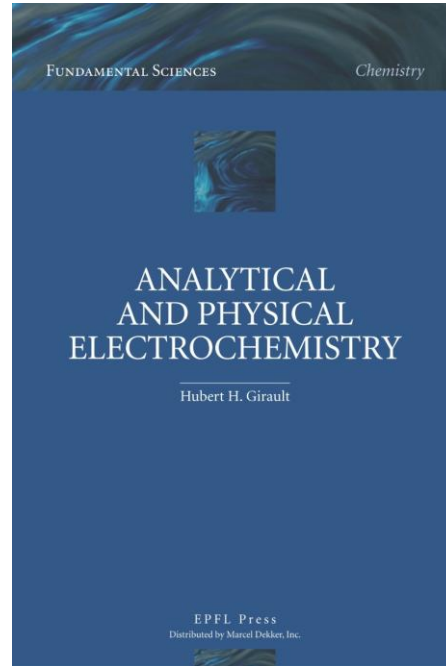
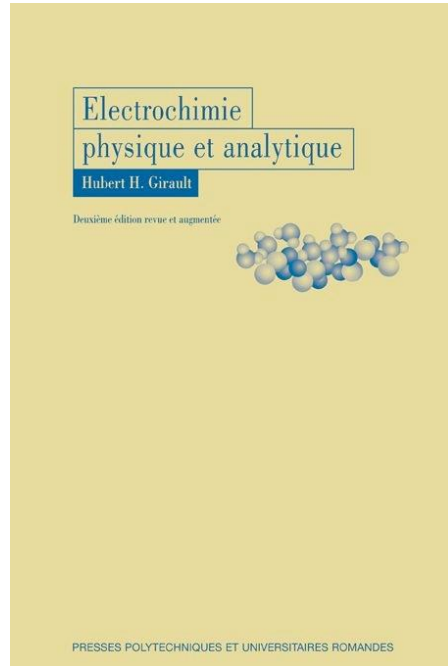
Fellow of the International Society of Electrochemistry

Fellow of the American Electrochemical Society

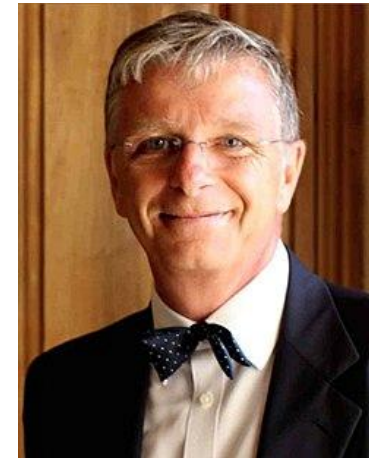
Fellow of the Royal Society of Chemistry

More than 600 scientific publications and more than 20 patents

Ressources:



Électrochimie physique et analytique, Pr. Hubert Girault



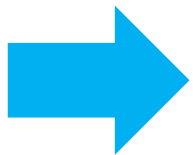
Hubert Girault

Disponible gratuitement en pdf (en anglais):
[Bibliothèque EPFL](#)

Distribution gratuite d'exemplaire papier (en français):
le 16.09.2025 durant la séance d'exercice.

Électrochimie

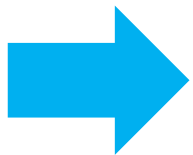
- Une réaction est électrochimique si l'énergie de Gibbs de la réaction dépend non seulement de la température et de la pression, mais aussi d'une différence de potentiel (par exemple entre une électrode et une solution électrolytique).
- Un paramètre additionnel :
 - Champ électrique à l'interface - Renversabilité



La thermodynamique (équilibre) et la cinétique (vitesse de réaction) des réactions électrochimiques peuvent être contrôlées.

