

Electrochimie

1. Introduction
2. Pile (Daniell)
3. Potentiel standard E^0 et enthalpie libre ΔG^0
4. Influence des concentrations : loi de Nernst
5. électrolyse: loi de Faraday
6. Applications

Ce qu'il faut savoir (électrochimie)

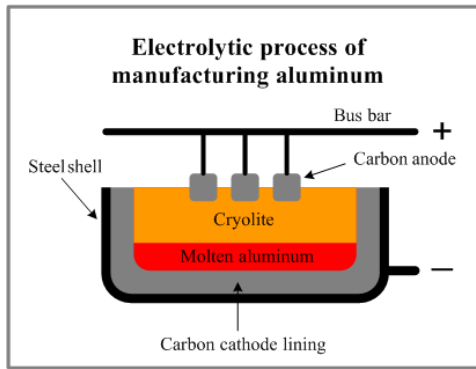
- Connaître la relation entre la force électromotrice d'une pile et l'enthalpie libre $\Delta_r G^0$ de la réaction électrochimique globale aux condition standard
- Décomposer la réaction électrochimique globale en deux demi-réactions (oxydation et réduction)
- Connaître le fonctionnement d'une pile. Savoir identifier l'anode et la cathode. Connaître la polarité des électrodes et le mouvement des ions lorsque la pile débite du courant.
- Calculer la force électromotrice d'une pile à partir du potentiel de la cathode et de l'anode
- Connaître l'électrode standard à hydrogène.
- Calculer la force électromotrice d'une pile en dehors des conditions standard (loi de Nernst)
- Appliquer les principes de l'électrochimie aux piles à concentration et à la mesure du pH
- Résoudre des problèmes d'acides et de bases à partir de la mesure électrochimique du pH
- Utiliser la loi de Faraday pour résoudre des problèmes d'électrolyse

Electrochimie

Réactions avec transfert d'électrons => Réactions **RedOx**

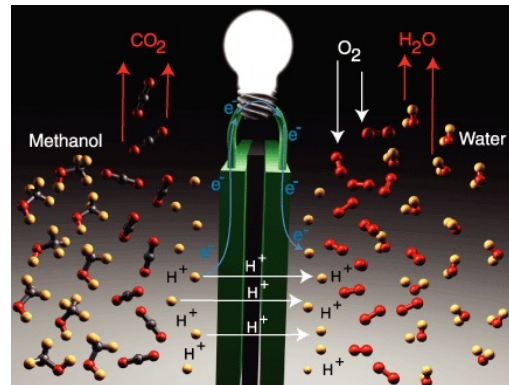
réactions spontanées => génération d'électricité

utilisation d'électricité => provocation de réactions non-spontanées



accumulateurs

pile à combustible



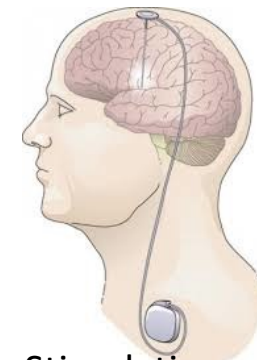
piles



corrosion

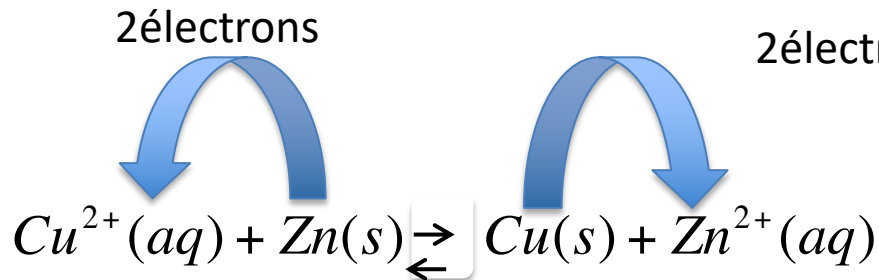


Système nerveux



Stimulation cérébrale
(traitement Parkinson)

Réactions de transfert d'électrons



Oxydant
O₁

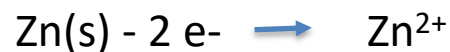
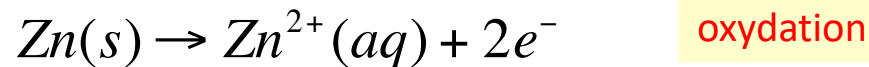
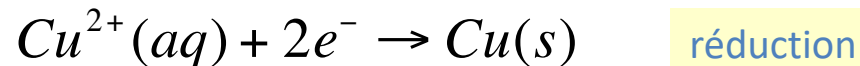
Réducteur
R₂

Forme
réduite
R₁

Forme
oxydée
O₂

Couples rédox
Couple 1 : Cu²⁺/Cu
Couple 2 : Zn²⁺/Zn

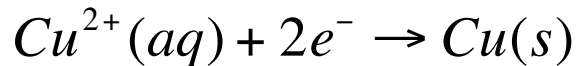
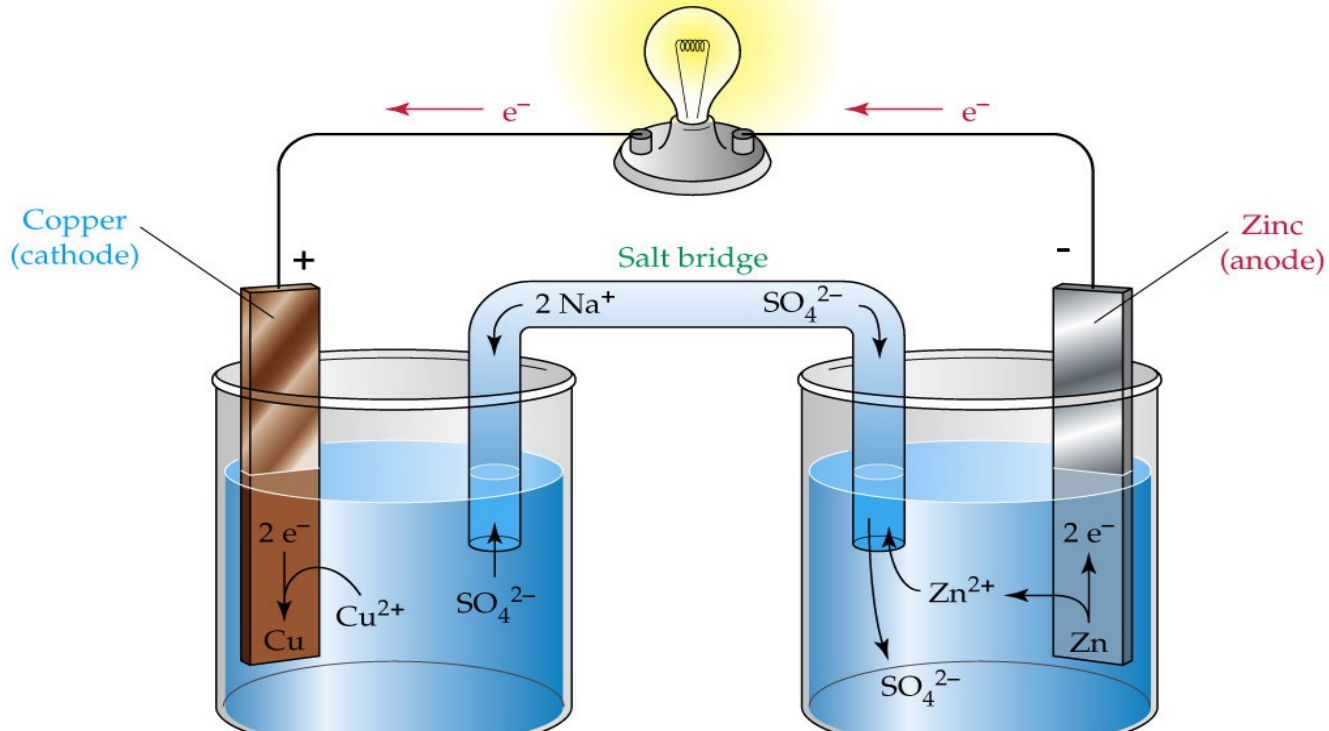
Séparation en 2 demi-réactions:



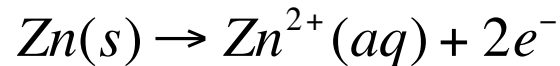
Électroneutralité conservée

Cellule galvanique: pile Daniell (1836)

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



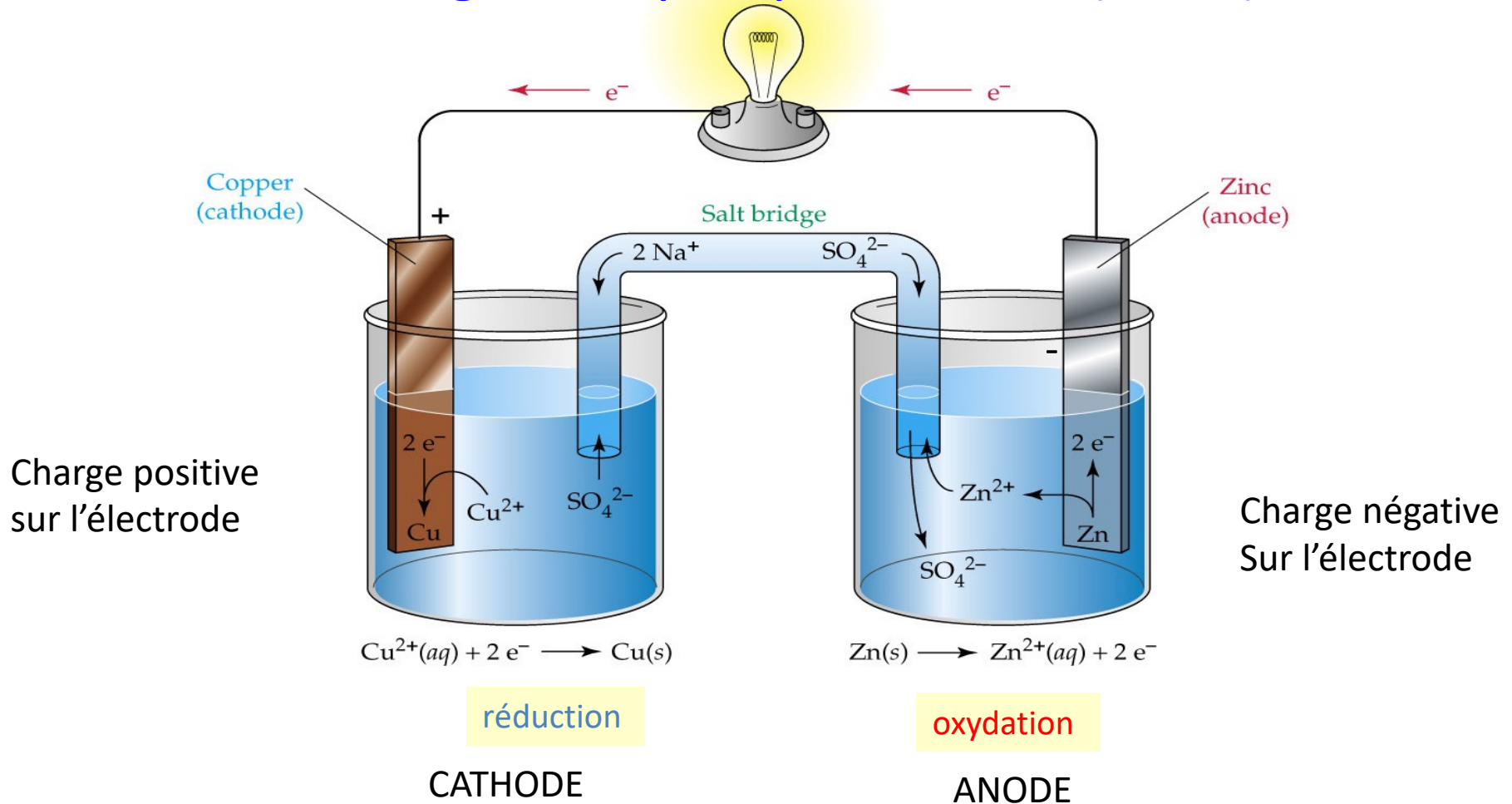
réduction



oxydation

- ⇒ Une réaction chimique spontanée provoque un flux d'électrons de l'anode vers la cathode
- ⇒ Le pont salin est nécessaire pour assurer l'électroneutralité des solutions.

