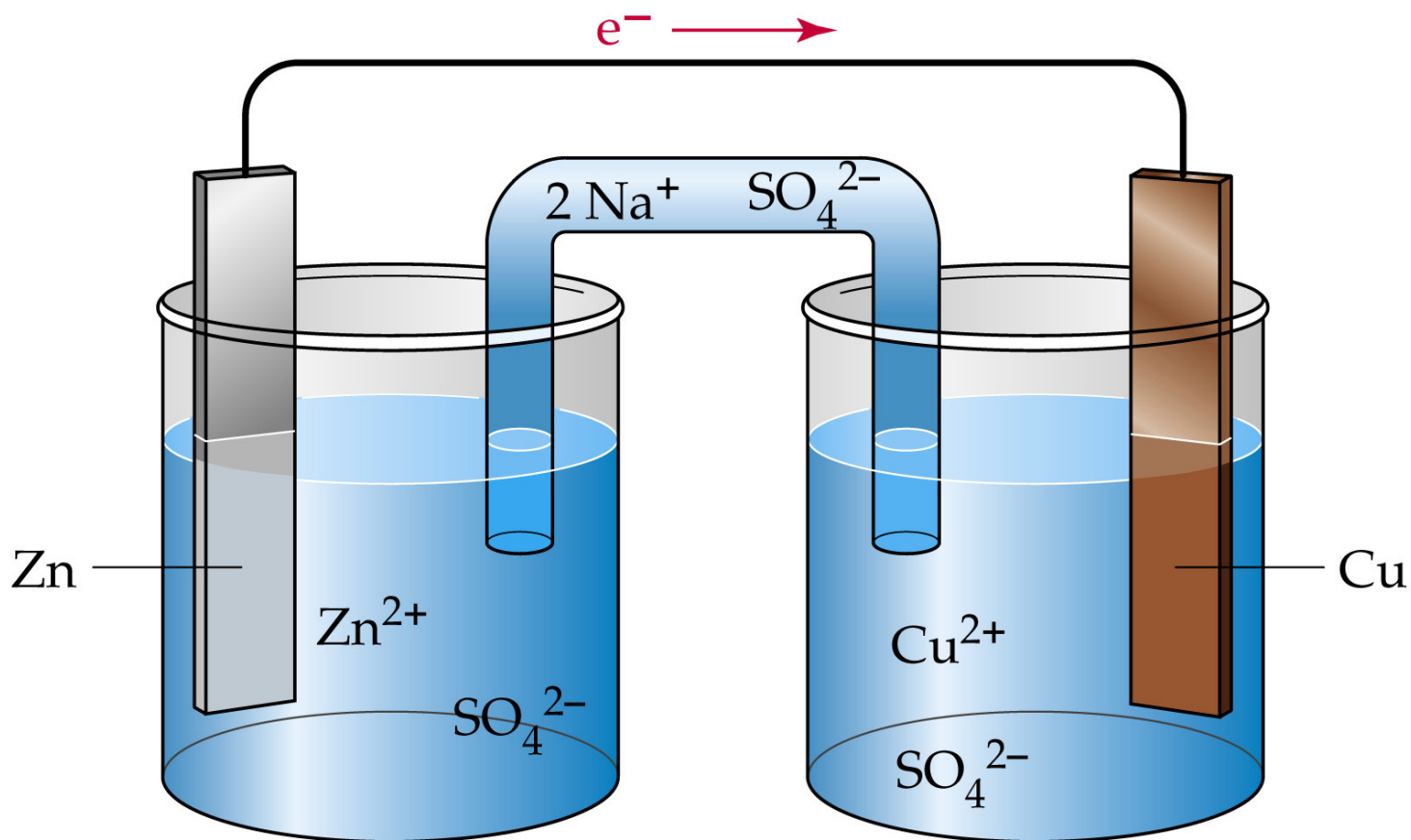


5. Electrochimie

Cours de Chimie Générale Avancée

Mardi, 8:15 – 10:00 et 11:15 – 12:00

Prof. Dr. Andreas ZÜTTEL

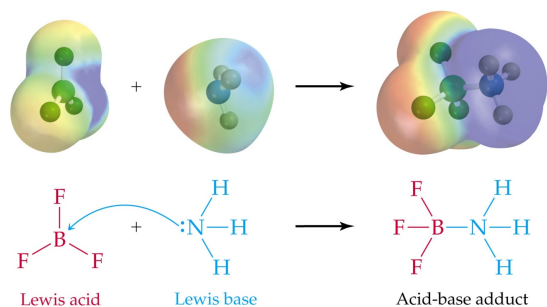


5. Electrochimie

Acid et base

Rappel:

Équilibres chimiques



Traitement quantitatif

produit ionique de l'eau $pK_e = -\log(K_e) = 14$

1. Équilibre dissociation:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

2. Autoprotolyse de l'eau:

$$[H^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

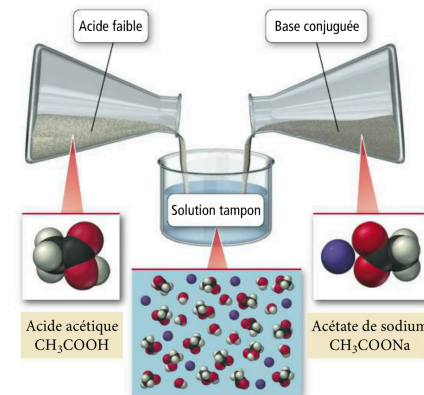
3. Bilan des masses:
(conservation de masse)

$$[HA] + [A^-] = [HA]_0 = c_a$$

4. Electroneutralité:
(conservation de charge)

$$[H^+] - [OH^-] - [A^-] = 0$$

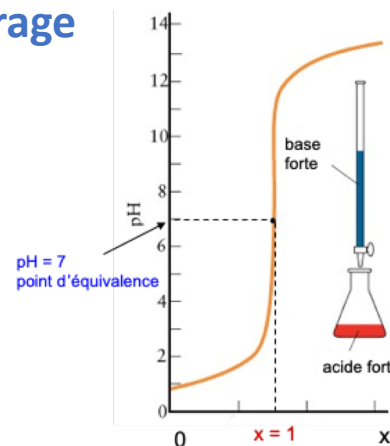
Solution tampon



$$pH = pK_a + \log\left(\frac{c_b}{c_a}\right)$$

Equation de Henderson-Hasselbalch

Titrage



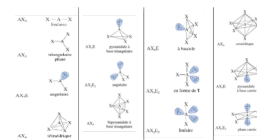
Programme du cours

1. Structure de la matière (1 + 2)

modèle atomique, interaction photons/matière, classification périodique des éléments.

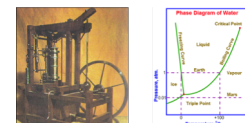
2. Liaisons chimiques et réactivité (3 + 4)

différents types de liaison, hybridation, géométries de molécules, Quantités chimiques. réaction équilibrée, réaction complète, stœchiométrie.



3. Thermodynamique (5 + 6)

énergie chimique, enthalpie, entropie, trois principes de la thermodynamique. Thermodynamique des mélanges, Équilibres chimiques

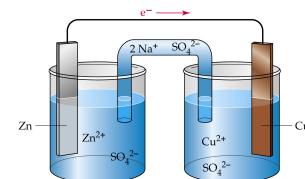


4. Acides et bases (7)

modèle de Bronsted, pK_a et pK_b , Lewis acide, solutions tampon, titrage.

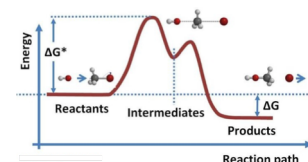
5. Electrochimie (8)

Pile thermodynamique, potentiel standard, Loi de Faraday, Loi de Nernst, Pile



6. Cinétique chimique (9)

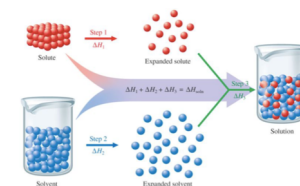
vitesse de réaction, ordre de réaction, énergie d'activation, réactions élémentaires, catalyse.



Programme du cours

7. Propriétés des solutions (11)

Enthalpie de dissolution, Produit de solubilité, Loi de Henry (solution d'un gaz dans l'eau), Propriétés colligatives des solutions



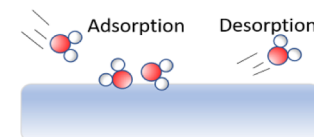
8. Propriétés des métaux (12)

Liaison et structure des bandes, structure cristalline, Phonon, propriétés thermique, propriétés électrique, propriétés magnétique, alliages. Complexes des métaux de transition

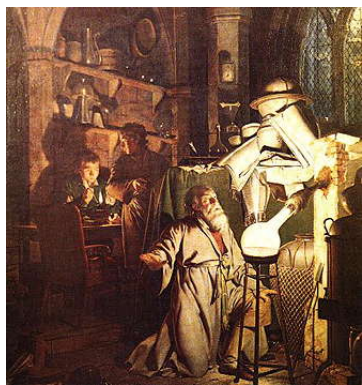
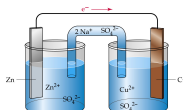
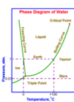
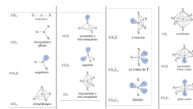
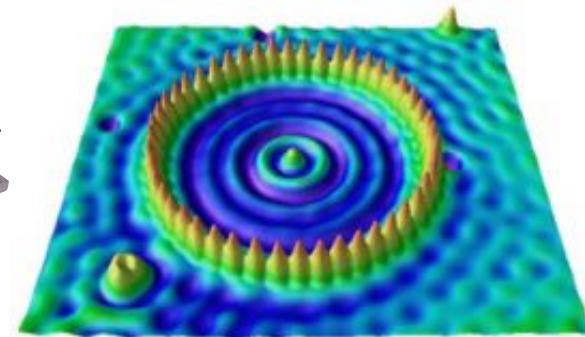
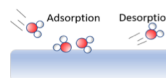
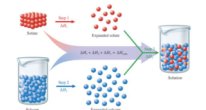
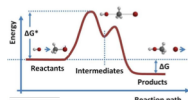


9. Chimie de la surface (13)

Structure de la surface, énergie de la surface, physisorption, chimiesorption, Thermo désorption, Spectroscopie



10. Résumé (14)

5. Electrochimie

SOMMAIRE 5. Electrochimie

5.1. Réaction de transfert d'électrons (réaction réduction – oxydation)

5.2. Degrés d'oxydation D.O. des éléments

5.3. Cellule galvanique

5.3.1. Notation pour une cellule galvanique (pile)

5.4. Force électromotrice (tension) d'une pile

5.4.1. Potentiel standard d'électrode, E^0 (Volt)

5.4.2. Potentiel standard ΔE^0 et constante d'équilibre K

5.4.3. Potentiel standard d'électrode, E^0 (Volt)

5.4.5. Mesure du potentiel standard du couple redox Zn^{2+}/Zn

5.4.6. Potentiel standard ΔE^0 d'une cellule galvanique (pile Daniell)

5.4.7. Potentiels standard d'électrode, E^0

5.4.8. Effet de la concentration des réactifs

5.5. Mesures de pH

5. Electrochimie

SOMMAIRE 5. Electrochemie

5.6. Equation de Nernst

5.6.1. Equation de Nernst pour une pile

5.6.2. Equation de Nernst pour une demi-pile

5.7. Loi de Faraday

5.8. Application

5.8.1. Pile de concentration

5.8.2. Electrolyse

5.8.3. Electrolyse: production d'aluminium

5.8.4. Electrolyse: production de l'hydrogène

5.8.5. Pile à combustible H_2-O_2

5.8.6. Bilan énergétique

5.8.7. Thermodynamique de la dissociation de l'eau

5.9. Différent Pile

5.9.1. Élément Leclanché (Cellules sèches)

5.9.2. Batterie Leclanché (version alcaline)

5.9.3. Accumulateur en plomb acide

5.9.4. Les piles au mercure et à l'argent

5.9.5. Accumulateur nickel-hydrure métallique

5.9.6. Les piles Li-ion

5.9.7. Les piles Zn-air

5.9.8. Stockage de l'énergie dans les piles

5.10. Corrosion

5.10.1. Mécanisme de la corrosion

5.10.2. La corrosion du fer

5.10.3. Corrosion de contact

5.10.4. La protection de la corrosion

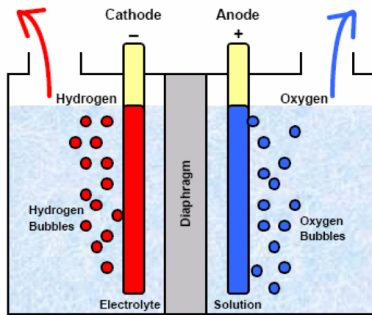
5. Electrochimie

Exemples des réactions électrochimique (transfère d'électron)

réactions spontanées → génération d'électricité

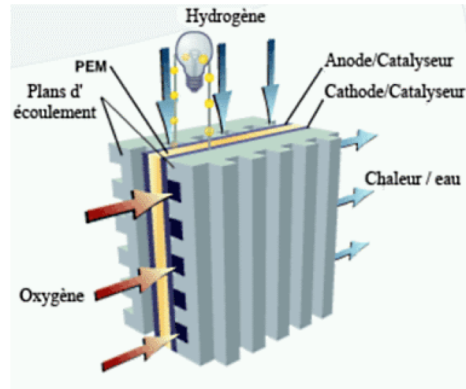
utilisation d'électricité → provocation de réactions non-spontanées

Electrolyse



Standard Electrolysis

Pile à combustible



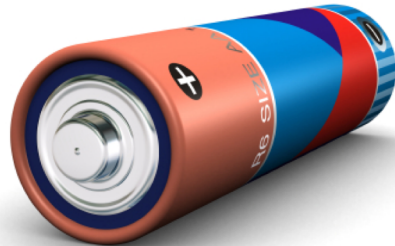
Système nerveux



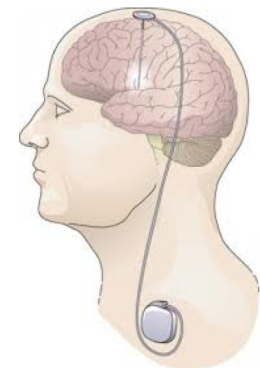
Accumulateurs



Piles



Corrosion



Stimulation cérébrale
(traitement Parkinson)

5. Electrochimie

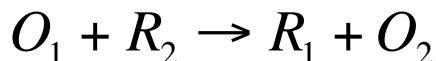
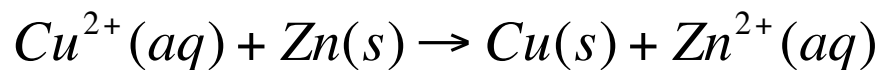
5.1. Réaction de transfert d'électrons (réduction - oxydation)

Oxydation - Réduction: réactions «REDOX»