Électrochimie

- Réactions de transferts de charge aux interfaces
 - Transfert d'ion - Intercalation
 - Transfert d'électron - Réaction rédox
 - Réactions acide-base interfaciales
- Conductivité ionique en solution



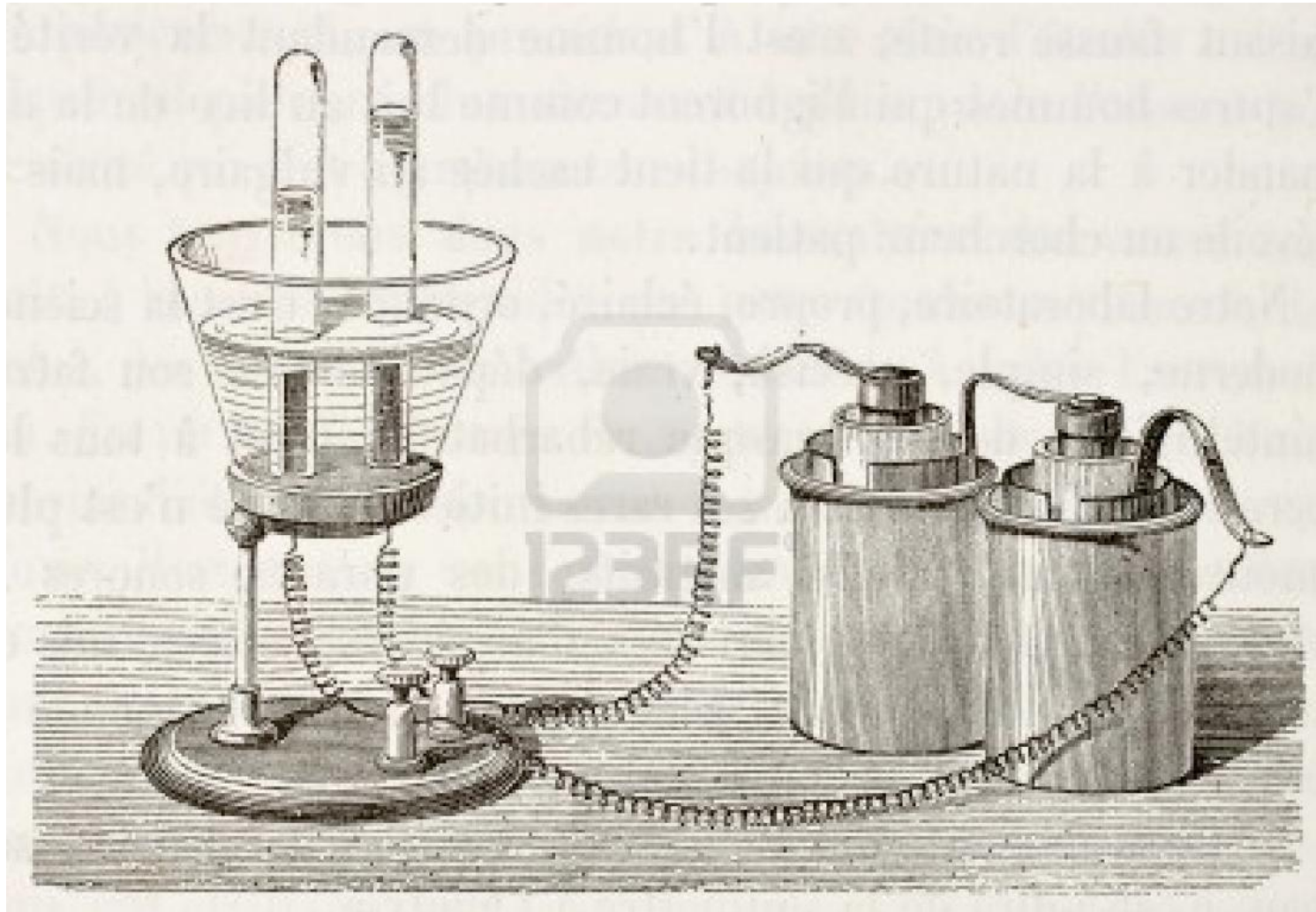
De la bioénergétique aux applications industrielles
Du fondamental à l'appliqué