Cellule galvanique: pile Daniell (1836)



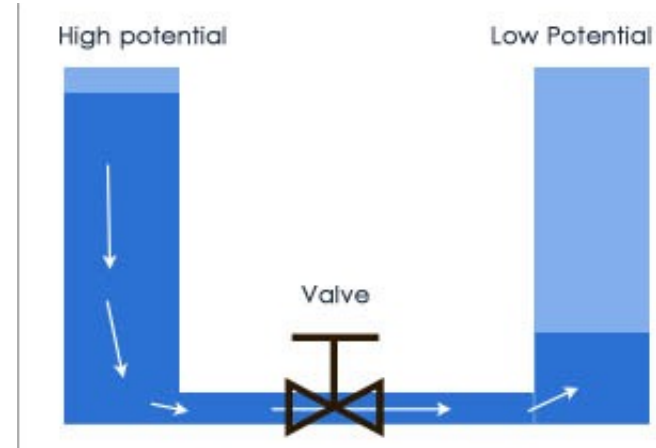
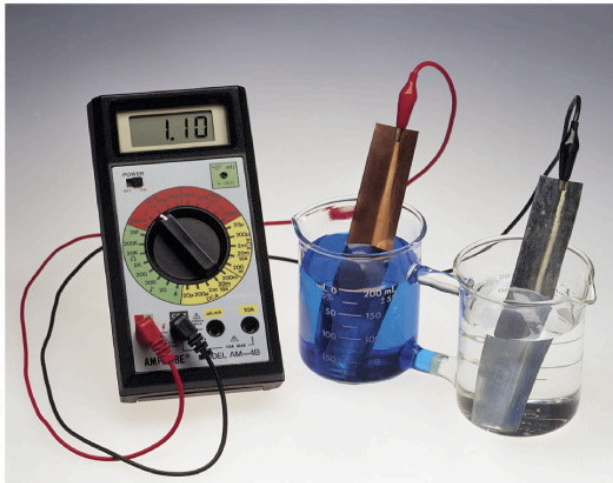
Lorsque la pile débite du courant:

Concentration de Cu^{2+} diminue
Attraction de cations (pont salin)
Masse de cuivre augmente

Concentration de Zn^{2+} augmente
Attraction d'anions (pont salin)
Masse de Zn diminue

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

force électromotrice = voltage = travail / charge:

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

$$1 \text{ Volt} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ Coulomb}}$$

Force électromotrice et enthalpie libre

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

$\Delta_r G^0$ = travail maximal 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 ($p_{\text{gaz}} = 1 \text{ bar}$, $C = 1 \text{ mol/L}$, $T = 298 \text{ K}$)

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

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

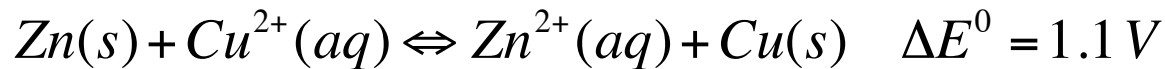
Potentiel standard et constante d'équilibre

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:



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

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

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

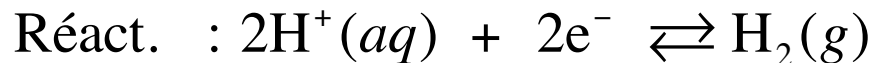
Par convention, E^0 sera la force électromotrice (ΔE^0) de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple rédox considéré et une demi-pile constituée par l'électrode standard à hydrogène ($E^0=0$).

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

Pour une pile:

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

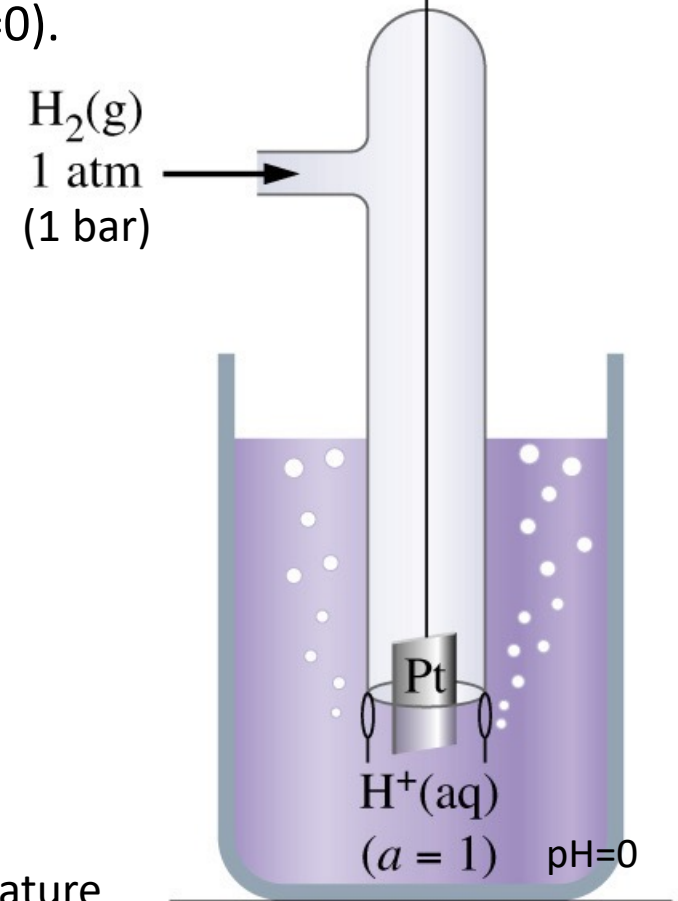
E^0 (anode), pôle négatif de la pile



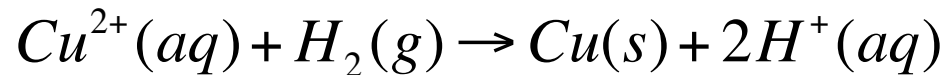
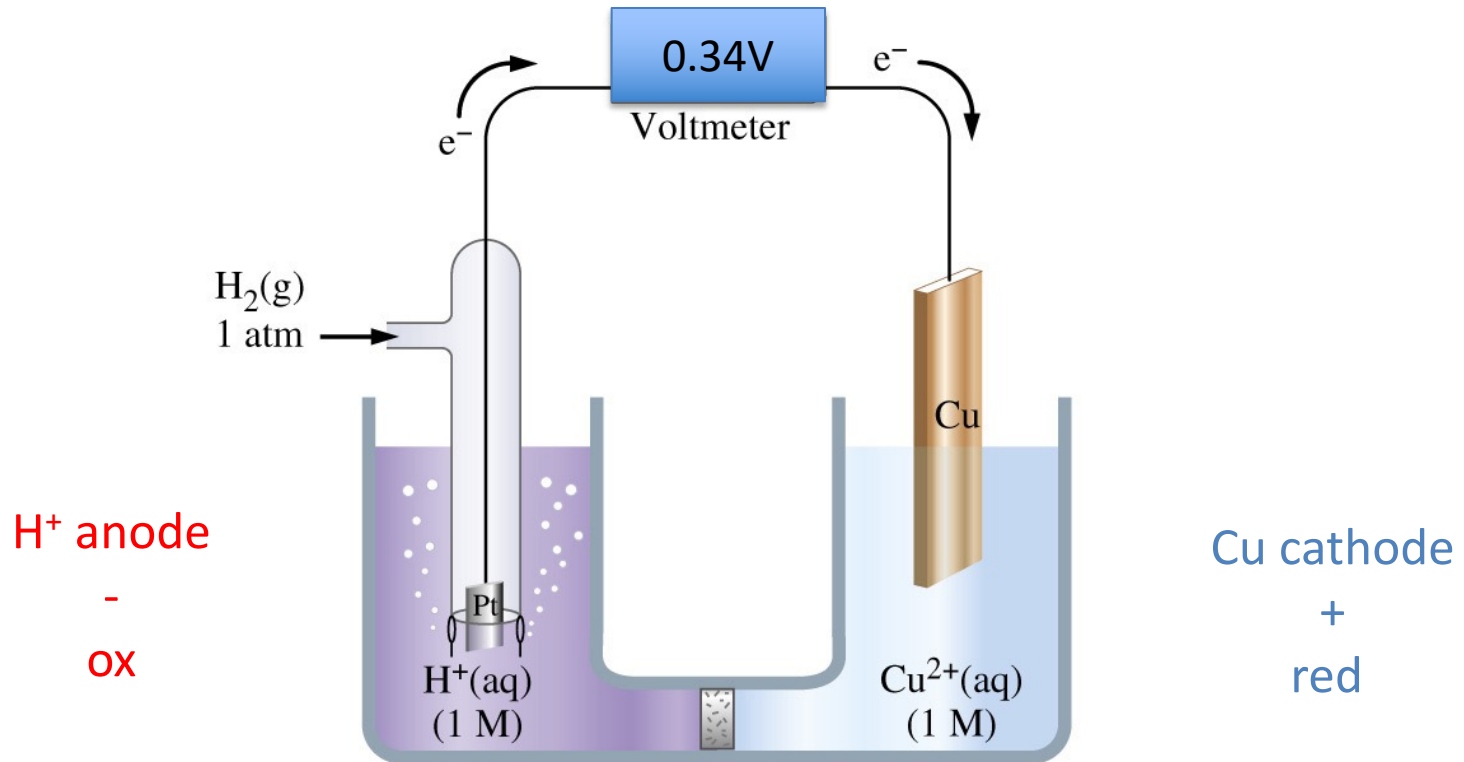
Couple : H^+/H_2

L'électrode de Pt est inerte

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



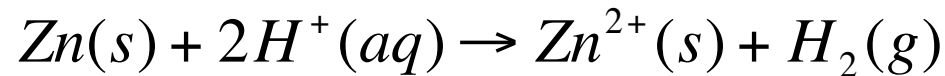
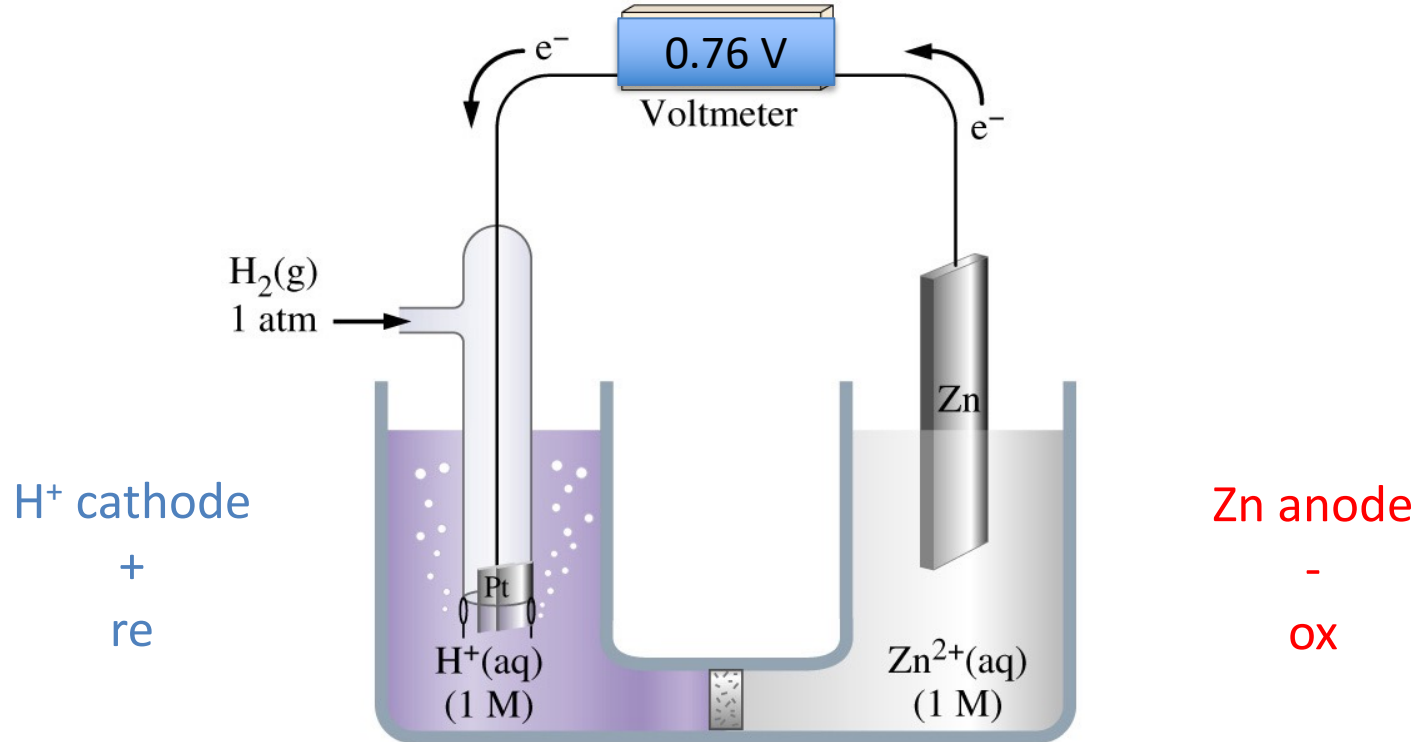
Mesure du potentiel standard du couple redox Cu^{2+}/Cu



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

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

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



$$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode}) = E^0(H^+, H_2) - E^0(Zn^{2+}, Zn) = 0.76 \text{ V}$$

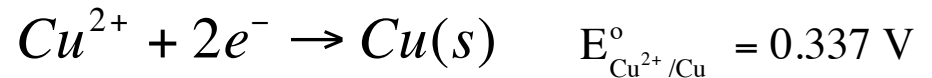
$$\Rightarrow E^0(Zn^{2+}, Zn) = -0.76 \text{ V}$$

Force électromotrice d'une cellule galvanique (pile)

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

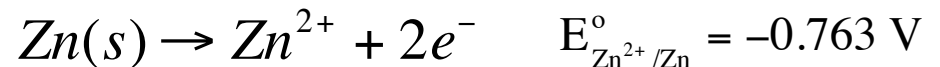
Pôle \oplus

Cathode: lieu de la réduction



Pôle \ominus

Anode: lieu de l'oxydation

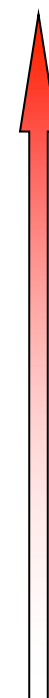


$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.337\text{V} - (-0.763\text{V}) = 1.10\text{V}$$

Potentiels standard d'électrode, E^0

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

Réduction favorable
GRAND POUVOIR OXYDANT



Pouvoir oxydant

Réduction défavorable
Oxydation favorisée
GRAND POUVOIR REDUCTEUR

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

Question

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

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

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

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)?