Oxydation : perte d'électrons, D.O. augmente

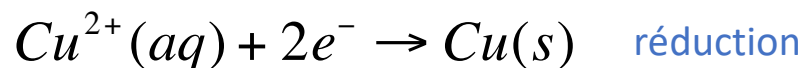
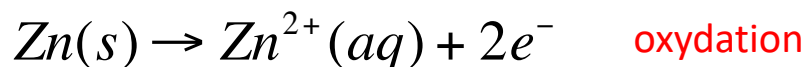
Réduction : gain d'électrons, D.O. diminue

Exemple:



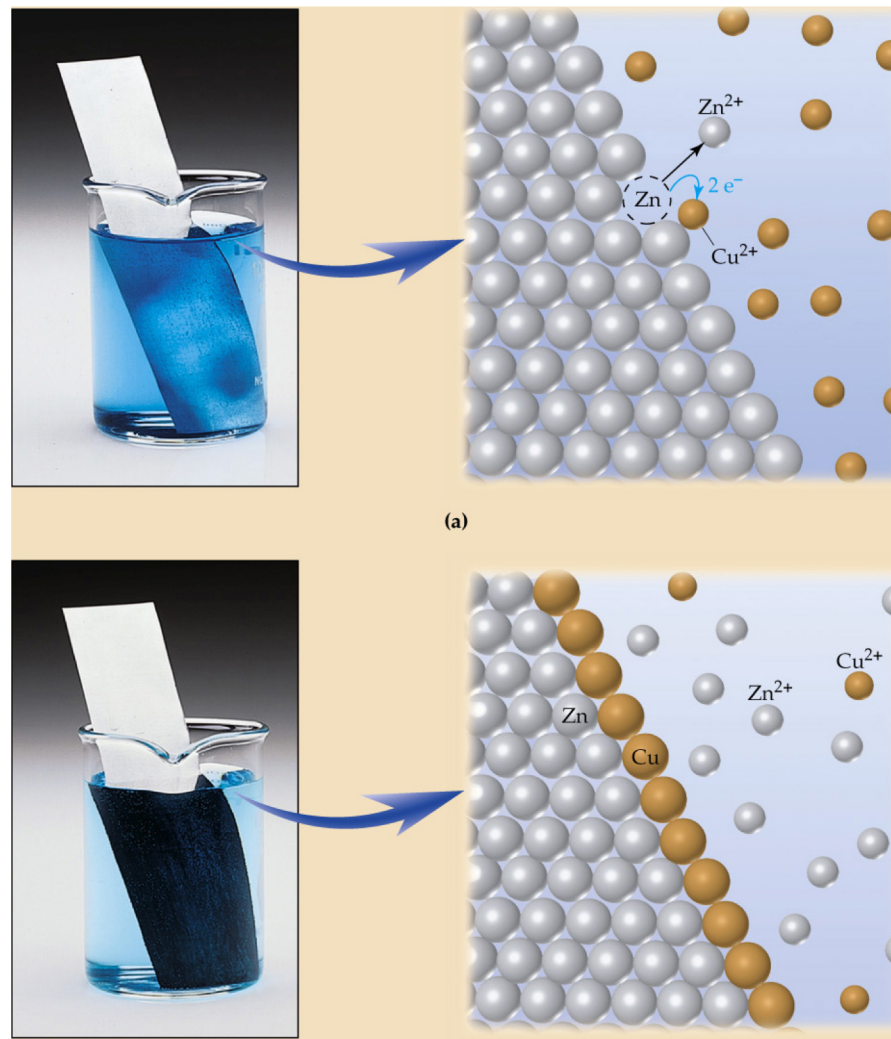
$\Delta G_r^0 < 0$ Réaction spontanée dans le sens direct (gauche à droite)

Séparation en 2 demi-réactions:



Électroneutralité conservée

degrés d'oxydation D.O.



5. Electrochimie

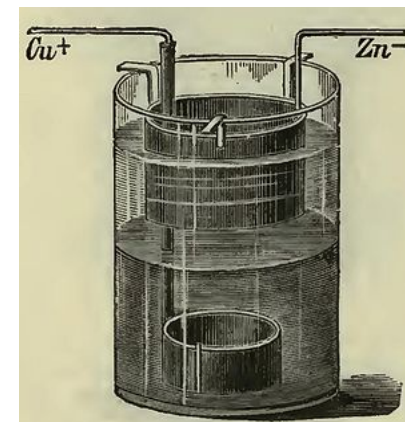
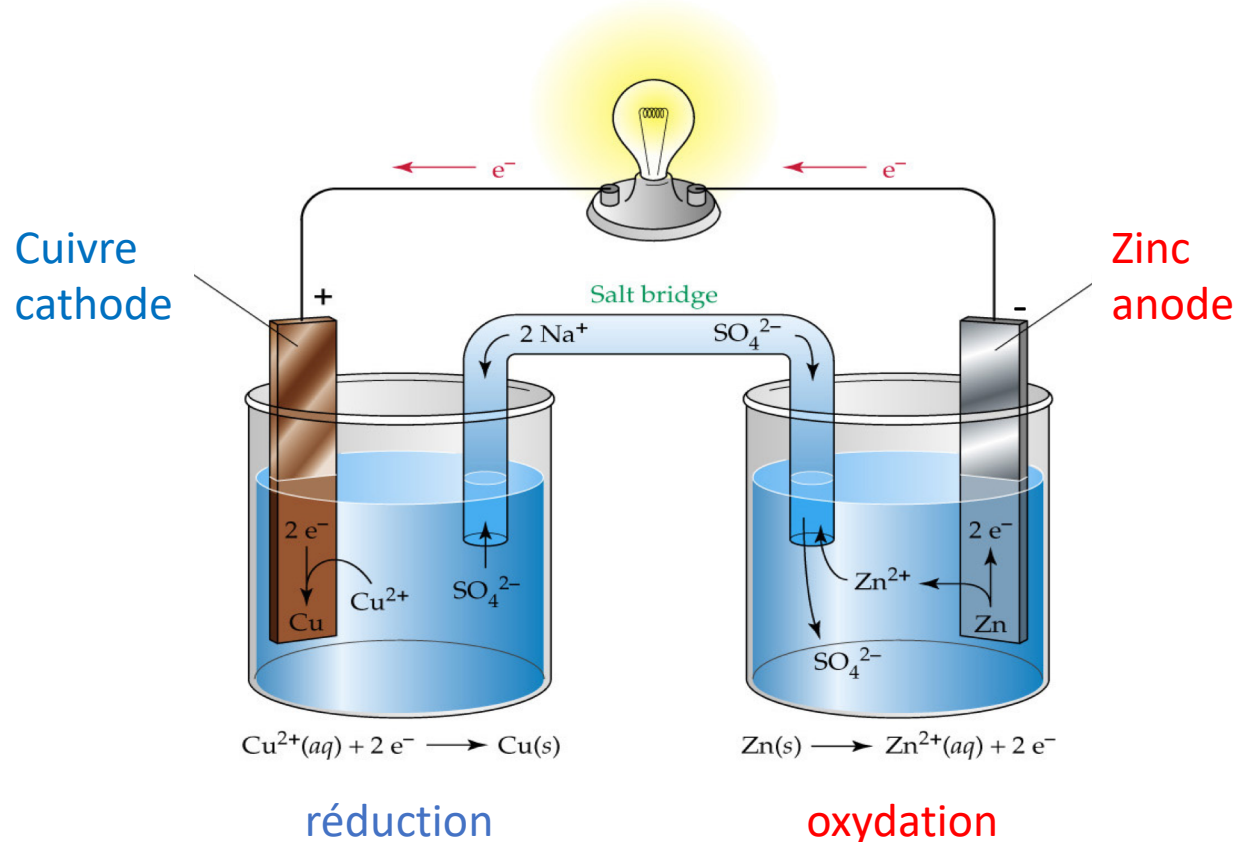
5.2. Degrés d'oxydation D.O. des éléments

Numéro atomique	Élément	Degrés d'oxydation négatifs							Degrés d'oxydation positifs									Groupe de l'élément	Références
		-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9			
1	hydrogène					-1	H	+1									1		
2	hélium						He										18		
3	lithium						Li	+1									1	1	
4	béryllium						Be	+1	+2								2	2	
5	bore	-5				-1	B	+1	+2	+3							13	3, 4	
6	carbone		-4	-3	-2	-1	C	+1	+2	+3	+4						14		
7	azote			-3	-2	-1	N	+1	+2	+3	+4	+5					15		
8	oxygène				-2	-1	O	+1	+2								16		
9	fluor					-1	F										17		
10	néon						Ne										18		
11	sodium					-1	Na	+1									1	1	
12	magnésium						Mg	+1	+2								2	5	
13	aluminium				-2	-1	Al	+1	+2	+3							13	6, 7, 8, 9	
14	silicium		-4	-3	-2	-1	Si	+1	+2	+3	+4						14		
15	phosphore			-3	-2	-1	P	+1	+2	+3	+4	+5					15		
16	soufre				-2	-1	S	+1	+2	+3	+4	+5	+6				16		
17	chlore					-1	Cl	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7			17	10	
18	argon						Ar										18		
19	potassium					-1	K	+1									1	1	
20	calcium					-1	Ca	+1	+2								2	11, 12	

5. Electrochimie

5.3. Cellule galvanique

On peut séparer spatialement les demi-réactions et les relier électriquement pour créer une pile électrochimique (aussi appelée cellule galvanique)



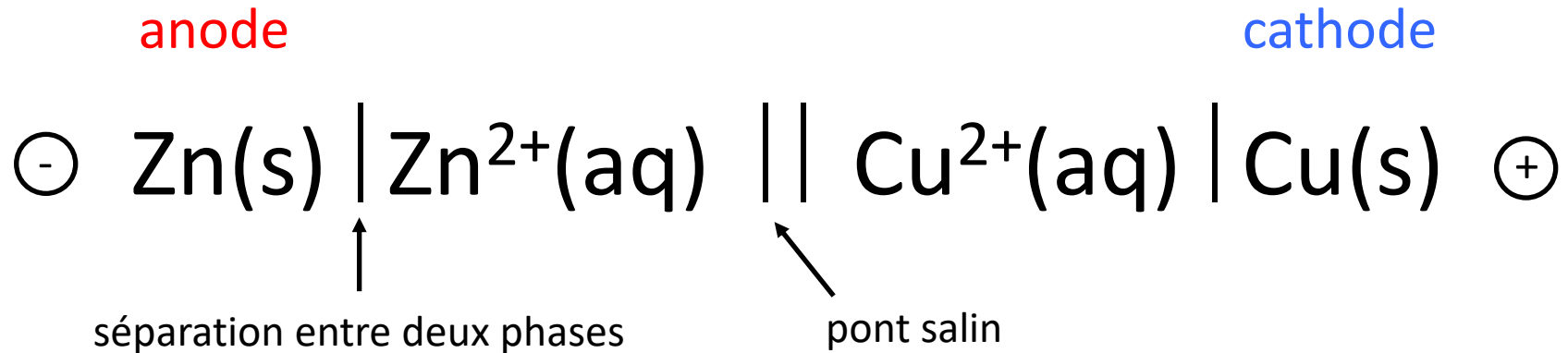
Pile Daniell (1836)

- Une réaction chimique spontanée provoque une tension entre l'anode (-) et la cathode (+)
- Le pont salin est nécessaire pour assurer l'électroneutralité des solutions.

5. Electrochimie

5.3.1. Notation pour une cellule galvanique (pile)

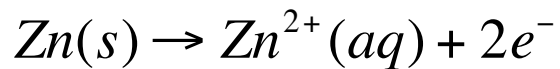
On place l'électrode négative (anode) à gauche, par convention.



Déf.: Anode

réaction **a**nodique = **o**xydation

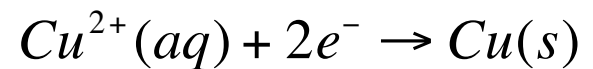
voyelle-voyelle



Déf.: Cathode

réaction cathodique = réduction

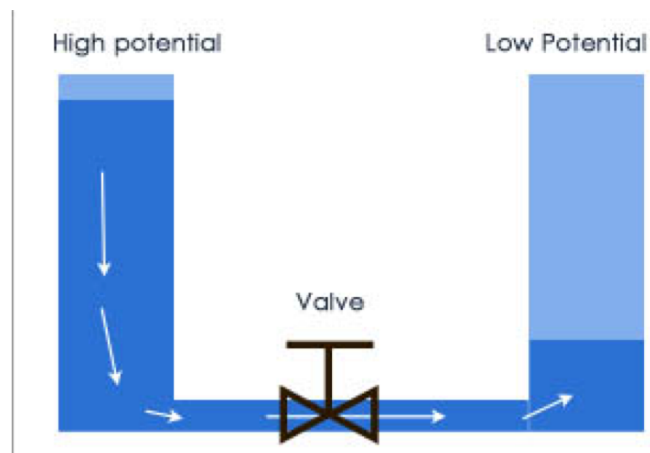
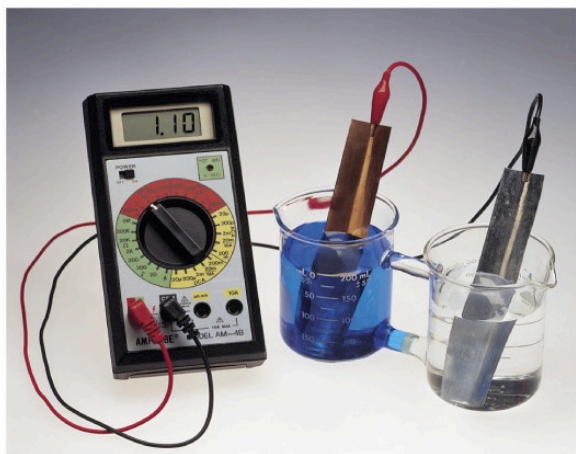
consonne-consonne



5. Electrochimie

5.4. Force électromotrice (tension) d'une pile

La **force électromotrice (f.é.m)** ΔE [Volt] d'une cellule galvanique mesure l'aptitude de la réaction à faire circuler les électrons à travers un circuit = «énergie potentielle des électrons». La f.é.m. est une mesure du déséquilibre entre les 2 demi-piles.