Applications

- Industrie “classique”
 - Production du chlore, de l’aluminium
 - Galvanoplastie et microtechnique
 - Électrodialyse
- Analyse - Capteurs - Internet des objets
 - pH, électrodes sélectives d’ions
 - Capteurs - Electrode à glucose
- Énergie - Électrification
 - Piles et accumulateurs
 - Hydrogène - Électrolyse



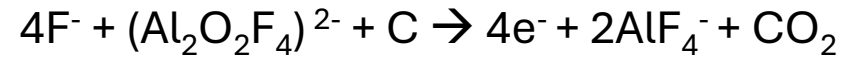
Électrolyse



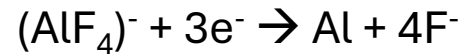
Production d'aluminium

Dissolution de l'alumine dans un bain fluoré (NaF, AlF₃, 1000°C)

Réaction à l'anode (oxydation):



Réaction à la cathode (réduction):

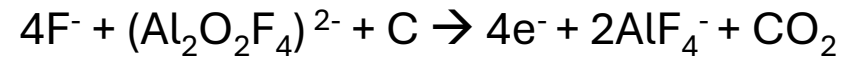


Aluminerie Alouette, Sept Iles, Quebec, Canada

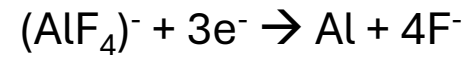
Production d'aluminium

Dissolution de l'alumine dans un bain fluoré (NaF, AlF₃, 1000°C)

Réaction à l'anode (oxydation):



Réaction à la cathode (réduction):



How it's made – Aluminium or Aluminum, youtube.com

Production de chlore



  Cell room, Baytown, USA

CLOSE 

L'INDUSTRIE ÉLECTRO-CHIMIQUE EN SUISSE

Rapport de M. de COPPET, consul de France à Bâle.

L'industrie électro-chimique est apparue en Suisse avec l'usine d'aluminium de Neuhausen (1889). Depuis lors, elle s'est constamment développée en s'enrichissant de nouveaux produits, et, si elle s'est vu dépassée par l'industrie similaire d'autres pays, également ou mieux pourvus de « houille blanche », elle tient cependant une place assez importante pour mériter d'être, au point de vue économique, l'objet d'une étude d'ensemble.

Les nombreux produits obtenus par le courant électrique peuvent se ranger en trois catégories suivant que l'utilisation du courant s'opère par voie humide, par voie sèche ou par effluve.

1° Dans la première de ces catégories qui comprend la soude, la potasse, les chlorures et les chlorates, la Suisse est représentée par quatre entreprises :

La plus ancienne est celle d'une compagnie française, la « Société d'électro-chimie » actuellement au capital de 4.400.000 fr. qui, en 1890, s'établit au Day, près de Vallorbe où elle dispose d'une force de 2 700 chevaux et occupe environ

2. Les principaux produits de la seconde catégorie, obtenus dans le four électrique, soit par l'électrolyse, soit par la chaleur du courant, sont : l'aluminium, le sodium, le carbure de calcium, les produits azotés et les alliages de métaux.

Fabrication de l'acétylène. Chimie organique sans produit pétroliers.

3. La synthèse de l'oxygène et de l'azote de l'air au moyen de l'effluve électrique qui a été réalisée pratiquement par les dispositifs de M M . Birkeland et Eyde, a permis, comme on le sait, depuis deux ou trois ans, d'utiliser largement l'azote. On est arrivé, en faisant traverser l'air, préalablement enrichi d'oxygène, par de puissantes décharges électriques, à obtenir des composés nitrés. Cette découverte qui est d'une haute importance surtout pour la fabrication des engrais, et qui permettra peut-être à l'Europe de se passer un jour des salpêtres du Chili, lorsque ces gisements seront épuisés, a motivé en Suisse la création de trois sociétés :



LE
DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL
DU
CANTON DU VALAIS



ÉTUDE

PRÉSENTÉE EN 1920, A LA FACULTÉ DE DROIT DE L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG,
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR
EN ÉCONOMIE POLITIQUE

PAR

FERDINAND de TORRENTÉ

En 1867, l'ingénieur Nobel trouva l'application industrielle de la nitroglycérine en découvrant le moyen d'en déterminer l'explosion et la manière de pouvoir l'utiliser dans les travaux de mine. En dissolvant le coton nitré dans la nitroglycérine, il obtint une masse gélatineuse qui prend le nom de « dynamite ».