Question

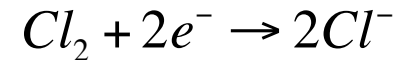
On construit une pile galvanique avec les 2 demi-piles suivantes aux conditions standard

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

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

Cathode

anode

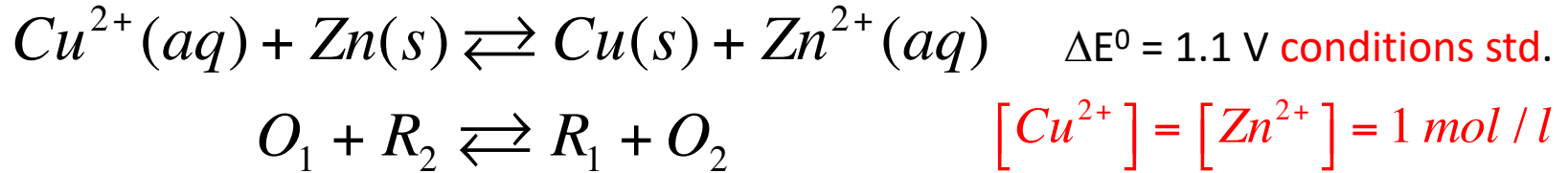


Dans quelle direction circulent les électrons (circuit extérieur) et les ions (pont salin) lorsque la pile débite du courant

- 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

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 standard:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad \text{avec:} \quad \begin{aligned} \Delta G_r &= -zF \Delta E \\ \Delta G_r^0 &= -zF \Delta E^0 \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad Q = \frac{a(R_1) \cdot a(O_2)}{a(O_1) \cdot a(R_2)} \equiv \frac{[R_1][O_2]}{[O_1][R_2]} \quad \text{quotient de réaction Q:}$$

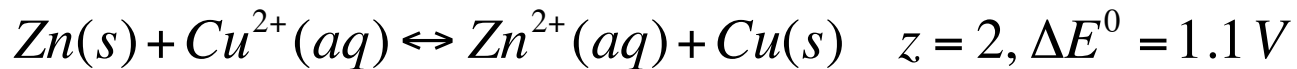
L'équation de Nernst

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

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

Effet de la concentration sur la force électromotrice d'une pile: exemple

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. $T=298$ K



Hypothèse: activité= concentration

$$Q = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \cong \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0.1}{0.001} = 100$$

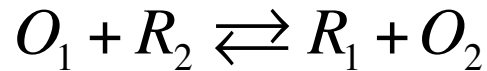
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = 1.1 V - \frac{8.314 J / K \cdot 298 K}{2 \cdot 96465} \ln 100$$

$$\Delta E = 1.1 V - 0.059 V = 1.04 V$$

Pour $T=298$ K

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

Effet de la concentration sur le potentiel d'une électrode



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

L'équation de Nernst pour une pile



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

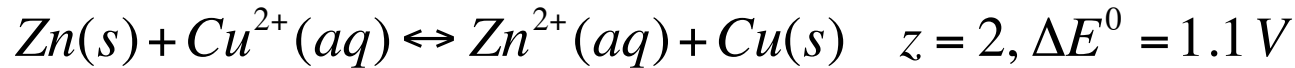
Cathode (+)

Anode (-)

L'équation de Nernst pour une électrode (demi-pile): Si coefficients stoechiométriques =1

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) = E_{O/R}^0 + \frac{0.059V}{z} \log \left(\frac{a_O}{a_R} \right) \quad \text{À 298 K}$$

Calcul de la force électromotrice à partir de la différence de potentiel entre les deux électrodes



Calculer la force électromotrice d'une pile Daniell où l'activité des ions Zn^{2+} est 0.1 et celle des ions Cu^{2+} 0.001 à 298 K

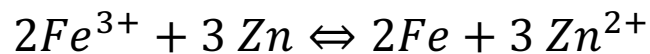
$$\Delta E = E_+ - E_- = \left(E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$$

$$E_{cathode} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \quad a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$$

$$E_{anode} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

$$\Delta E = E_{cathode} - E_{anode} = \Delta E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{0.001}{0.1} = 1.04 \text{ V}$$

Calcul de la force électromotrice pour une pile asymétrique

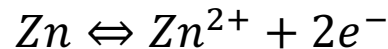
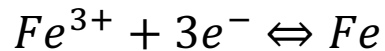


$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.762 \text{ V}, z = 2$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0.037 \text{ V}, z = 3$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(a_{Zn^{2+}})^3}{(a_{Fe^{3+}})^2}$$

Calcul plus simple à partir des demi-réactions aux électrodes



$$E_{cathode} = E_{Fe^{3+}/Fe}^0 + \frac{0.059}{3} \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe}}$$

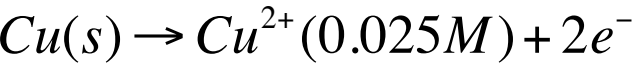
$$E_{anode} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