On mesure la f.é.m. avec un voltmètre **en l'absence de courant** (pile thermodynamique). C'est la tension de la pile. On note ΔE^0 la force électromotrice mesurée dans les conditions standard

$$f.e.m. = U = \frac{W_{\text{travail}}}{Q_{\text{charge}}} \dots [1\text{Volt} = \frac{1\text{Joule}}{1\text{Coulomb}}]$$



$\Delta E^0 = 1.1 \text{ V}$ (dans les conditions standard, activité Zn^{2+} et $\text{Cu}^{2+} = 1$, $p = 1 \text{ bar}$)

5. Electrochimie

5.4.1. Potentiel standard d'une pile ΔE^0 (Volt)

Pile: conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

ΔG_r^0 = travail maximal (sans chaleur $T \cdot \Delta S$) qu'une réaction chimique peut fournir.

$$\Delta_r G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 \quad \left[\frac{C}{mol} \cdot V = \frac{C}{mol} \cdot \frac{J}{C} = J / mol \right]$$

ΔE^0 = **potentiel standard de la pile**, mesurée à l'état standard ($p_{\text{gaz}} = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$)

z = nombre d'électrons transférés

F = constante de Faraday 96485 C/mol (charge d'une mole d'électrons)

REMARQUE: Pour une réaction spontanée (aux conditions standard), $\Delta_r G^0 < 0$ et $\Delta E^0 > 0$

Exemple: ΔG_r^0 pour la pile Daniell, $\Delta E^0 = 1.1 \text{ V}$

$$\Delta G_r^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 = -2 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 1.1 \cdot J/C = -212.3 \text{ kJ/mol}$$

5. Electrochimie

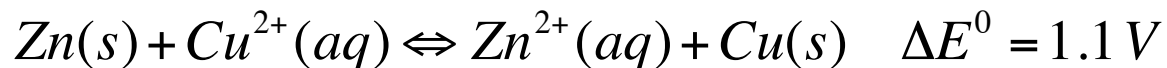
5.4.2. Potentiel standard ΔE^0 et constante d'équilibre K

En combinant les équations: $\Delta G_r^0 = -RT \ln K$

$$\Delta G_r^0 = -zF \Delta E^0$$

on obtient:
$$\ln K = \frac{zF \Delta E^0}{RT}$$

Calcul de la constante d'équilibre à partir du potentiel standard:



$$\ln K = \frac{2 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 1.1 \text{ V}}{8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}} = 85.6$$
$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.6 \cdot 10^{37}$$

L'équilibre est totalement déplacé vers la droite (production de Cu(s) et Zn²⁺)

5. Electrochimie

5.4.3. Potentiel standard d'électrode, E^0 (Volt)

Par convention, E^0 sera la force électromotrice (ΔE^0) de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple rédox considéré et une demi-pile constituée par l'électrode standard à hydrogène ($E^0 = 0$).

$$\Delta E^0(\text{pile}) = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode})$$

Pour une pile:

E^0 (cathode), pôle positif de la pile

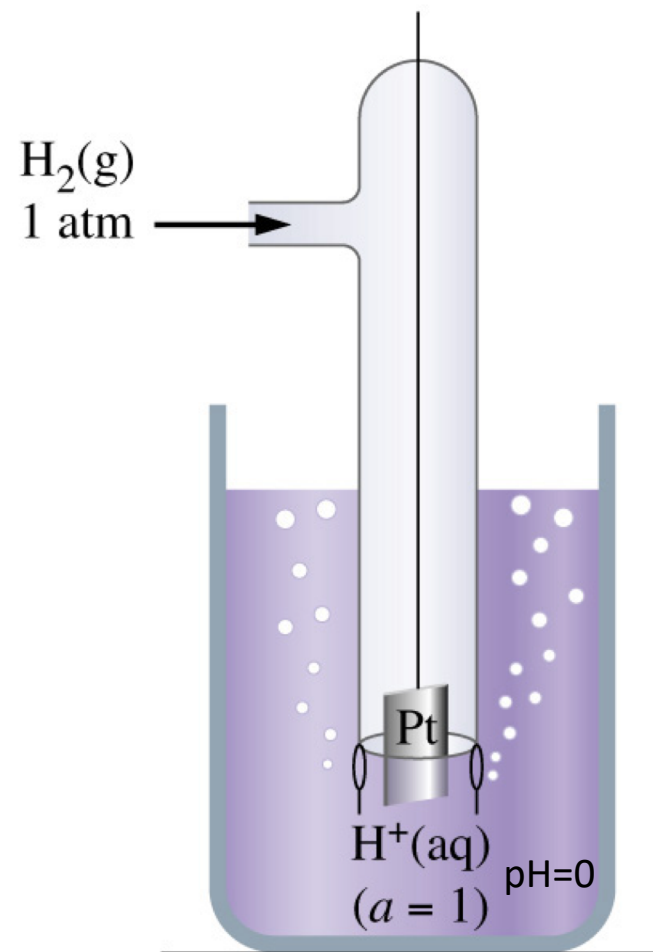
E^0 (anode), pôle négatif de la pile



Couple : H^+/H_2

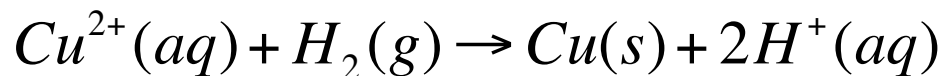
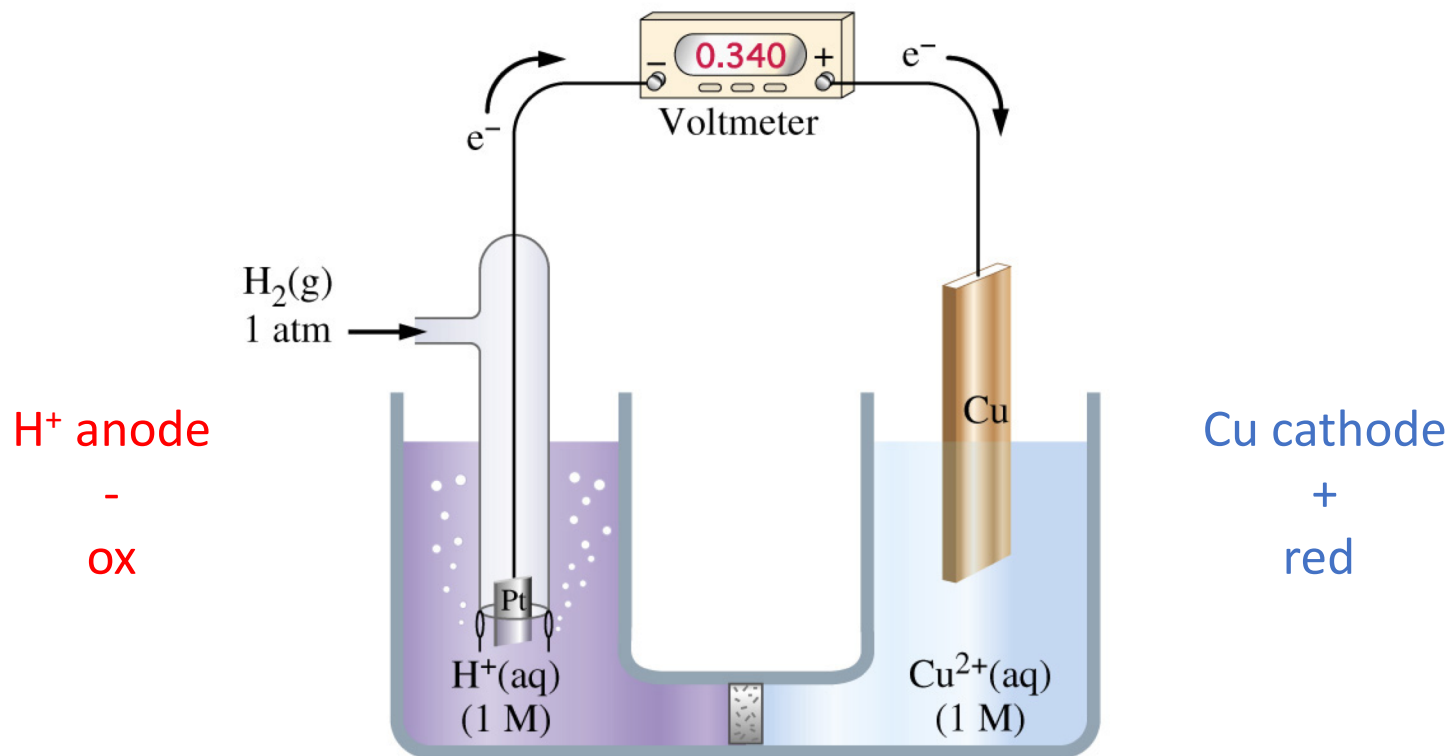
L'électrode de Pt est inerte

Par définition : $E^0(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$ à toute température



5. Electrochimie

5.2.4. Mesure du potentiel standard du couple redox Cu^{2+}/Cu

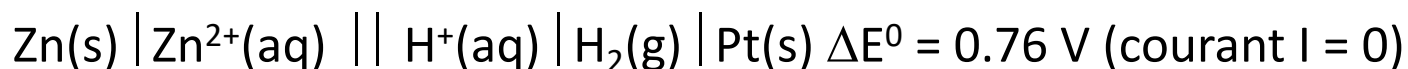
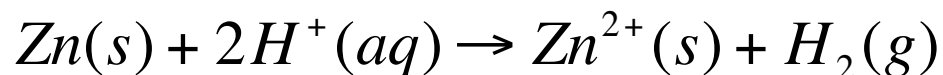
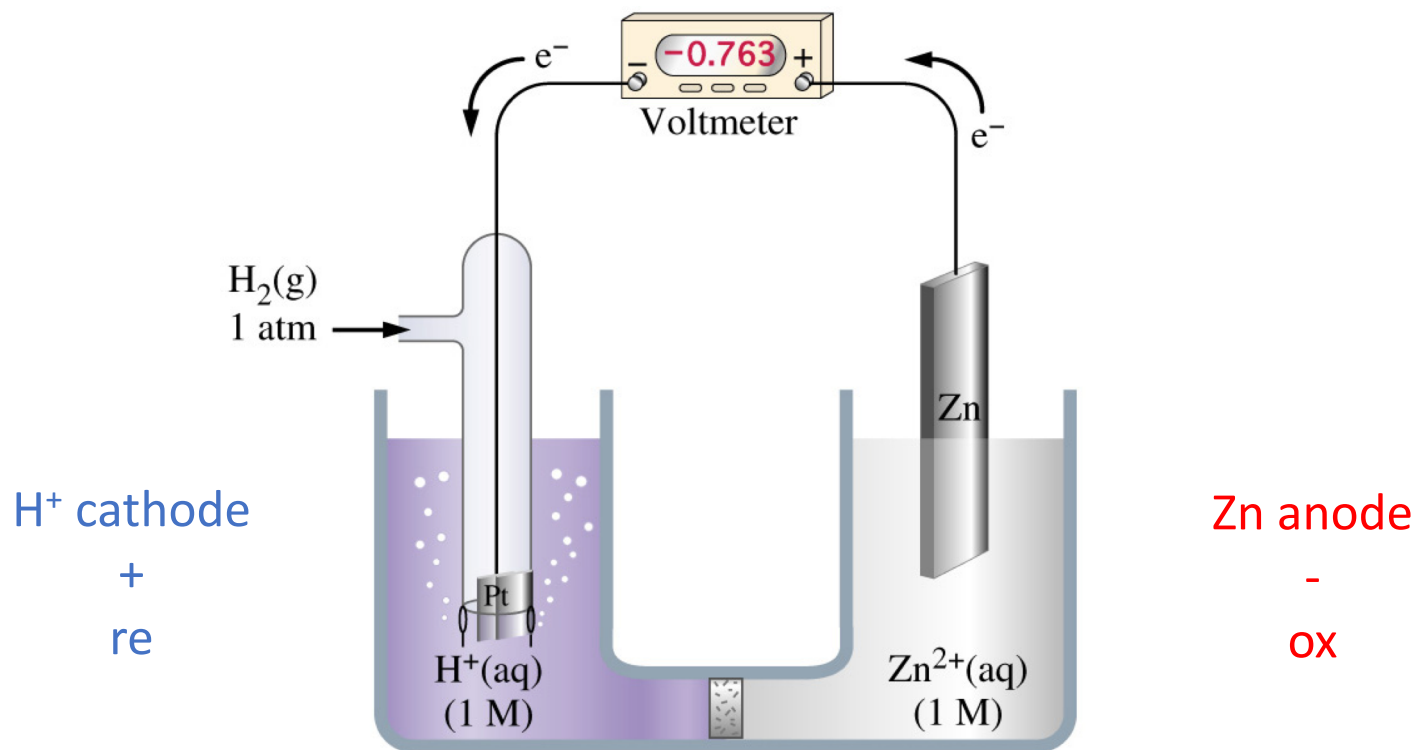


$$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode}) = E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) - E^0(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0.34 \text{ V}$$

$$\rightarrow E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$

5. Electrochimie

5.4.5. Mesure du potentiel standard du couple redox Zn^{2+}/Zn



$$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode}) = E^0(\text{H}^+, \text{H}_2) - E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = 0.76 \text{ V}$$

$$\rightarrow E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

5. Electrochimie

5.4.6. Potentiel standard ΔE^0 d'une cellule galvanique (pile Daniell)

$$\Delta E^0 = E^0_{+}(\text{cathode}) - E^0_{-}(\text{anode}) \quad (\text{mesuré avec courant } I = 0)$$

Pôle $\oplus$

Cathode: lieu de la réduction $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$ $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337 \text{ V}$

Pôle $\ominus$

Anode: lieu de l'oxydation $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763 \text{ V}$

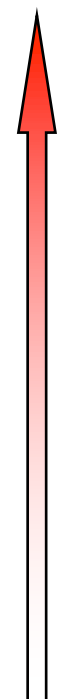
$$\Delta E^0 = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0.337V - (-0.763V) = 1.10V$$

5. Electrochimie

5.4.7. Potentiels standard d'électrode, E^0

Réduction favorable
GRAND POUVOIR OXYDANT

Couple rédox	Demi-réaction	E^0 [V] / SHE
F_2 / F^-	$F_2 (g) + 2e^- \rightarrow 2 F^- (aq)$	+ 2.87
Au^+ / Au	$Au^+ (aq) + e^- \rightarrow Au (s)$	+ 1.69
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- (aq) + 8 H^+ (aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} (aq) + 4 H_2O$	+ 1.51
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2 (g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^- (aq)$	+ 1.36
Ag^+ / Ag	$Ag^+ (aq) + e^- \rightarrow Ag (s)$	+ 0.80
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} (aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0.77
I_2 / I^-	$I_2 (s) + 2e^- \rightarrow 2 I^- (aq)$	+ 0.54
O_2 / OH^-	$O_2 (g) + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^- (aq)$	+ 0.40
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Cu (s)$	+ 0.34
$AgCl / Ag$	$AgCl (s) + e^- \rightarrow Ag (s) + Cl^- (aq)$	+ 0.22
H^+ / H_2	$2 H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2 (g)$	0 (par définition)
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Fe (s)$	- 0.44
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Zn (s)$	- 0.76
H_2O / H_2	$2 H_2O (l) + 2 e^- \rightarrow H_2 (g) + 2 OH^- (aq)$	- 0.83
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} (aq) + 3 e^- \rightarrow Al (s)$	- 1.66
Na^+ / Na	$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na (s)$	- 2.71



Pouvoir
oxydant

Échelle avec un zéro (électrode d'hydrogène standard)

Les réactions sont écrites sous forme de réduction

E^0 est aussi appelé le potentiel standard de réduction

Oxydation favorisée
GRAND POUVOIR REDUCTEUR

5. Electrochimie

Question

On construit une pile galvanique avec les 2 demi-piles suivantes aux conditions standard

$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-): +1.36 \text{ V (vs SHE)}$

$E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}): -0.44 \text{ V (vs SHE)}$

1. Écrire les demi-réactions à chaque électrode (quand la pile débite du courant)
2. Désigner la cathode et l'anode
3. Quelle tension peut-on mesurer (à courant nul)?