C'est en nitrifiant la glycérine et en la mélangeant avec du coton collodion que les mines de Gamsen font leur dynamite.

Pour l'explosif de sûreté, ils utilisent du nitrotoluol à la place de la nitroglycérine. Les matières premières lui venaient, avant la guerre, - de France et d'Angleterre; aussi, à partir de 1914, rencontra-t-elle de grandes difficultés à se les procurer. L'acide azotique ou nitrique a, dès lors, entraîné une augmentation considérable du prix des explosifs. Les mèches de sûreté, dénommées mèches Bickford, sont importées de France et d'Allemagne; la Société des Explosifs en tient en dépôt de grands stocks, ainsi que de détonateurs qui, eux, non plus, ne se fabriquent pas en Suisse.

Les entreprises des tunnels du Simplon et du Loetschberg ont consommé chacune environ 900,000 kg. de gamsite et les tunnels du Hauenstein et du Simplon II en consommèrent, ensemble, plus de 350,000 kg. par an. La main-d'oeuvre est indigène et les mesures de sécurité prises pour la sauvegarde des ouvriers sont des-plus intéressantes; le traitement des différentes matières premières se fait dans des bâtiments isolés afin d'éviter de trop grandes pertes de monde, en cas d'accident. Une Caisse de secours assure les ouvriers, en cas de maladie.

Malgré les difficultés de se procurer les matières premières, l'industrie des explosifs travaille avec succès, puisque les comptes pour 1917-18 présentent un solde bénéficiaire de 154,000 fr.

Galvanoplastie



<http://passion-horlogere.com/rolex-les-cadrans-gold-crystals/>

Les cadrans GOLD CRYSTALS sont fabriqués dans un alliage d'or 18 ct spécifiquement mis au point par Rolex dans sa propre fonderie. Leur surface subit un traitement particulier qui fait apparaître comme par magie les cristaux du métal. Le phénomène donne naissance de façon aléatoire à de véritables oeuvres d'art naturelles, rigoureusement différentes d'un cadran à un autre. Selon la teinte désirée, le cadran est ensuite mis en couleur d'or jaune ou de rhodium par traitement galvanique ou d'or rose par dépôt PVD. Sur certaines déclinaisons, un discret motif Rolex JUBILÉ bicolore est apposé par galvanoplastie

Électrodialyse



Acid recovery in Steel industries with electro dialysis

Objectifs d'apprentissage:

- Bases thermodynamiques:
 - Savoir utiliser les différents potentiels électriques entre phases et aux interfaces
 - Comprendre la notion de potentiels chimique et électrochimique
 - Activités et concentrations

Objectifs d'apprentissage:

- Applications analytiques
 - Équation de Nernst
 - Introduction à la spéciation
 - Diagrammes de Pourbaix
 - pH et électrodes sélectives aux ions.

Objectifs d'apprentissage:

- Interfaces électrifiées
 - Interfaces métal – électrolyte
 - Capacités et supercapacités

Objectifs d'apprentissage:

- Transport en solution
 - Diffusion – migration – convection
 - Conductivité ionique
 - Introduction à la thermodynamique des systèmes irréversibles – tension de diffusion

Objectifs d'apprentissage:

- Solutions ioniques
 - Maitriser les aspects thermodynamiques de la solvatation
 - Connaitre les modèles simples:
 - Born
 - Debye – Hückel
 - Bjernum et Fuoss

Objectifs d'apprentissage:

- Ampérométrie:
 - Cinétique électrochimique
 - Voltamétrie cyclique
 - Microélectrodes – SECM

Objectifs d'apprentissage:

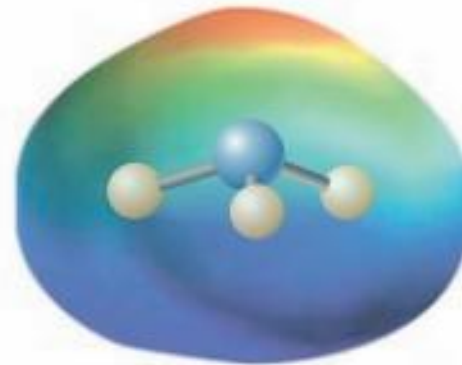
- Générateurs électrochimiques:
 - Piles et accumulateurs
 - Batteries au lithium

Approche expérimentale:

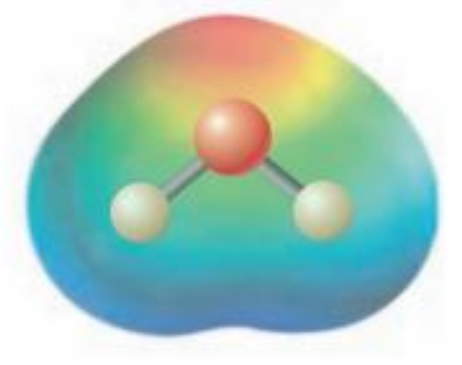
Citation:

*L'électrochimie, c'est facile,
en gros le moins va sur le
plus...*

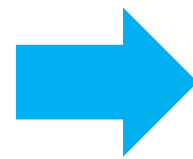
Potentiel électrostatique des molécules d'eau et d'ammoniaque.



NH₃



H₂O



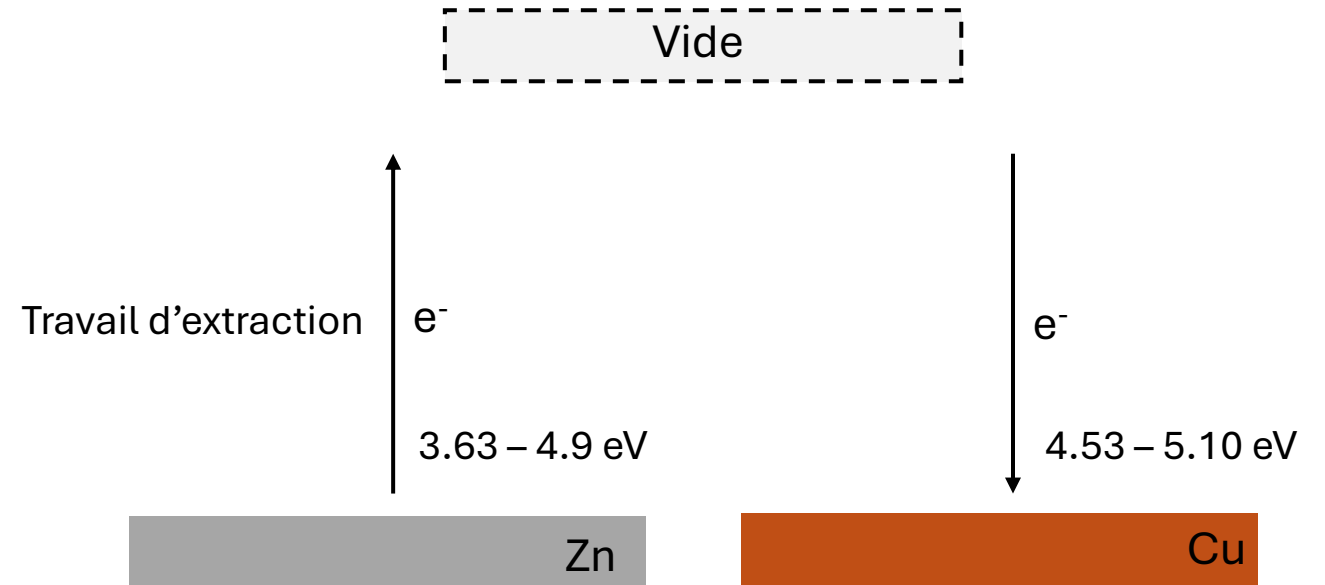
Tous les atomes sont neutres. Dans le cas de la citation, pourquoi les molécules sont-elles polarisées ?