$$a_{Fe} = a_{Zn} = 1$$

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

Application: pile de concentration

Tendance à équilibrer les concentrations de soluté

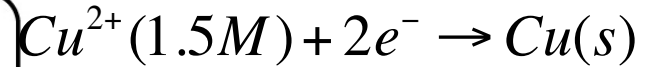
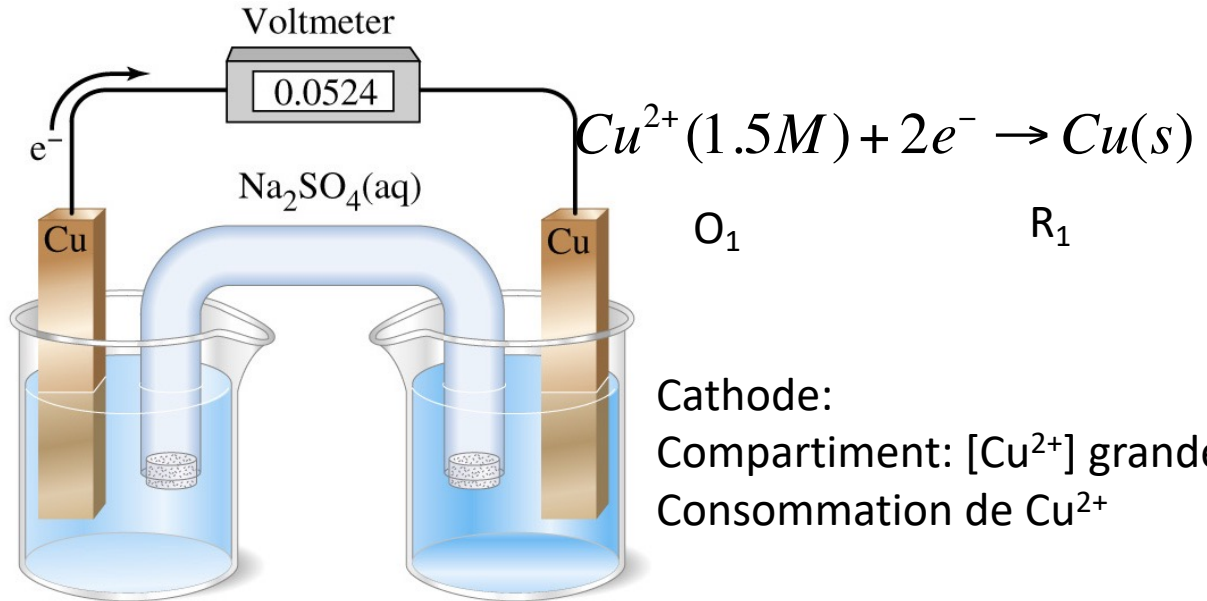


R2

O2

Anode:

compartiment avec $[\text{Cu}^{2+}]$ petite
Production de Cu^{2+}



O₁

R₁

Cathode:

Compartiment: $[\text{Cu}^{2+}]$ grande
Consommation de Cu^{2+}

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.025$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 1.5$$

Conditions std

$$\Delta E^0 = E_+^0 - E_-^0 = 0$$

Conditions non std

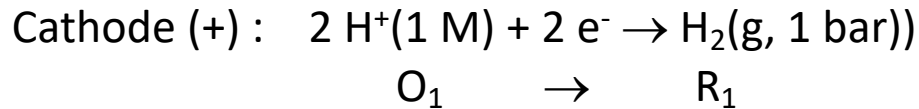
$$\Delta E = E_+ - E_- = \left(E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$$

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

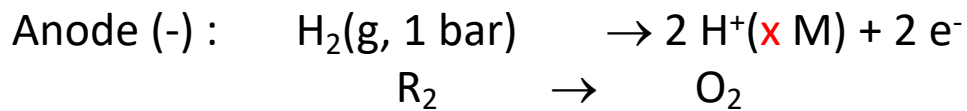
$$a_{R_1} = a_{R_2} = 1 \quad \text{Cu est un solide}$$

Mesures de pH

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



Électrode standard à Hydrogène
pH = 0



Électrode plongeant dans la solution
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

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

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

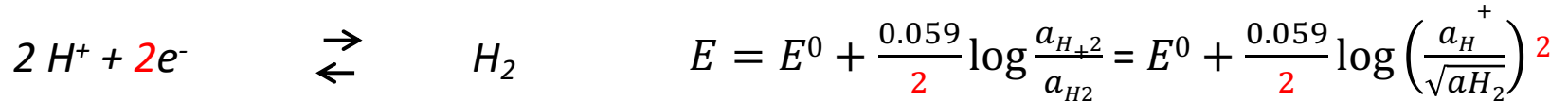
$$= - 0.059V \log a_{\text{H}^+} = 0.059 \cdot \text{pH} \quad V$$



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

Remarque sur la notation

À 298 K , on écrit



Les deux expressions de E sont identiques.

Le potentiel ne dépend pas de la manière dont on écrit l'équation (grandeur intensive)

Le $\Delta_r G$ varie dans le cas général car il dépend du nombre d'électrons (grandeur extensive)

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

Résumé - Nernst

Pile complète

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

À partir des électrodes
(demi-pile):

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

Potentiel d'une ½ pile

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

T=298 K

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{0.059V}{z} \log \left(\frac{a_o}{a_R} \right)$$

