

ÉLECTROCHIMIE

11.1 EXERCICES GUIDÉS ET RÉSOLUS

11.1.1 Une cellule électrochimique est constituée d'une électrode de zinc [$\text{Zn}^{2+}(a=1)/\text{Zn}$] et d'une électrode de chlore [$\text{Cl}_2(1 \text{ bar})/\text{Cl}^-(a=1)$]. Formuler les réactions aux électrodes et donner la polarité, la fonction et le sens du courant lorsque le système fonctionne en générateur, en électrolyseur ou à courant nul.

Méthodologie

Les électrodes sont caractérisées par leur potentiel standard dont dépend le diagramme de la cellule électrochimique formée. Nous allons donc, en premier lieu, chercher les valeurs de ces potentiels dans les tables.

A chaque électrode, il se déroule une réaction d'oxydo-réduction à l'équilibre si le courant est nul, déplacée à gauche ou droite suivant le sens du courant qui les parcourt. Leurs fonctions sont liées à ce courant et diffèrent selon que la cellule fonctionne en générateur ou en électrolyseur.

Pour résumer ces diverses conditions, le plus simple est alors de dessiner un schéma qui les représente.

Solution

Les tables fournissent les valeurs de potentiels standard suivants:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = +1,358 \text{ V}$$

et

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,762 \text{ V}$$

qui conduisent à l'établissement de la polarité des électrodes dans cette cellule électrochimique:

- le couple Zn^{2+}/Zn constitue l'électrode négative,
- le couple Cl_2/Cl^- constitue l'électrode positive.

A courant nul, ces deux réactions sont à l'équilibre et, si les conditions sont standard, la force électromotrice de la cellule est de

$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = 1,358 + 0,762 = 2,120 \text{ V}$$

Si la cellule fonctionne en générateur, la tension aux bornes aura tendance à diminuer puisque l'on utilise l'énergie interne du système. Pour cela, l'électrode positive sera le siège d'une réduction (une cathode) et l'électrode négative celui d'une oxydation (une anode). Le flux des électrons passera donc de l'anode à la cathode, du pôle - au pôle +.

Si la cellule fonctionne en électrolyseur, les réactions sont inversées, la tension aux bornes de la cellule augmente et le flux d'électrons passe du pôle + au pôle -, sans que les électrodes changent de polarité.

La figure 11.1 schématise les trois modes de fonctionnement de la cellule.

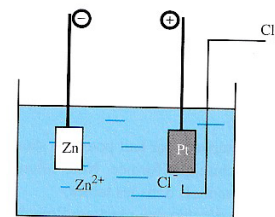


Fig. 11.1 Modes de fonctionnement de la cellule électrochimique.

Générateur	$e^- \downarrow$	-	anode	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	(dissolution de Zn)
		+	cathode	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	(réduction de Cl_2)
Courant nul		-	électrodes sans fonction spécifique	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$ (réactions à l'équilibre)
		+			
Electrolyseur	$e^- \uparrow$	-	cathode	$\text{Zn} \leftarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	(dépôt de Zn)
		+	anode	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \leftarrow 2 \text{Cl}^-$	(dégagement de Cl_2)

où m est la masse d'argent qui se dissout à l'anode, zF , le nombre de Faraday nécessaire à dissoudre une mole d'argent et M la masse molaire de l'argent. L'intensité du courant est alors de :

$$I = \frac{q}{t} = \frac{343C}{30 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1}} = 0,19 \text{ A}$$

11.1.3 Expliquer pourquoi l'électrolyse d'une solution de CuCl_2 à $\text{pH} = 1$ produit Cu(s) et $\text{Cl}_2(\text{g})$. Quelle est la tension minimale qu'il faut appliquer aux bornes de l'électrolyseur pour que cette réaction électrochimique ait lieu aux conditions standard ?

Méthodologie

Dans une solution aqueuse, les espèces ioniques en présence proviennent non seulement du soluté mais également du solvant, par dissociation électrolytique. Nous voulons comprendre pourquoi certaines espèces réagissent aux électrodes alors que d'autres restent en solution.

Lors d'une électrolyse, les cations migrent vers la cathode (pôle négatif de la cellule électrochimique) et les anions vers l'anode. Ces ions réagissent par oxydation ou réduction, c'est-à-dire par déplacement de l'équilibre d'oxydo-réduction de chaque couple rédox considéré. Cet équilibre est déplacé si le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de l'électrode, ici aux conditions standard.

Pour répondre à la première question, nous devons donc faire l'inventaire des réactions d'oxydo-réduction possibles et connaître la valeur de leur potentiel standard.

La tension minimale que nous devons appliquer aux bornes de l'électrolyseur correspond à la force électromotrice de la pile correspondante :

$$\Delta E^0 = E_a^0 - E_c^0$$

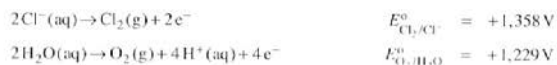
Solution

Les réactions possibles à la cathode sont :



Le potentiel standard de réduction de Cu^{2+} étant plus élevé que celui de H^+ , la réduction des ions Cu^{2+} est thermodynamiquement favorisée et l'on observe donc un dépôt de cuivre.