5. Electrochimie

Solution

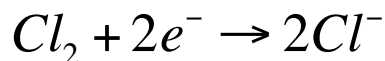
On construit une pile galvanique avec les 2 demi-piles suivantes aux conditions standard

$$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-): +1.36 \text{ V (vs SHE)}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}): -0.44 \text{ V (vs SHE)}$$

1. Écrire les demi-réactions à chaque électrode (quand la pile débite du courant)
2. Désigner la cathode et l'anode
3. Quelle tension peut-on mesurer (à courant nul)?

1. Écrire les demi-réactions à chaque électrode $E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$:
la réduction se passe à l'électrode Cl_2/Cl^- et l'oxydation à l'électrode Fe^{2+}/Fe



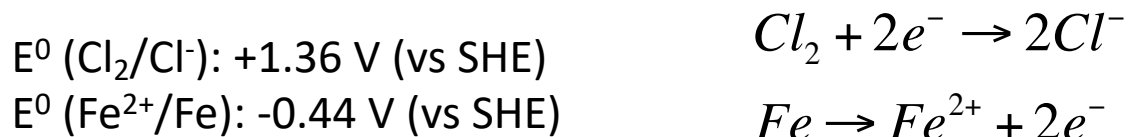
2. Cl_2/Cl^- : réduction: cathode électrode positive
 Fe^{2+}/Fe : oxydation: anode, électrode négative

3. Tension mesurée (force électromotrice): $\Delta E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = 1.36 - (-0.44) = 1.8\text{V}$

5. Electrochimie

Question

On construit une pile galvanique avec les 2 demi-piles suivantes aux conditions standard



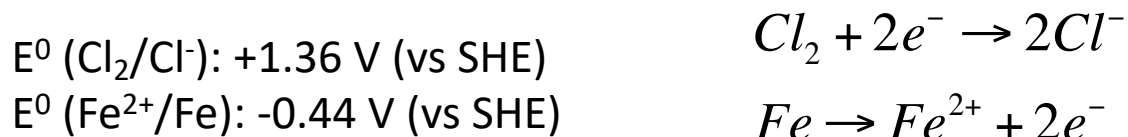
Dans quelle direction circulent les électrons (circuit extérieur) et les ions (pont salin) lorsque la pile débite du courant

- 1) Électrons: cathode vers anode; cations vers anode; anions vers cathode
- 2) Électrons: cathode vers anode; cations vers cathode; anions vers anode
- 3) Électrons: anode vers cathode; cations vers anode; anions vers cathode
- 4) Électrons: anode vers cathode; cations vers cathode; anions vers anode

5. Electrochimie

Solution

On construit une pile galvanique avec les 2 demi-piles suivantes aux conditions standard



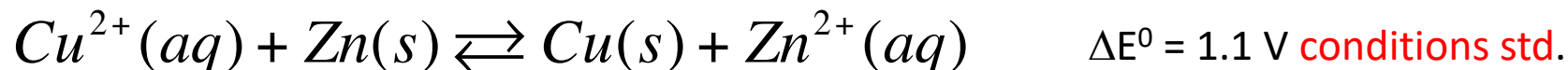
Dans quelle direction circulent les électrons (circuit extérieur) et les ions (pont salin) lorsque la pile débite du courant

- 1) Électrons: cathode vers anode; cations vers anode; anions vers cathode
 - 2) Électrons: cathode vers anode; cations vers cathode; anions vers anode
 - 3) Électrons: anode vers cathode; cations vers anode; anions vers cathode
 - 4) Électrons: anode vers cathode; cations vers cathode; anions vers anode
-

5. Electrochimie

5.4.8. Effet de la concentration des réactifs

Pendant l'utilisation d'une pile, sa tension diminue. C'est parce que les concentrations des réactifs et produits des couples redox changent.



Calcul de la f.é.m. aux conditions non standards:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

avec:

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= -zF \Delta E \\ \Delta G_r^0 &= -zF \Delta E^0 \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$Q = \frac{a(R_1) \cdot a(O_2)}{a(O_1) \cdot a(R_2)} \equiv \frac{[R_1][O_2]}{[O_1][R_2]} \quad \text{quotient de réaction Q:}$$

L'équation de Nernst

$$\text{À l'équilibre: } Q = K \quad \text{avec:} \quad \frac{RT}{zF} \ln K = \Delta E^0 \quad \rightarrow \Delta E = 0$$

Quand la réaction redox atteint l'équilibre: $\Delta E = 0$, la pile est "plate".

5. Electrochimie

5.5. Mesures de pH

Voltmètre + pile de concentration constituée de deux électrodes à hydrogène:

Cathode (+) : $2 \text{H}^+(1 \text{ M}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar})$ Électrode standard à Hydrogène
 $\text{O}_1 \qquad \qquad \qquad \rightarrow \qquad \text{R}_1$ pH = 0

Anode (-) : $\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{x M}) + 2 \text{e}^-$ Électrode plongeant dans la solution
 $\text{R}_2 \qquad \qquad \qquad \rightarrow \qquad \text{O}_2$ dont on veut mesurer le pH

$$\Delta E = E_+ - E_- = \left(E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+(1\text{M})}^2}{a_{\text{H}_2}} \right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \right)$$

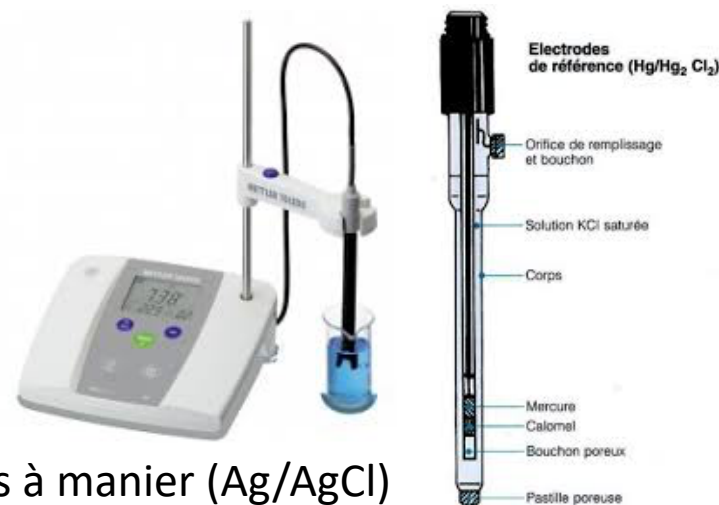
Cathode

Anode

$$= - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{1} \right)$$

$$= - 0.059 \text{ V} \log a_{\text{H}^+} = 0.059 \cdot \text{pH} \quad \text{V}$$

Avec $a_{\text{H}_2} = 1$ pour cathode et anode
 et $a_{\text{H}^+} = 1$ pour cathode
 a_{H^+} de l'anode est la valeur cherchée

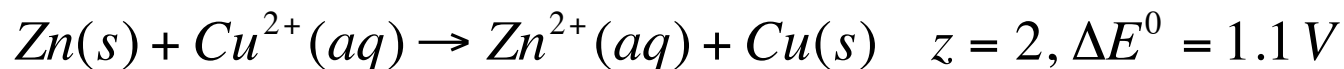


En pratique, on utilise d'autres électrodes plus simples à manier (Ag/AgCl)

5. Electrochimie

EXAMPLE

Calculer la f.é.m. d'une pile Daniell où la concentration des ions Zn^{2+} est 0.1 M et celle des ions Cu^{2+} 0.001 M. $T=298\text{ K}$



$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \cong \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0.1}{0.001} = 100 \quad \text{Hypothèse: activité = concentration}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = 1.1\text{ V} - \frac{8.314\text{ J/K} \cdot 298\text{ K}}{2 \cdot 96465} \ln 100$$

$$\Delta E = 1.1\text{ V} - 0.059\text{ V} = 1.04\text{ V}$$

Pour $T = 298\text{ K}$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{0.0257\text{ [V]}}{z} \cdot \ln Q = \Delta E^0 - \frac{0.0592\text{ [V]}}{z} \cdot \log Q$$

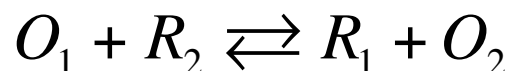
5. Electrochimie

5.6. Equation de Nernst

5.6.1. Equation de Nernst pour une pile



Walther
Hermann
NERNST



Pile complète

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{R_1} a_{O_2}}{a_{R_2} a_{O_1}} \right)$$

L'équation de Nernst pour une pile



$$\Delta E = E_+ - E_- = \left(E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$$

Cathode (+)

Anode (-)

5. Electrochimie

5.6.2. Equation de Nernst pour une demi-pile

Potentiel d'une pile à partir des électrodes (demi-pile):

$$\Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$$



Walther
Hermann
NERNST

Potentiel d'une électrode ou demi pile

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o^\alpha}{a_R^\beta}$$

L'équation de Nernst pour une électrode (demi-pile):

Si coefficients stoechiométriques = 1

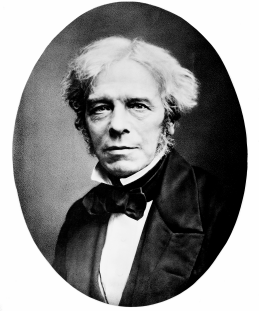
T = 298 K

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_o}{a_R} \right) = E_{O/R}^0 + \frac{0.059V}{z} \log \left(\frac{a_o}{a_R} \right) \quad \begin{array}{l} \text{oxydé} \\ \text{réduit} \end{array}$$

5. Electrochimie

5.7. Loi de Faraday

Le nombre de moles n de produit formé par un courant électrique est stoechiométriquement équivalent au nombre de moles d'électrons fourni.



Michael Faraday
1791-1867

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F$$

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

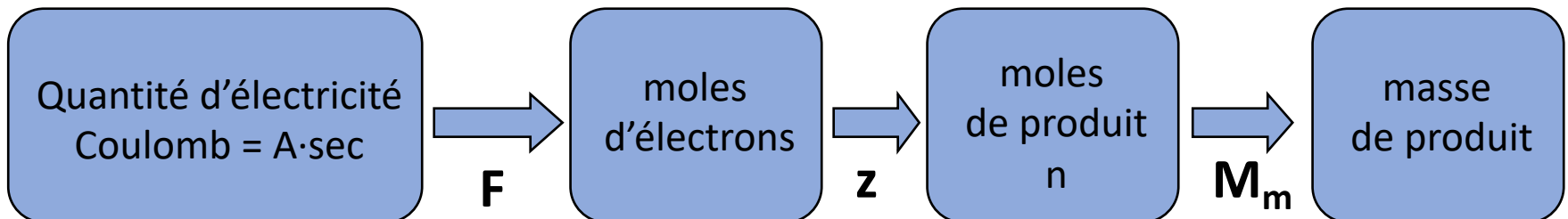
n : nombre de moles du produit

I : courant [A]

t : temps [s]

z : nombre d'électrons transférés pour former le produit

Constante de Faraday: $F = e^- \cdot N_A = 96485 \text{ A}\cdot\text{s}/(\text{mol électrons})$



5. Electrochimie

Question: Loi de Faraday: Calculer la quantité de Cu déposée à la cathode, par électrolyse d'une solution de CuSO_4 1M pendant $t = 1$ heure avec un courant de $I = 1$ A.

5. Electrochimie

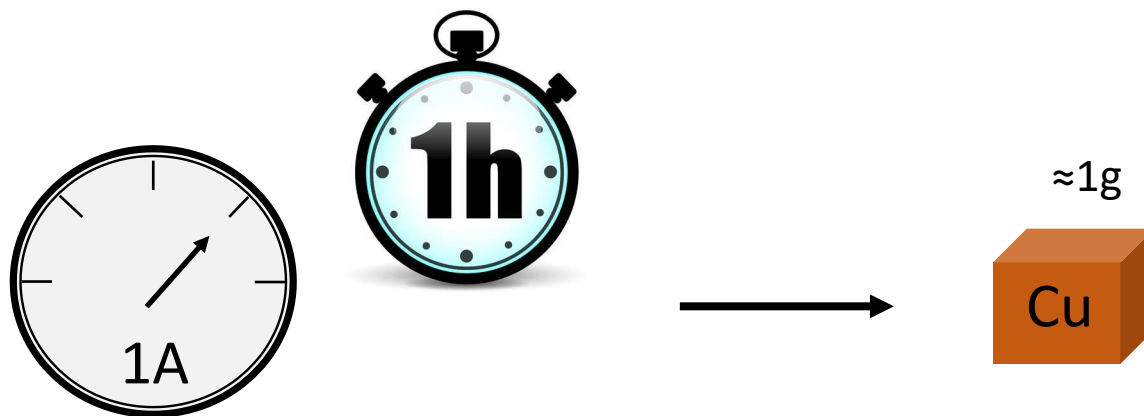
Solution: Loi de Faraday: Calculer la quantité de Cu déposée à la cathode, par électrolyse d'une solution de CuSO_4 1M pendant $t = 1$ heure avec un courant de $I = 1$ A.