oxydé
réduit

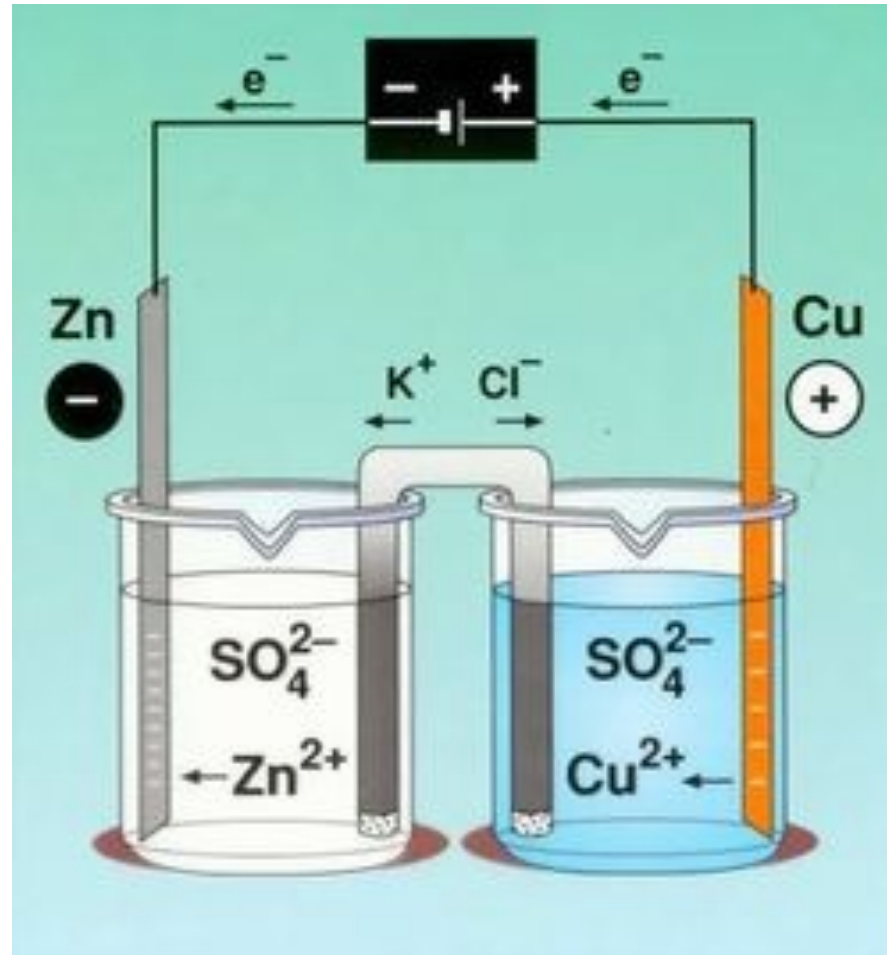
Si coefficients stœchiométriques = 1

Applications d'électrochimie: électrolyse

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

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

Zn cathode
-



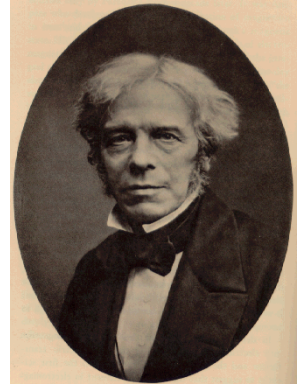
Cu anode
+



réduction

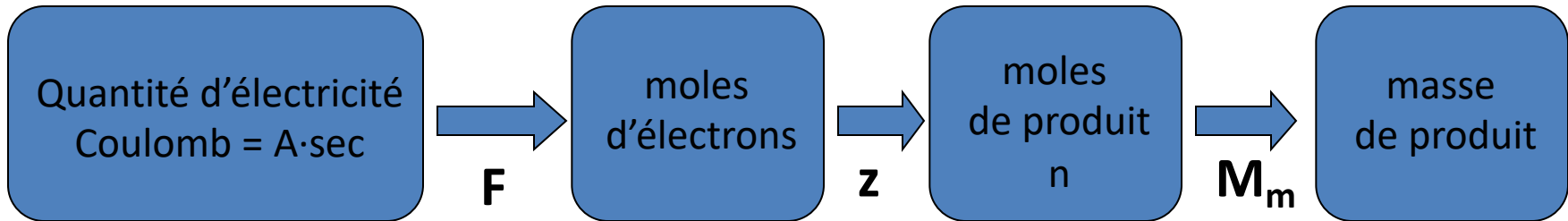
oxydation

Electrolyse - Loi de Faraday



1791-1867

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



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

n : nombre de moles du produit

Constante de Faraday F :

$$F = e^- \cdot N_A = 96485 \text{ Coulombs}/(\text{mol électrons})$$

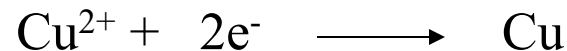
I : courant [A]

t : temps [s]

z : nombre d'électrons transférés pour former le produit

Electrolyse - Loi de Faraday

Calculer la quantité de Cu déposée à la cathode, par électrolyse d'une solution de CuSO_4 1M pendant 10 min avec un courant de 2 A.



$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{2\text{A} \cdot 10 \cdot 60 \text{sec}}{2 \cdot 96'485 \text{C} / \text{mol}} = 6.22 \cdot 10^{-3} \text{mol de Cu}$$

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

$$= 0.00622 \text{ mol } 63.5 \text{ g/mol} = 0.394 \text{ g}$$

Electrolyse: production d'aluminium

Procédé de Hall-Héroult (1886): $2Al_2O_3(s) + 3C(s) \rightarrow 4Al(s) + 3CO_2(g)$

$$\Delta_r G^0 = +783 \text{ kJ/mol}$$

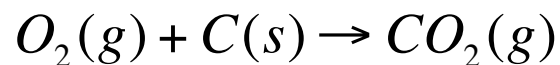
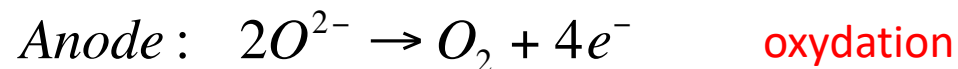
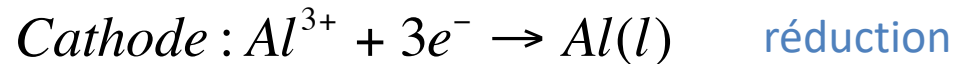
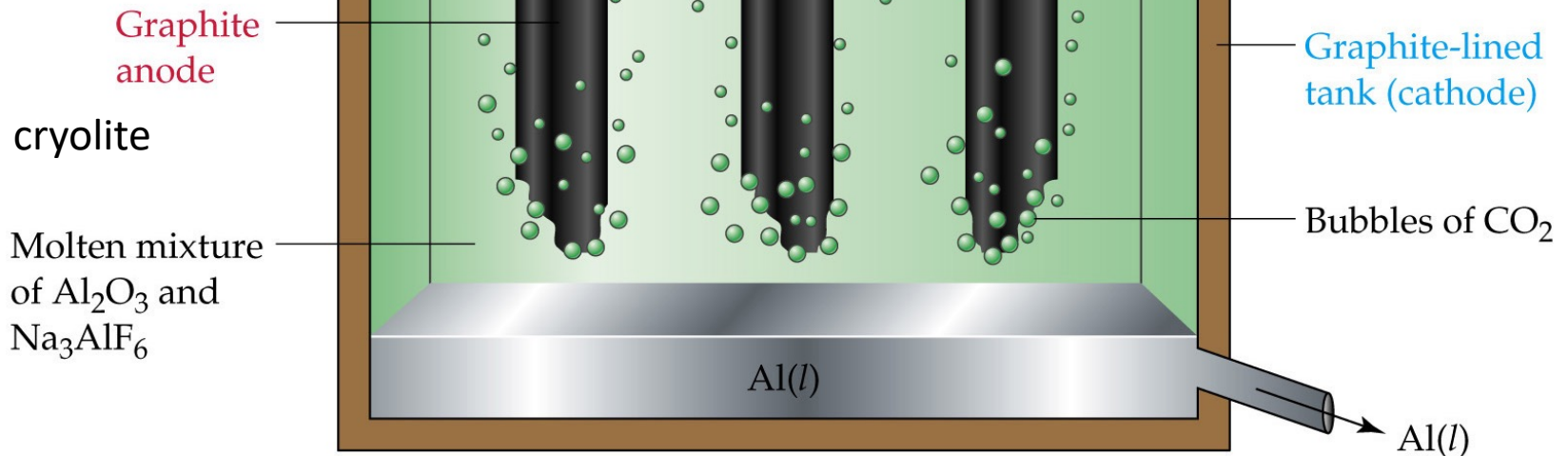
T = 1000°C