Les réactions possibles à l'anode sont :



Comme il suffit de 1,229 V pour décomposer l'eau, il semble a priori que O_2 devrait être produit. Cependant, la réaction de dégagement d'oxygène est complexe et s'effectue à un potentiel largement supérieur au potentiel thermodynamique (surtension). La production de chlore est favorisée à l'anode parce que cette réaction est plus simple.

La force électromotrice (fem) de la pile constituée d'une électrode standard Cu^{2+}/Cu et d'une électrode standard Cl_2/Cl^- est égale à :

$$\Delta E^0 = E_a^0 - E_c^0 = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 1,358 - 0,342 = 1,016 \text{ V}$$

force électromotrice qui correspond à la tension minimale nécessaire pour effectuer l'électrolyse.

- 11.1.5 Aux conditions standards, on plonge un barreau de cobalt métallique dans une solution de chlorure de fer(II), FeCl_2 .

- Ecrire l'équation bilan de la réaction éventuelle.
- Etablir le diagramme d'une pile basée sur cette expérience.
- Quelle est la variation de l'énergie de Gibbs associée à cette pile?

Méthodologie

Nous cherchons ici à savoir si une solution aqueuse d'un sel en contact avec un métal peut aggraver ce dernier. C'est donc un problème de corrosion typique.

Nous devons donc séparer la réaction globale de corrosion en deux réactions d'oxydo-réduction distinctes. La connaissance des potentiels standard des couples rédox impliqués nous permettra de prévoir ces réactions. En effet, la forme réduite du couple rédox dont le potentiel E° est le plus faible a tendance à réduire la forme oxydée d'un autre couple rédox dont le potentiel est plus élevé.

Nous pourrions alors établir le diagramme de la pile en plaçant à gauche le couple correspondant au pôle négatif (E° le plus faible) et à droite celui dont le potentiel E° est le plus élevé (pôle positif).

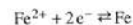
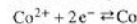
Enfin, nous calculerons la variation de l'énergie de Gibbs de la réaction globale à l'équilibre à l'aide de la relation:

$$\Delta_r G^\circ = -zF \Delta E^\circ \quad \text{avec} \quad \Delta E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_-$$

où z est le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday.

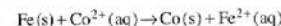
Solution

Les deux couples rédox impliqués sont les suivants:



- a) La valeur du potentiel standard du couple Co^{2+}/Co , tirée des tables, est de $-0,280$ V et celle du couple Fe^{2+}/Fe de $-0,440$ V.

Le potentiel standard du couple Co^{2+}/Co étant supérieur à celui du couple Fe^{2+}/Fe , Co^{2+} se comporte comme un oxydant; il oxyde Fe en Fe^{2+} et l'équation – bilan de la réaction éventuelle s'écrit:



Comme le système ne comprend pas de fer métallique et que la réaction spontanée va dans le sens contraire de celle envisagée, le cobalt résiste donc à la solution de Fe^{2+} .

- b) Si l'on veut constituer une pile avec ce système, il faut considérer une électrode Co^{2+}/Co , constituant le pôle positif de la pile (E°_+) et une électrode Fe^{2+}/Fe , constituant le pôle négatif (E°_-). Le diagramme de la pile s'établit alors comme suit:



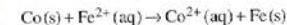
- c) La force électromotrice standard de la pile est:

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ &= E^\circ_+ - E^\circ_- = E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,280 - (-0,440) \\ &= +0,16 \text{ V} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -zF \Delta E^\circ = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,16 \text{ J C}^{-1} \\ &= -3,09 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

A noter que la force électromotrice de la pile étant positif, $\Delta_r G^\circ$ est négatif, ce qui confirme que la réaction de dissolution du Fe en présence de $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ est spontanée et que la réaction inverse, correspondant à la corrosion du Co par $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$:



ne se produit pas spontanément.

- 11.1.6 Soit la réaction



- Est-elle spontanée aux conditions standard?
- Calculer sa constante d'équilibre à 25°C .

Méthodologie

Pour savoir si une réaction est spontanée, nous devons connaître le signe de la variation de son énergie de Gibbs : une valeur négative de $\Delta_r G^\circ$ indique en effet que la réaction est spontanée. Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction, la valeur de $\Delta_r G^\circ$ est obtenue par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -z F \Delta E^\circ$$

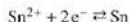
où ΔE° est la force électromotrice de la pile constituée par les électrodes qui correspondent aux deux couples rédox impliqués dans la réaction globale. Il est donc nécessaire, en premier lieu, de déterminer ces deux couples dont on trouvera la valeur du potentiel standard soit directement dans les tables, soit par l'application de la loi de Hess à deux couples rédox de potentiel standard connu.