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{1\text{A} \cdot 3600\text{s}}{2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s/mol}} = 0.0187 \text{ mol}$$

Masse de $m(\text{Cu})$ déposé = $n \cdot M(\text{Cu})$

$$= 0.0187 \text{ mol} \cdot 63.5 \text{ g/mol} = 1.18 \text{ g Cu}$$

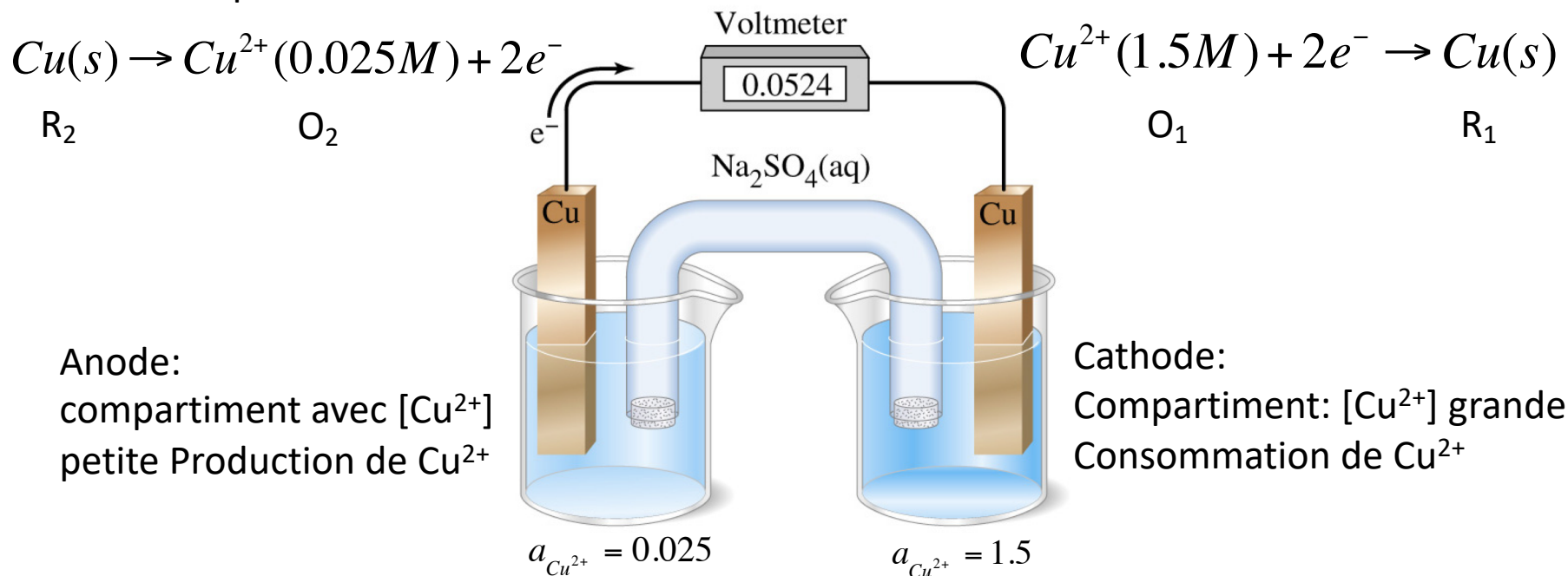


5. Electrochimie

5.8. Application

5.8.1. Pile de concentration

Tendance à équilibrer les concentrations de soluté



Conditions std. $\Delta E^0 = E_+^0 - E_-^0 = 0$

Conditions non std. $\Delta E = E_+ - E_- = \left(E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$ $a_{R_1} = a_{R_2} = 1$
 Cu est un solide

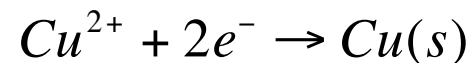
$$= \frac{0.059V}{z} \left\{ \log \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) - \log \left(\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right) \right\} = \frac{0.059V}{z} \log \left(\frac{a_{O_1}}{a_{O_2}} \right) = \frac{0.059V}{2} \log \left(\frac{1.5}{0.025} \right) = 0.0524V$$

5. Electrochimie

5.8.2. Électrolyse



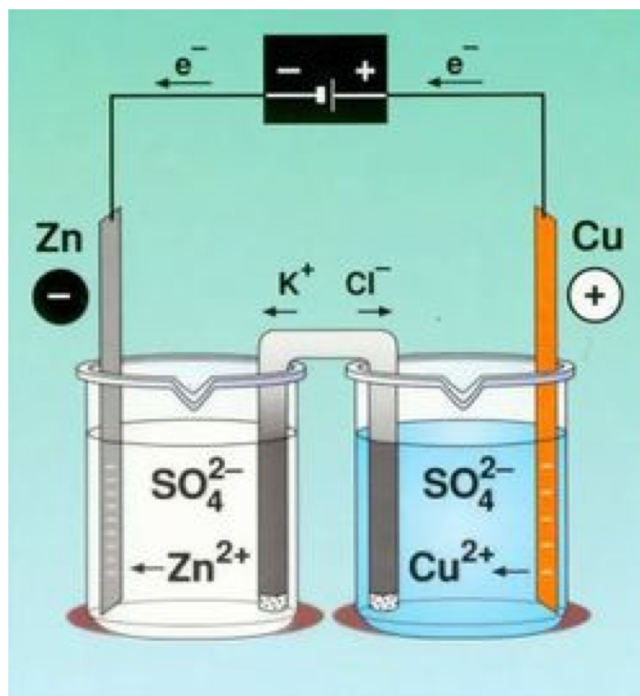
$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$$



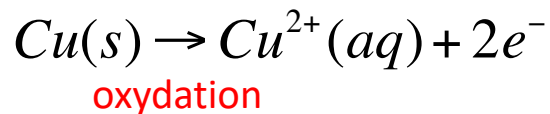
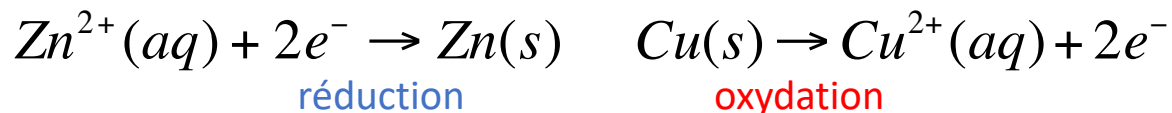
$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.337\text{V} - (-0.763\text{V}) = 1.10\text{V}$$

On peut forcer une réaction non spontanée avec un potentiel externe:



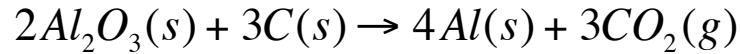
$$\Delta E_{\text{appl}} > -\Delta E^0 = -1.1 \text{ V}$$



5. Electrochimie

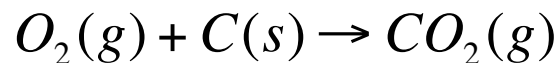
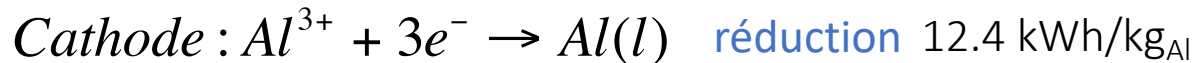
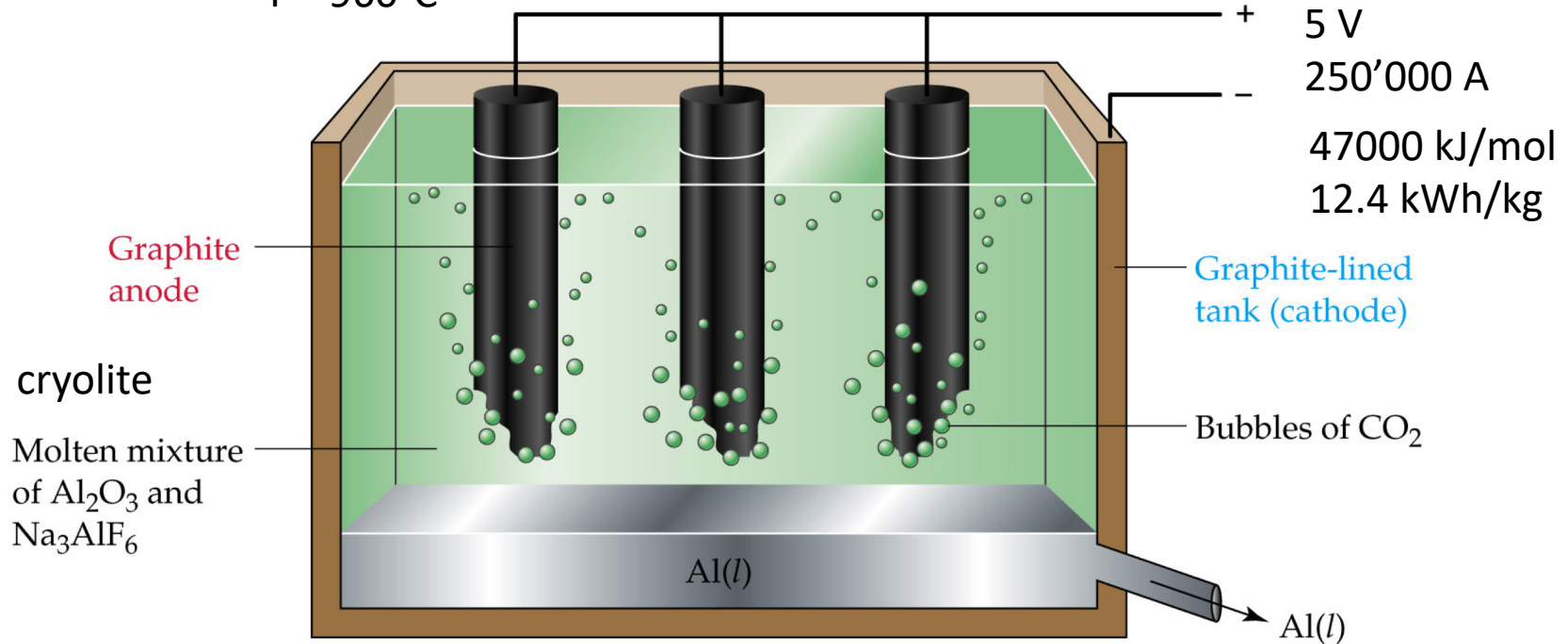
5.8.3. Electrolyse: production d'aluminium

Procédé de Hall-Héroult (1886):



$$\Delta_R H^0 = 2170 \text{ kJ/mol}, \Delta_R G^0 = 783 \text{ kJ/mol}$$

$T = 960^\circ\text{C}$



$$0.4 \text{ kgC/kg}_{\text{Al}} / 3.8 \text{ kWh/kg}_{\text{Al}}$$

5. Electrochimie

5.8.4. Electrolyse: production de l'hydrogene

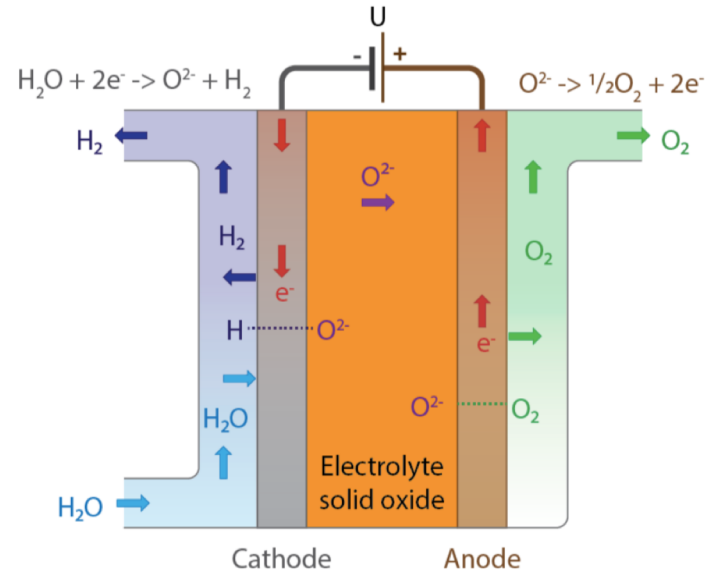
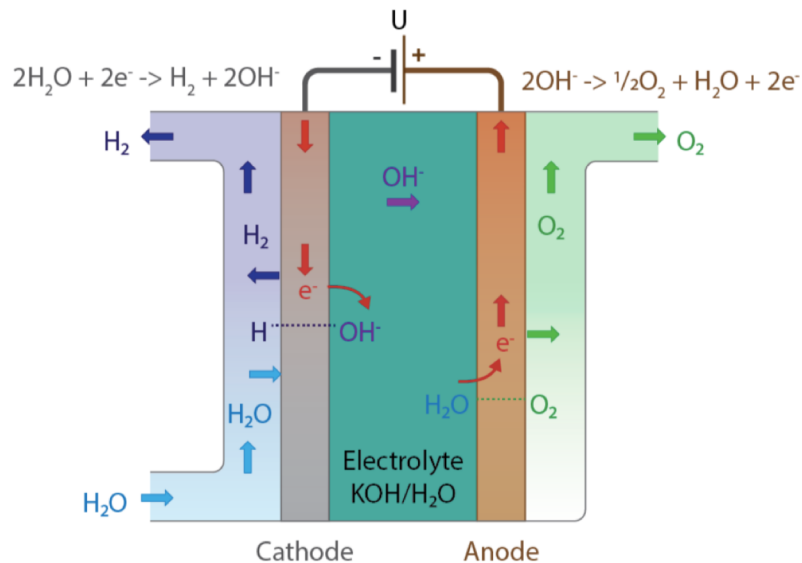
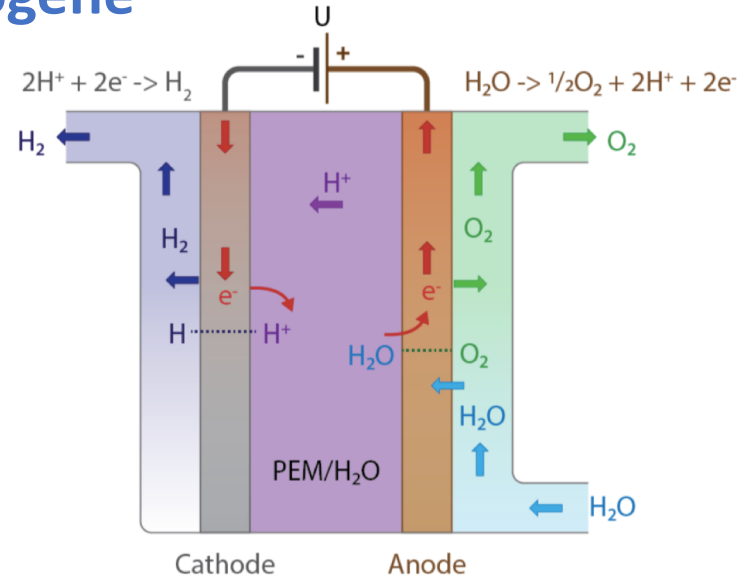
Electrolyse PEM, alcaline et l'oxyde solide

Dissociation de l'eau: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$

$$\Delta_r G^\circ = +237.13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ = +285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = +163.4 \text{ J/K mol}$$



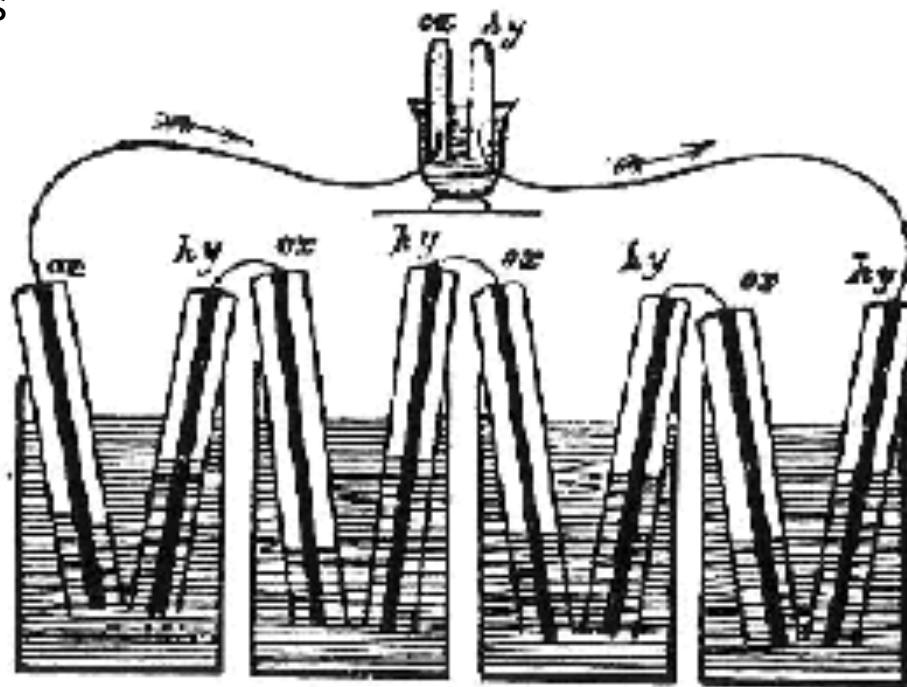
5. Electrochimie

5.8.5. Pile à combustible H₂-O₂

On sépare la réaction en 2 demi-réactions
Possibilité d'obtenir de l'énergie
électrique