5 V

250'000A

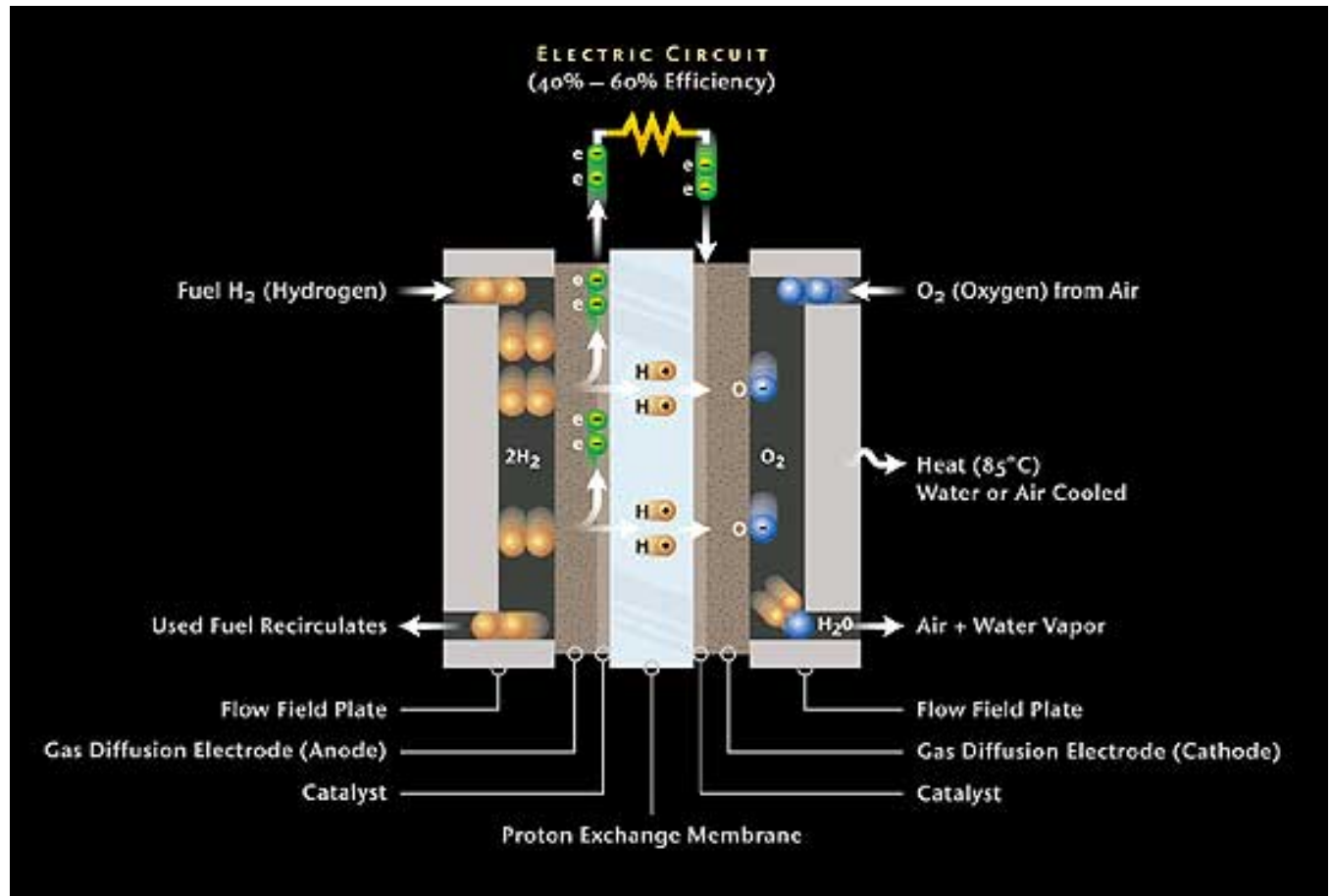
47000kJ/mol

13 kWh/kg

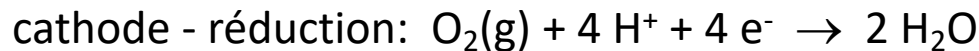


Pile à combustible H₂-O₂

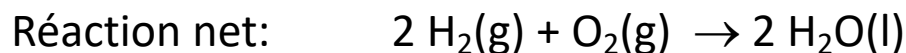
On sépare la réaction
en 2 demi-réactions
Possibilité d'obtenir
de l'énergie électrique



$$E^0 = 0.4 \text{ V}$$



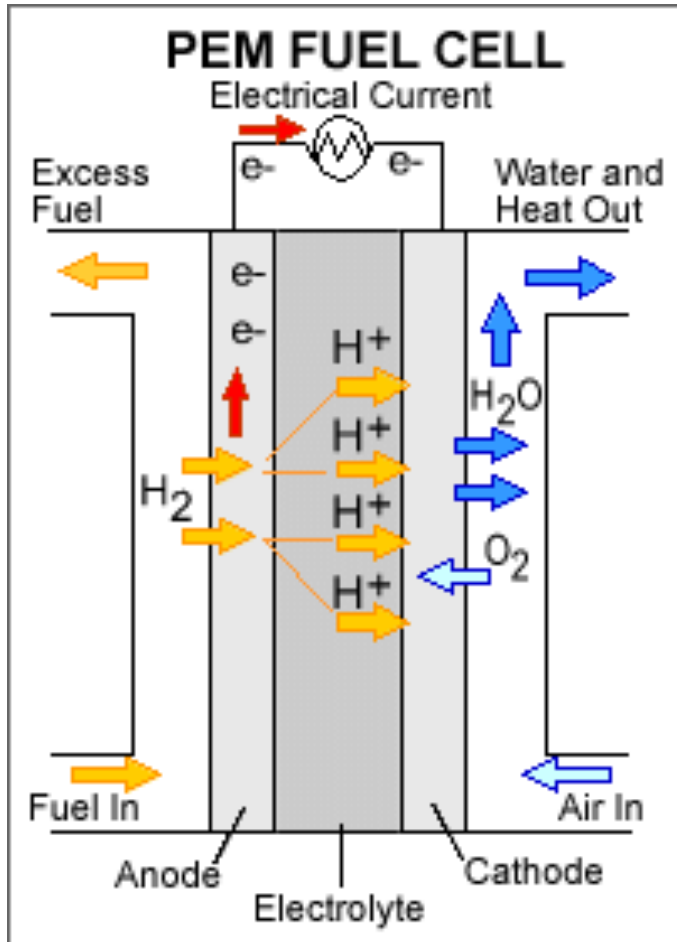
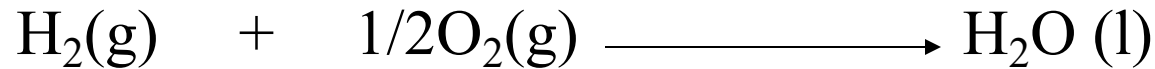
$$E^0 = -0.83 \text{ V}$$



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

Conditions standard

Pile à combustible H₂-O₂



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