Connaissant $\Delta_r G^\circ$, il nous sera possible de calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction globale à l'aide de la relation tirée de la thermodynamique :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Solution

Les deux couples rédox impliqués dans la réaction globale sont :



et



La pile correspondante présente le diagramme suivant :



Des tables, on tire :

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = -0,136 \text{ V}$$

Par contre, le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ doit être déterminé à l'aide de la loi de Hess à partir des équilibres :



et



En soustrayant l'équilibre (2) de l'équilibre (1), il vient :



qui est précisément l'équilibre dont on veut connaître le potentiel standard. En effectuant les mêmes opérations avec les variations d'énergie de Gibbs, on trouve :

$$\Delta_r G_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = -2 F E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$$

$$\Delta_r G_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ = -F E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ$$

et

$$\Delta_r G_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = \Delta_r G_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \Delta_r G_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ$$

$$-2 F E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = -2 F E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + F E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 2 E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ = 2 \cdot 0,342 - 0,521 = +0,163 \text{ V}$$

La polarité des électrodes est alors définie : électrode positive : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, électrode négative : Sn^{2+}/Sn .

a) De ces valeurs, on tire :

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = 0,163 + 0,136 \\ &= +0,299 \text{ V} \end{aligned}$$

et

$$\Delta_r G^\circ = -z F \Delta E^\circ = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,299 \text{ J C}^{-1} = -57,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La réaction est spontanée.

b) $\Delta_r G^\circ = -z F \Delta E^\circ = -RT \ln K$

d'où

$$\ln K = \frac{z F}{RT} \Delta E^\circ = \frac{2 \cdot 96485}{8,31 \cdot 298} \cdot 0,299 = 23,3$$

et

$$K = 1,31 \cdot 10^{10}$$

- 11.1.7 Une pile constituée d'une électrode standard à hydrogène et d'une électrode $\text{CuCl (sat)}/\text{Cu}$ présente une différence de potentiel de +0,346 V. Calculer le produit de solubilité de CuCl .

Méthodologie

Nous cherchons la valeur du produit de solubilité d'un composé peu soluble. Il nous faut donc déterminer l'activité des ions en solution résultant de la dissociation de ce composé.

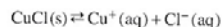
La valeur du potentiel d'électrode du couple rédox lié à l'un des ions impliqués, nous permettra de déterminer l'activité de cet ion en solution en utilisant

l'équation de Nernst correspondante et de calculer le produit de solubilité en se référant à l'équilibre de dissociation du composé.

Quant au potentiel d'électrode, nous l'obtiendrons en mesurant la force électromotrice d'une pile dont l'une des deux électrodes correspond précisément au couple rédox choisi.

Solution

L'équilibre de dissociation de CuCl s'écrit :



et le produit de solubilité correspondant prend la forme :

$$K_s(\text{CuCl}) = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{avec} \quad [\text{Cu}^+] = [\text{Cl}^-] = a_{\text{Cu}^+}$$

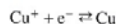
La force électromotrice de la pile contenant l'électrode de cuivre(I) s'écrit :

$$\Delta E = E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,346 \text{ V}$$

Comme l'électrode à hydrogène est considérée ici dans des conditions standard, son potentiel est nul par convention et :

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = +0,346 \text{ V}$$

En outre, la réaction d'oxydo-réduction est :



et la relation de Nernst pour cette électrode s'écrit :

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cu}^+} \quad \text{avec, tiré des tables, } E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0,521 \text{ V}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{Cu}^+} &= \frac{F}{RT} (E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0) \\ &= \frac{96485}{8,31 \cdot 298} (0,346 - 0,521) = -6,82 \end{aligned}$$

$$a_{\text{Cu}^+} = 1,09 \cdot 10^{-3}$$

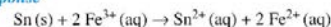
et

$$K_s(\text{CuCl}) = a_{\text{Cu}^+}^2 = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

11.2 EXERCICES NON RÉSOLUS

- 11.2.1 Aux conditions standard, on plonge un barreau d'étain métallique dans une solution contenant simultanément les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ecrire l'équation-bilan de la réaction spontanée.

Réponse



- 11.2.2 Soit la cellule électrochimique dans laquelle se déroule la réaction décrite par l'équation :



- a) A 25°C , les pressions partielles de H_2 et Cl_2 étant 1 bar chacune, on mesure une force électromotrice de 1,389 V. Quelle est l'activité de l'ion $\text{Cl}^-(\text{aq})$, sachant que l'activité de $\text{H}^+(\text{aq})$ est égale à 1 ?
b) Calculer la quantité maximale d'énergie électrique que cette pile peut produire.

Réponse

- a) $a_{\text{Cl}^-} = 0,3$
b) $w_e = -\Delta_r G^0 = 268 \text{ kJ}$

- 11.2.3 A 25°C , du cobalt est déposé sur une plaque de titane par électrolyse à courant constant de 0,4 A, qui traverse 200 mL d'une solution $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de chlorure de cobalt, CoCl_2 .

- a) En combien de temps la moitié du cobalt présent dans la solution est-il déposé sur la plaque de Ti ?
b) Calculer la masse du cobalt déposé en supposant que le rendement de la déposition est de 100%.

Réponse

- a) $t = 964,8 \text{ s} = 16,08 \text{ min}$
b) $m_{\text{Co}} = 118 \text{ mg}$