Christian Friedrich
Schönbein 1839, Basel(CH)



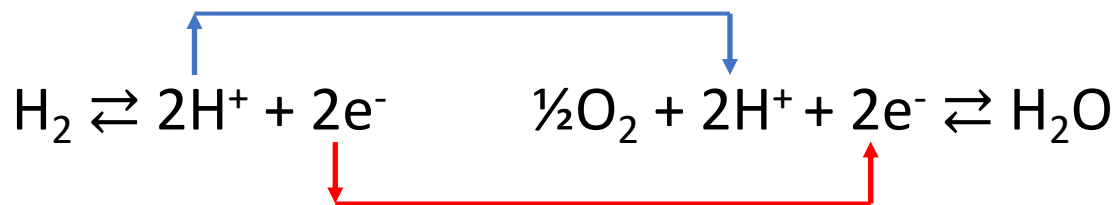
anode - oxydation: $2 \text{H}_2(\text{g}) + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^-$

cathode - réduction: $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$

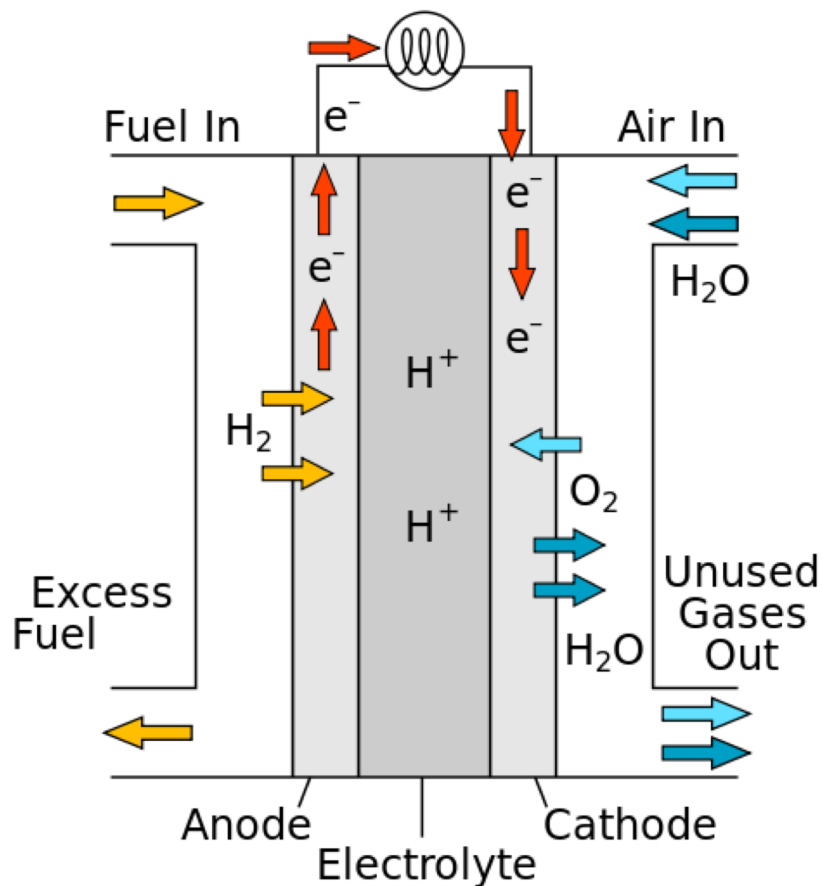
Réaction net: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta E^0 = 1.23 \text{ V}$
Conditions standard

5. Electrochimie



Electric Current



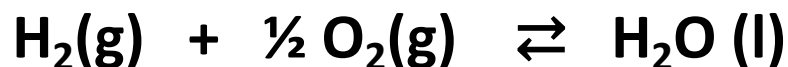
Le principe d'une pile à combustible est d'alimenter en continu le **compartiment cathodique** avec un oxydant (souvent air) et le **compartiment anodique** avec un réducteur (souvent H₂) et éliminer les produits de réaction (H₂O).

Avantages:

- Pas de production de CO₂
- Rendement énergétique très élevé

5. Electrochimie

5.8.6. Bilan énergétique



$$\Delta_r G^\circ = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = -163.4 \text{ J/K mol}$$

Dans une transformation réversible de la pile ($I = 0$) seulement une partie de l'énergie chimique disponible est transformée en énergie électrique. (disponible $\Delta_r H^\circ$, elec.: $\Delta_r G^\circ$).

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

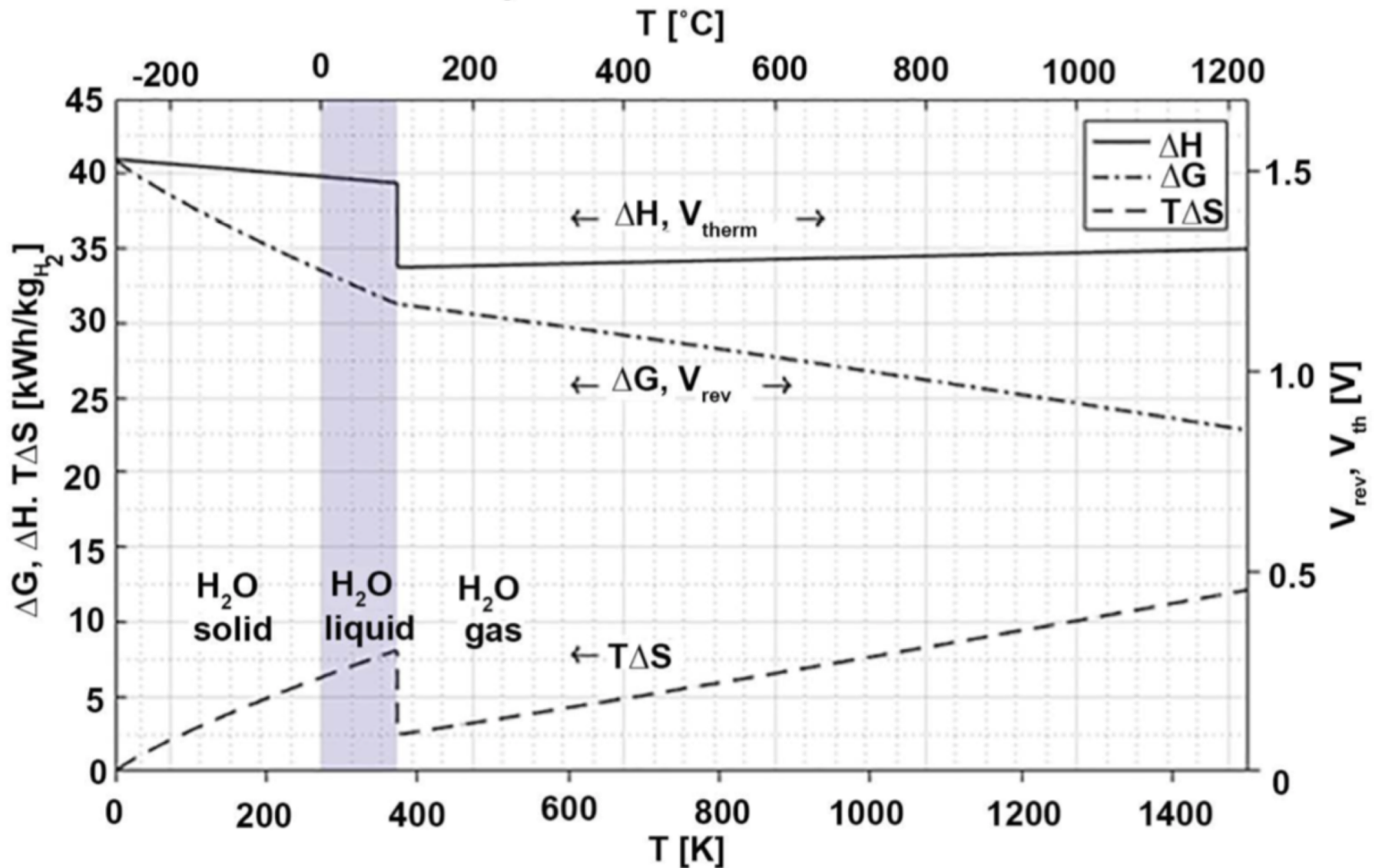
$$\left[\begin{array}{c} \text{Energie electrique} \\ \boxed{\text{utile}} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Energie chimique} \\ \boxed{\text{disponible}} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Energie thermique} \\ \boxed{\text{pertes}} \end{array} \right]$$

$$\text{Rendement énergétique} = \frac{\text{Energie électrique utile}}{\text{Energie chimique disponible}} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = \frac{-237.13}{-285.83} = 0.83$$

Rendement théorique (maximal)
En réalité environ <60%

5. Electrochimie

5.8.7. Thermodynamique de la dissociation de l'eau



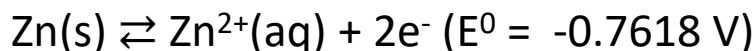
5. Electrochimie

5.9. Different Pile

5.9.1. Element Leclanché (Cellules sèches)

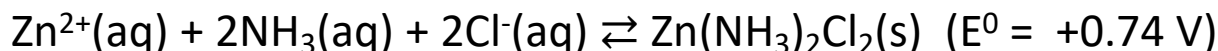
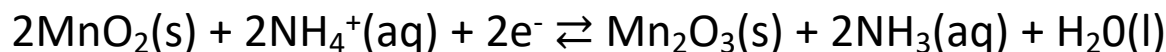
La cellule sèche commune ou cellule Leclanché, inventée dans les années 1860, est devenue un article de ménage bien connu.

Anode (oxydation)

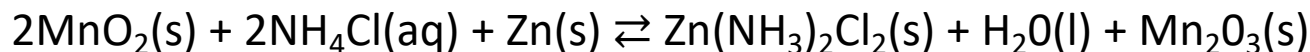


$$U = 1.5 \text{ V}$$

Cathode (réduction)



Réaction globale des cellules:



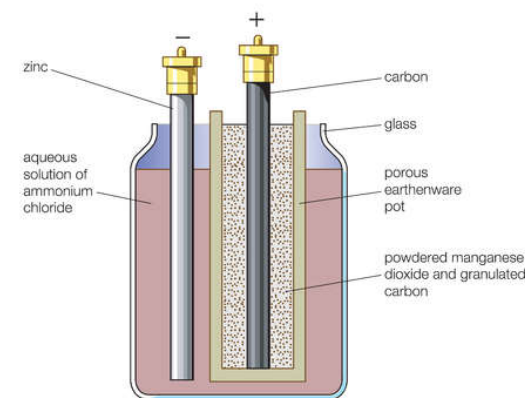
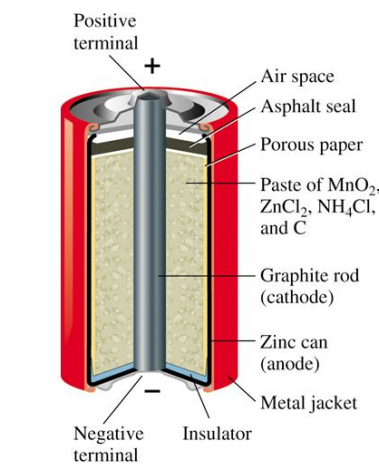
$$E_{\text{cell}} = 1.5 \text{ V}$$

Avantage: Peu coûteux, sûr, disponible en plusieurs tailles

Inconvénients: Lorsque la consommation de courant est élevée, le $\text{NH}_3(\text{g})$ s'accumule, ce qui provoque une chute de tension et une courte durée de vie en raison de la réaction anodique du zinc avec les ions acides NH_4^+ .



Georges Leclanché
1839 - 1882

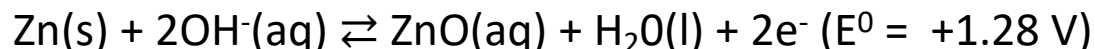


5. Electrochimie

5.9.2. Batterie Leclanché (version alcaline)

En version alcaline; NH_4Cl solide est remplacé par KOH ou NaOH . Cela permet aux cellules de durer plus longtemps, principalement parce que l'anode en zinc se corrode moins rapidement dans des conditions basiques que dans des conditions acides.

Anode (oxydation)

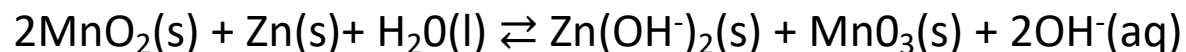


$$U = 1.43 \text{ V}$$

Cathode (réduction)



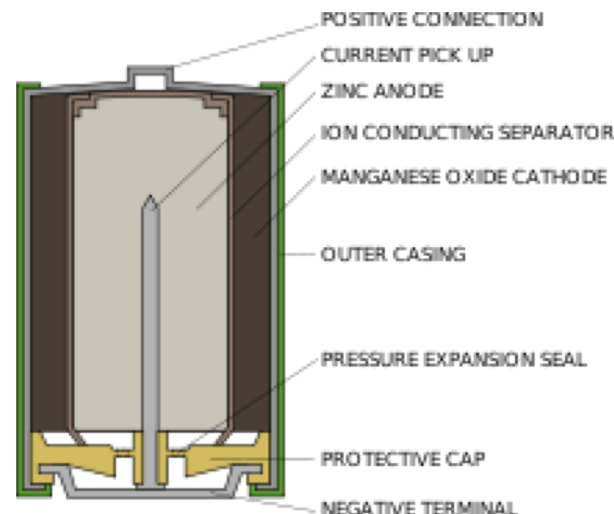
Réaction globale des cellules:



$$E_{\text{cell}} = 1.43 \text{ V}$$

Avantage: Pas de chute de tension, durée de vie plus longue.

Inconvénients: Plus cher que cellules sèches



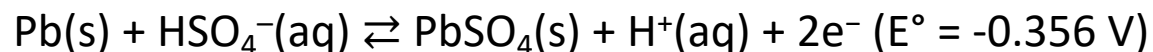
5. Electrochimie

5.9.3. Accumulateur en plomb acid

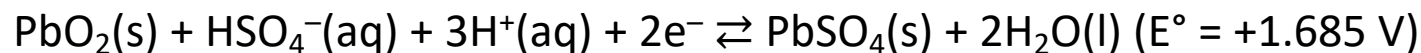
Batterie au plomb. Une batterie au plomb 12V typique comporte six cellules connectées en série, chacune fournissant environ 2V. Chaque cellule contient deux grilles de plomb remplies du matériau de l'électrode: l'anode est en Pb spongieux et la cathode est alimentée en PbO₂. Les grilles sont immergées dans une solution électrolytique de 4.5 M H₂SO₄. Les feuilles de fibre de verre situées entre les grilles empêchent les courts-circuits par contact physique accidentel.