Approche expérimentale:

Peut-on exploiter ce phénomène à plus grande échelle ?

Par exemple, entre le cuivre et le zinc.

On s'attend à un déplacement d'électron du zinc vers le cuivre.



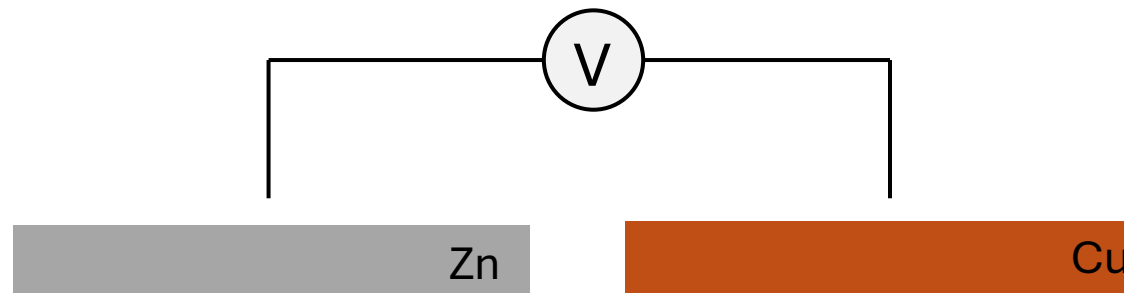
Peut-on quantifier le résultat final?

Approche expérimentale:

- Un voltmètre ne mesure pas vraiment une tension, mais un courant.

$$V = RI \quad \text{Loi d'Ohm}$$

- Si la tension est nulle, c'est donc qu'il n'y a pas de courant...
- ... mais s'il n'y a pas de courant, c'est bien que la tension est nulle.



Règle d'or de l'électrochimie

Toute phase est neutre à l'équilibre.

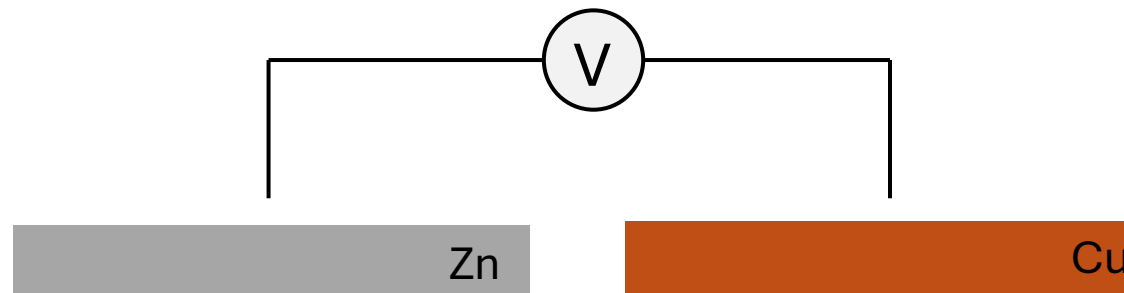
Les excès de charge sont localisés à la surface

Approche expérimentale:

- Un voltmètre ne mesure pas vraiment une tension, mais un courant.

$$V = RI \quad \text{Loi d'Ohm}$$

- Si la tension est nulle, c'est donc qu'il n'y a pas de courant...
- ... mais s'il n'y a pas de courant, c'est bien que la tension est nulle.

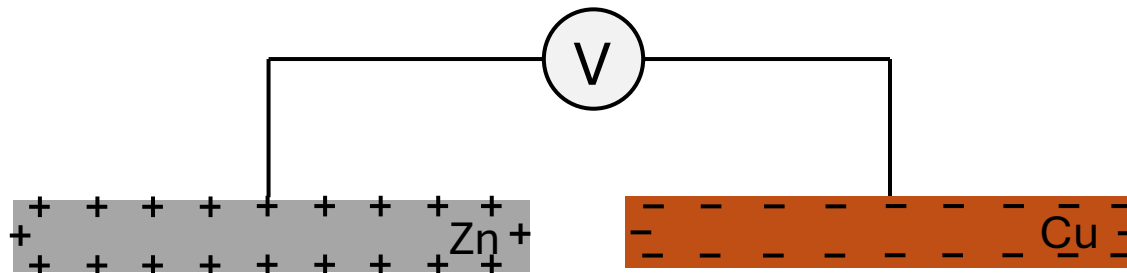


Approche expérimentale:

- Un voltmètre ne mesure pas vraiment une tension, mais un courant.