La décharge est une médiamutation spontanée, les réactions électrochimiques aux électrodes étant les suivantes:

anode (oxydation) :

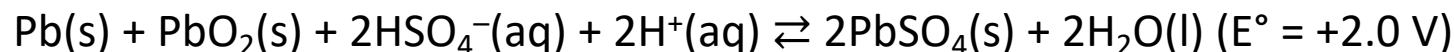


cathode (réduction) :



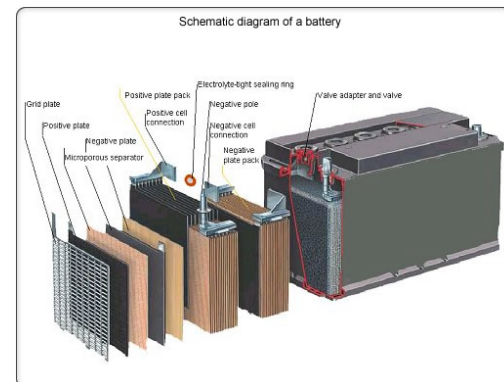
$$U = 2.0 \text{ V}$$

La réaction globale peut ainsi être écrite :



Avantage: recyclage complet, bon marché (200 Fr./kWh, 7 Fr./kg)

Inconvénients: lourd, décharge complet réduit la durée de vie



5. Electrochimie

5.9.4. Les piles au mercure et à l'argent

Comme la pile sèche alcaline, ces deux piles utilisent du zinc dans un milieu basique tel que l'anode. Les réactifs solides sont chacun compressés avec du KOH et le papier humide agit comme un pont de sel.

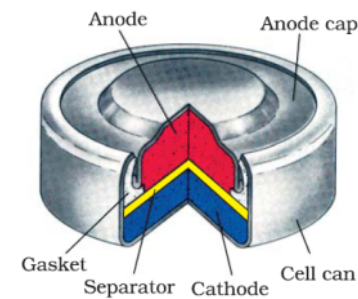
Anode: $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^-$ ($E^0 = +1.28 \text{ V}$)

Cathode (Hg): $\text{HgO(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ ($E^0 = -0.0977\text{V}$)

$U = 1.38 \text{ V}$

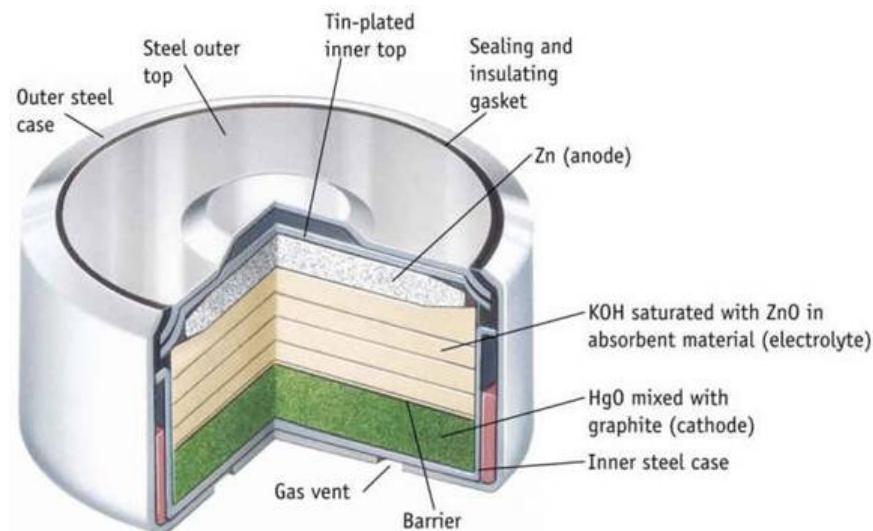
Cathode (Ag): $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ ($E^0 = -1.17\text{V}$)

$U = 2.45 \text{ V}$



Avantage: Petit, gros potentiel, l'argent n'est pas toxique.

Inconvénients: Le mercure est toxique, l'argent coûte cher.



5. Electrochimie

5.9.5. Accumulateur nickel-hydrure métallique

Dans un accumulateur nickel-hydrure métallique chargé, l'électrode positive est constituée d'oxyhydroxyde de nickel (III) NiOOH et l'électrode négative est un hydrure métallique MH , M représente l'alliage (e.g. LaNi_5) servant au stockage de l'hydrogène.

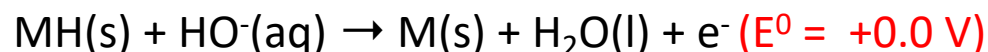
L'électrolyte est une solution concentrée d'hydroxyde de potassium $\text{K}^+ + \text{HO}^-$

Décharge :

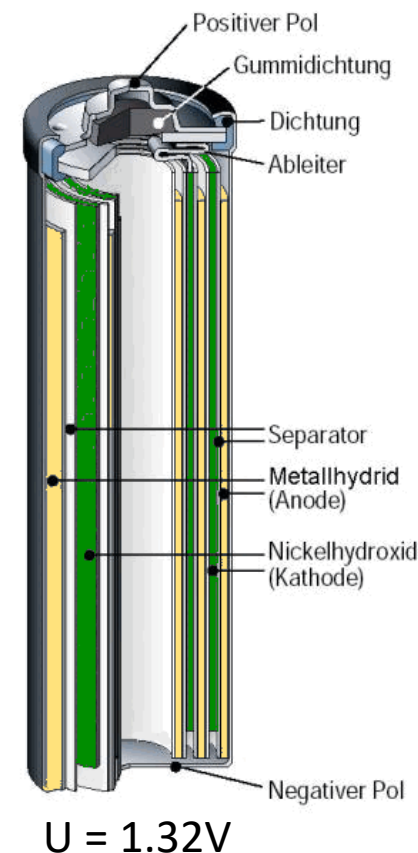
A l'électrode positive, qui constitue la cathode, l'oxyhydroxyde de nickel NiOOH est réduit en hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 :



A l'électrode négative, qui constitue l'anode, l'hydrure métallique MH est oxydé en alliage métallique M :



La réaction globale est ainsi : $\text{NiOOH(s)} + \text{MH(s)} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2\text{(s)} + \text{M(s)}$



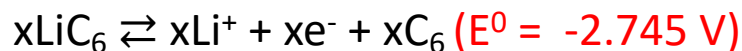
5. Electrochimie

5.9.6. Les piles Li-ion

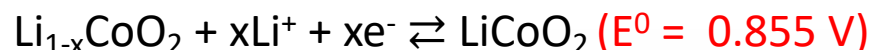
La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou manganèse) et une électrode négative en graphite et un électrolyte aprotique (un sel LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène, de carbonate de propylène ou de tétrahydrofurane). La tension nominale est de 3.6V

Décharge:

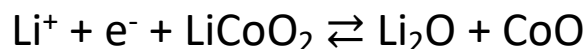
anode (oxydation):



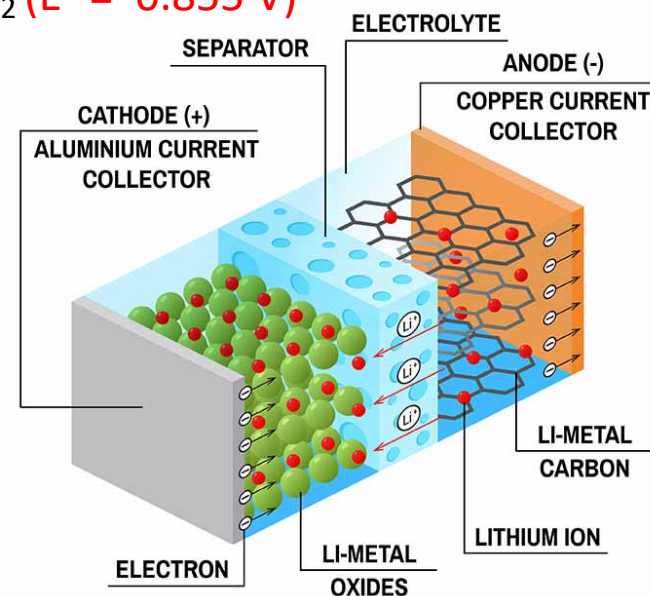
cathode (réduction):



Le processus de charge est limité par la sursaturation de l'oxyde de cobalt et la production d'oxyde de lithium Li₂O qui n'est plus susceptible de restituer l'ion Li⁺.



Une surcharge de 5.2 V conduit à la synthèse d'oxyde de cobalt(IV) CoO₂.



U = 3.6 V

5. Electrochimie

5.9.7. Les piles Zn-air

Lors de la décharge, les particules de zinc de l'anode baignent dans un électrolyte alors que l'oxygène de l'air réagit à la cathode, formant des ions hydroxyle se transformant par la suite en zincate (en) ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$), ce qui libère des électrons. Le zincate se désintègre en oxyde de zinc et de l'eau retourne à l'électrolyte.

En théorie, la réaction produit une différence de potentiel de 1.65 V, mais en pratique, les accumulateurs fournissent plutôt 1.35 à 1.4 V.

L'équation chimique s'écrit:

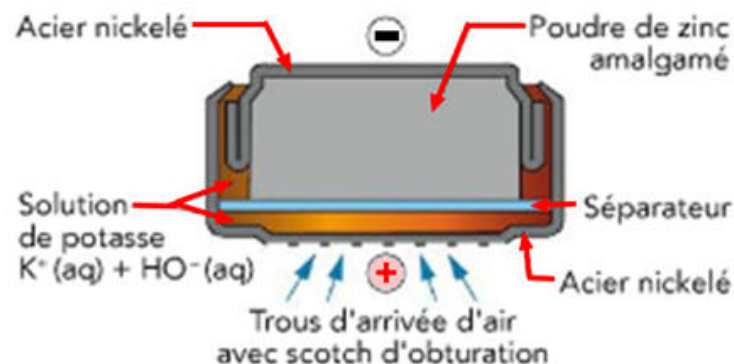
Anode : $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$ ($E^0 = -1.25 \text{ V}$)

Fluide : $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$

Cathode : $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ($E^0 = 0.34 \text{ V}$, pH = 11)

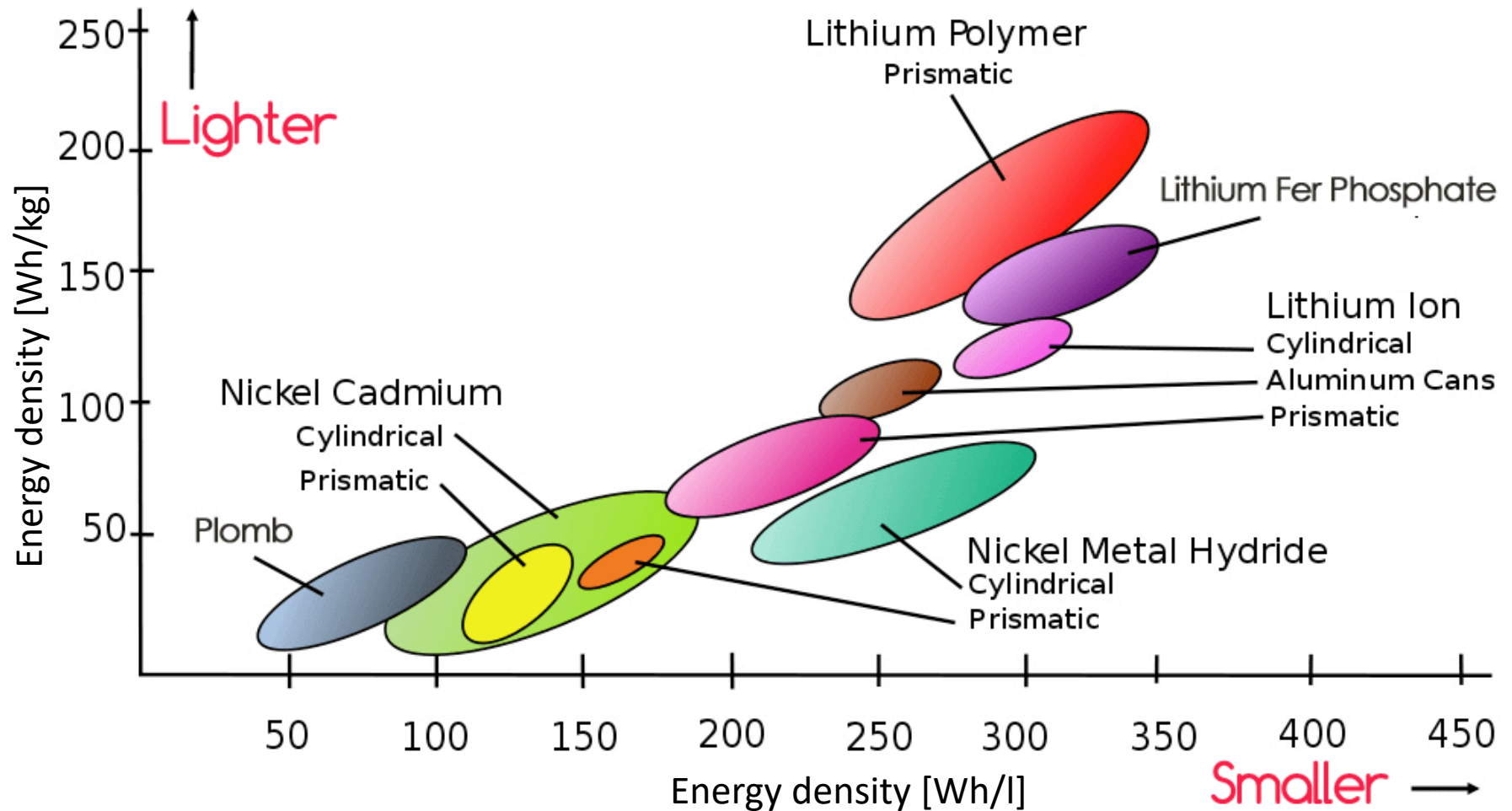
Total : $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$ ($E^0 = 1.59 \text{ V}$)

Les batteries zinc-air ne peuvent pas être utilisées dans un boîtier scellé car l'air doit pouvoir y pénétrer. Ainsi, l'oxygène de un litre d'air est nécessaire pour chaque ampère-heure de la capacité électrique.



5. Electrochimie

5.9.8. Stockage de l'énergie dans les piles



5. Electrochimie

5.10. Corrosion

La corrosion des métaux est un phénomène naturel et courant. Il n'existe que quelques métaux stables à l'état natif dans le milieu naturel terrestre, qui est un milieu très généralement oxydant.

Rust: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

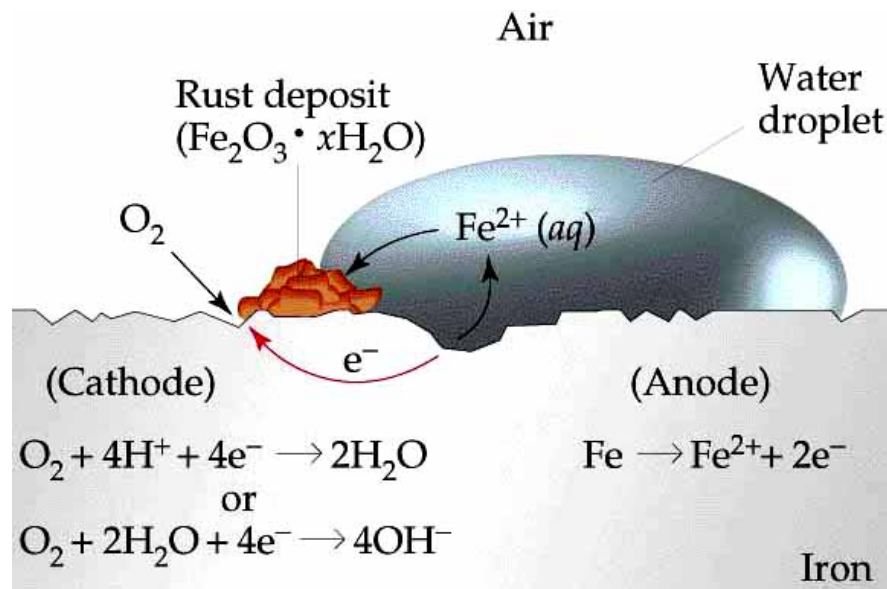
Anode: $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$

($E^\circ = 0.44 \text{ V}$)

Cathode: $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

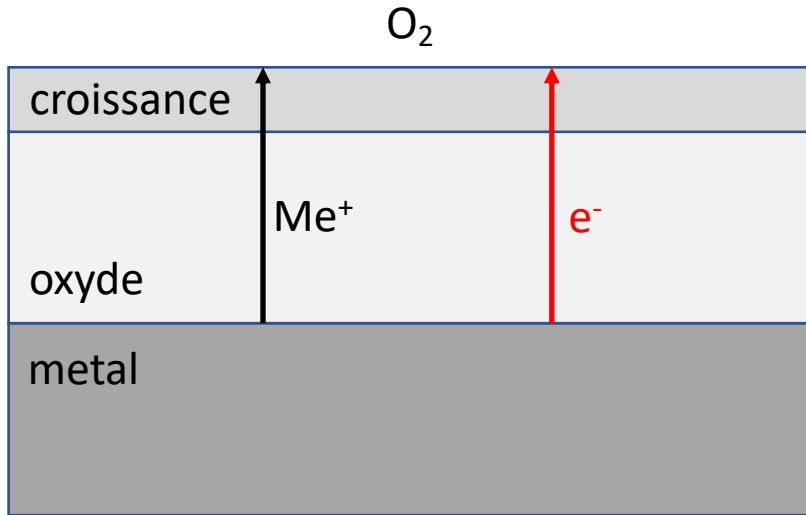
($E^\circ = 1.23 \text{ V}$)

Net: Fe^{+2} va s'oxyder à $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

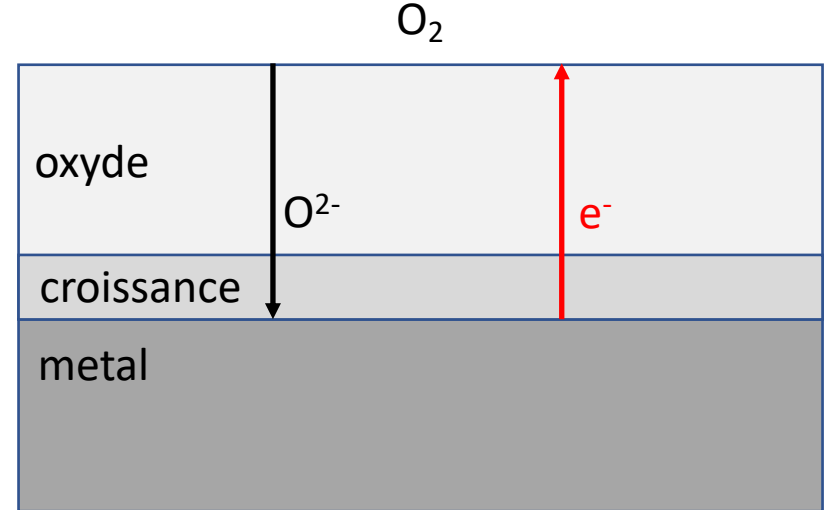


5. Electrochimie

5.10.1. Mécanisme de la corrosion



L'oxygène à la surface attire les électrons et conduit à l'oxydation du métal. Les ions métalliques diffusent à travers la couche d'oxyde jusqu'à la surface.



L'oxygène à la surface attire les électrons et conduit à la réduction de l'oxygène. Les ions oxygène diffusent à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface entre le métal et l'oxyde.

5. Electrochimie

5.10.2. La corrosion du fer

La rouille du fer est la forme de corrosion la plus courante et la plus destructive sur le plan économique. La rouille n'est pas un produit direct de la réaction entre le fer et l'oxygène mais résulte d'un processus électrochimique complexe. Les caractéristiques d'une cellule voltaïque peuvent aider à expliquer ce processus

Les propriétés redox du milieu aqueux se déduisent du diagramme potentiel-pH.

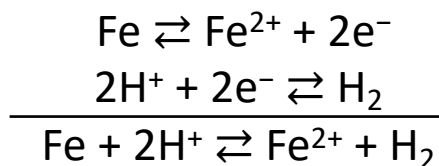
Données du tracé :

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$$

$$pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15.1; pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 37$$

$$pK_s = 18.3 \text{ pour } \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{HFeO}^{-2} + \text{H}^+$$

L'oxydation du fer suit le schéma suivant :

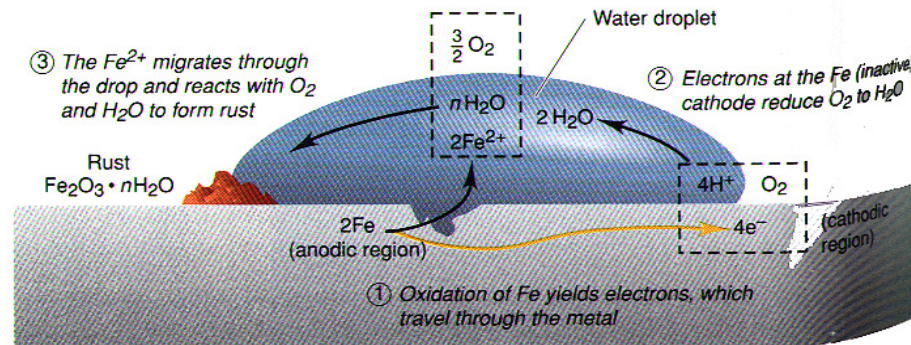


puis l'oxygène oxyde $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

$$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \approx 1.0 \text{ V}$$

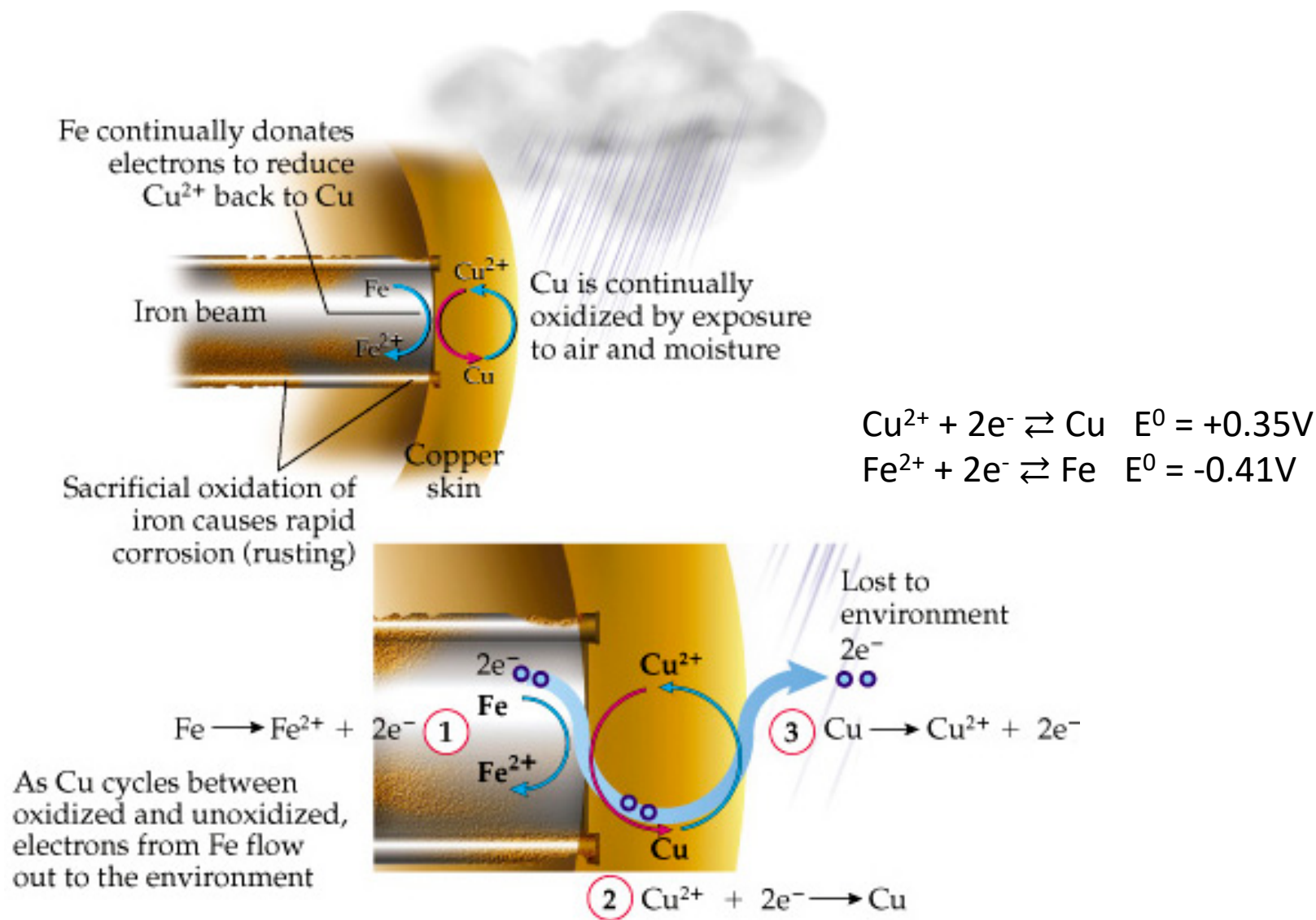
$$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 1\text{e}^- + 3\text{H}^+ \approx 0.0 \text{ V}$$

$$2\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$$



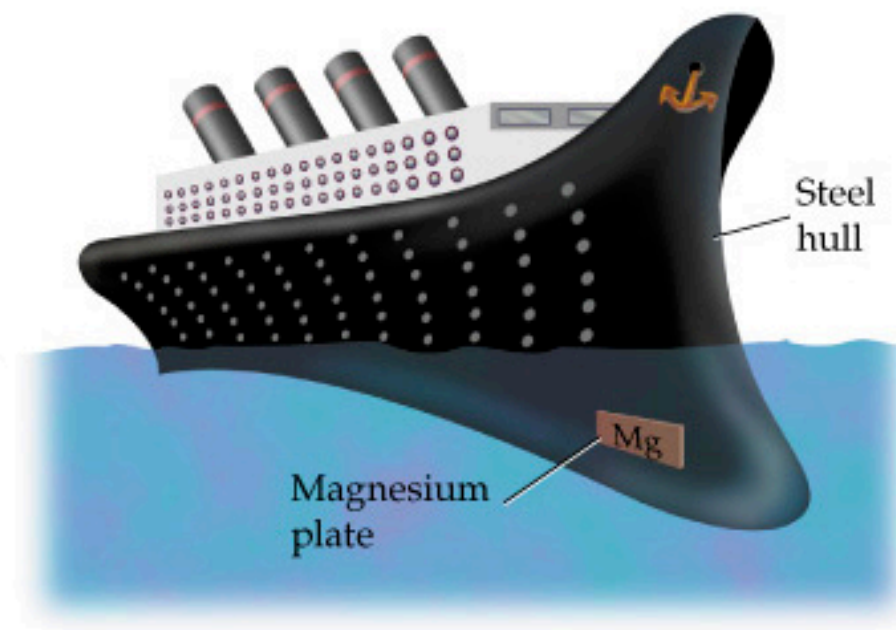
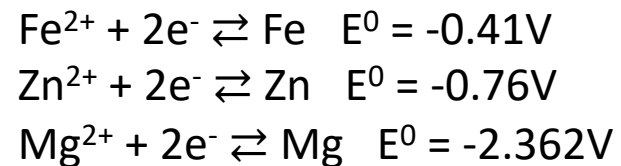
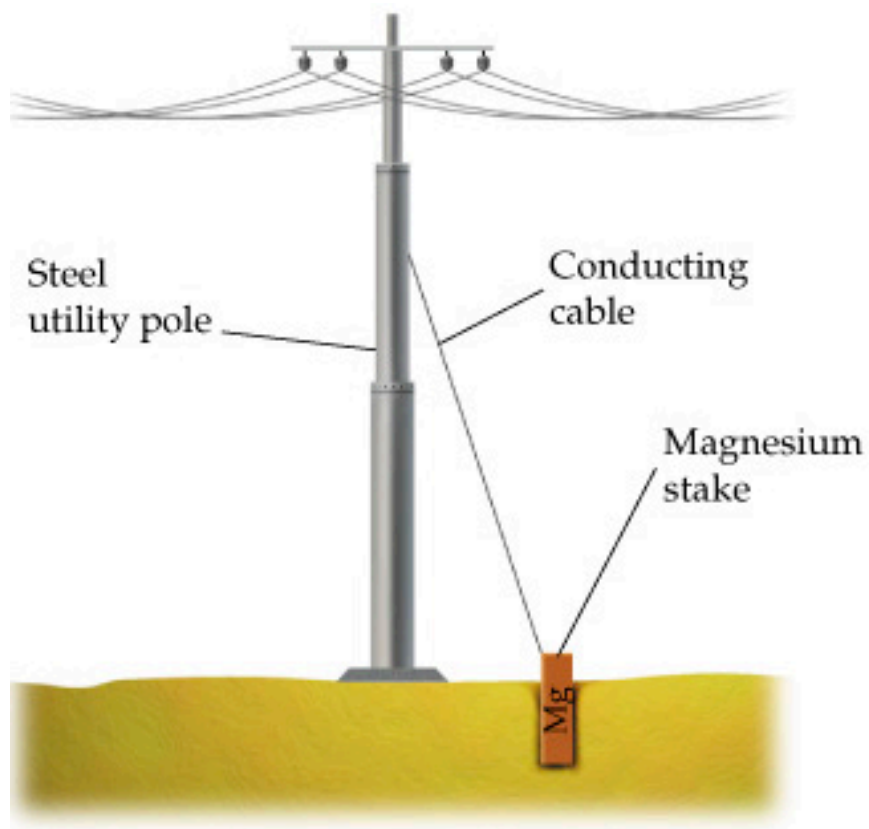
5. Electrochimie

5.10.3. Corrosion de contact



5. Electrochimie

5.10.4. La protection de la corrosion



The magnesium sacrifices itself to prevent corrosion of the iron (steel)