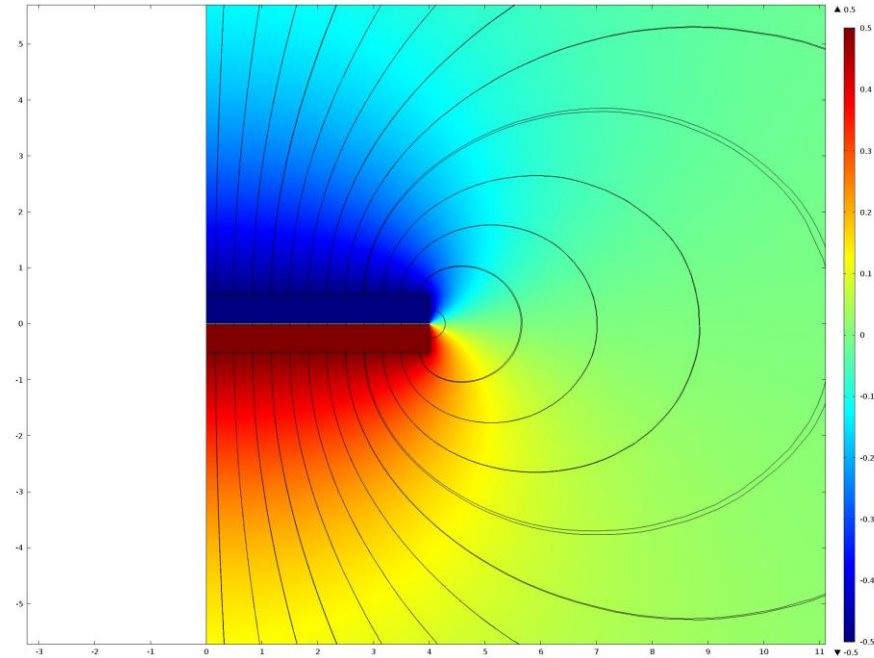
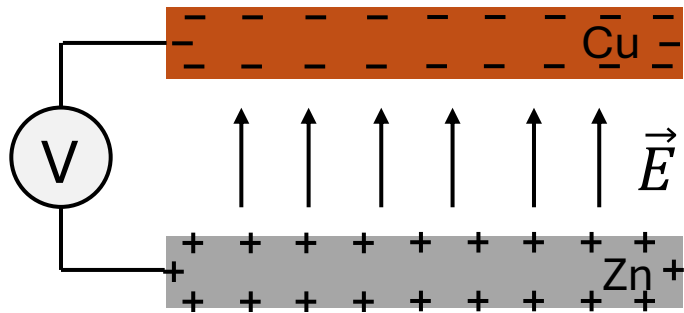
$$V = RI \quad \text{Loi d'Ohm}$$

- Si la tension est nulle, c'est donc qu'il n'y a pas de courant...
- ... mais s'il n'y a pas de courant, c'est bien que la tension est nulle.



Approche expérimentale:

- Les deux plaques forment un condensateur plan.

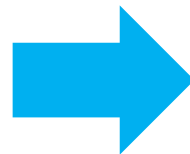


- Le théorème de Gauss permet de calculer le champ électrique entre les plaques.

$$\vec{E} = \frac{\sigma S}{\epsilon_0} \vec{n}$$

$$E = \frac{V_{Cu} - V_{Zn}}{d}$$

La densité de charge est inversement proportionnelle à la distance entre les plaques.



$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \Delta V}{Sd}$$