

# Electrochimie

Pile de Daniell et conventions

Potentiel standard  $E^\circ$  et enthalpie libre  $\Delta G^\circ$

Influence des concentrations : loi de Nernst

Electrolyse : loi de Faraday

Applications

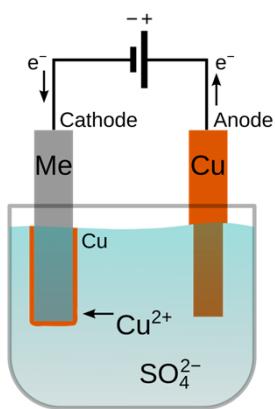
# Electrochimie

Réactions avec transfert d'électrons  $\Rightarrow$  réactions **redox**

Réactions spontanées  $\rightarrow$  génération d'électricité

Utilisation d'électricité  $\rightarrow$  provocation de réactions non-spontanées

Galvanoplastie



Corrosion



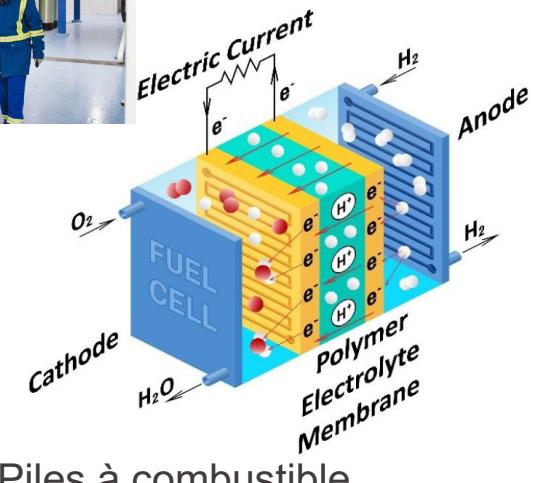
Piles



Electrolyse



Batteries



Piles à combustible

# Réactions de transfert d'électrons

Réactions d'oxydo-réduction (redox)

**Oxydation** : perte d'électrons, le degré d'oxydation (d.o.) augmente

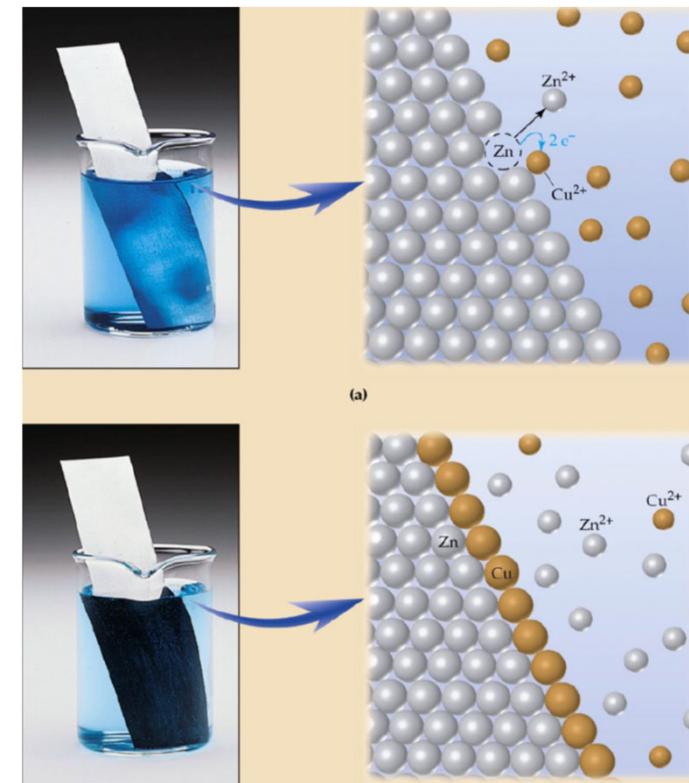
**Réduction** : gain d'électrons, le degré d'oxydation (d.o.) diminue

Exemple :



$\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow$  Réaction spontanée dans le sens direct  
(gauche à droite)

Séparation en 2 demi-réactions :



# Réactions de transfert d'électrons



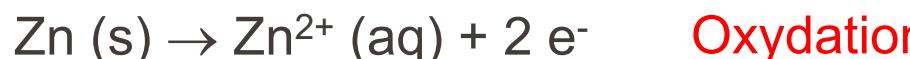
Oxydant	Réducteur	Forme réduite	Forme oxydée
<sub>1</sub> Ox	<sub>2</sub> Red	<sub>1</sub> Red	<sub>2</sub> Ox

Couples redox :  
1) Cu<sup>2+</sup> / Cu  
2) Zn<sup>2+</sup> / Zn  
⇒ Ox / Red

Séparation en 2 demi-réactions :



Réduction



Oxydation

Electroneutralité conservée

2 électrons échangés



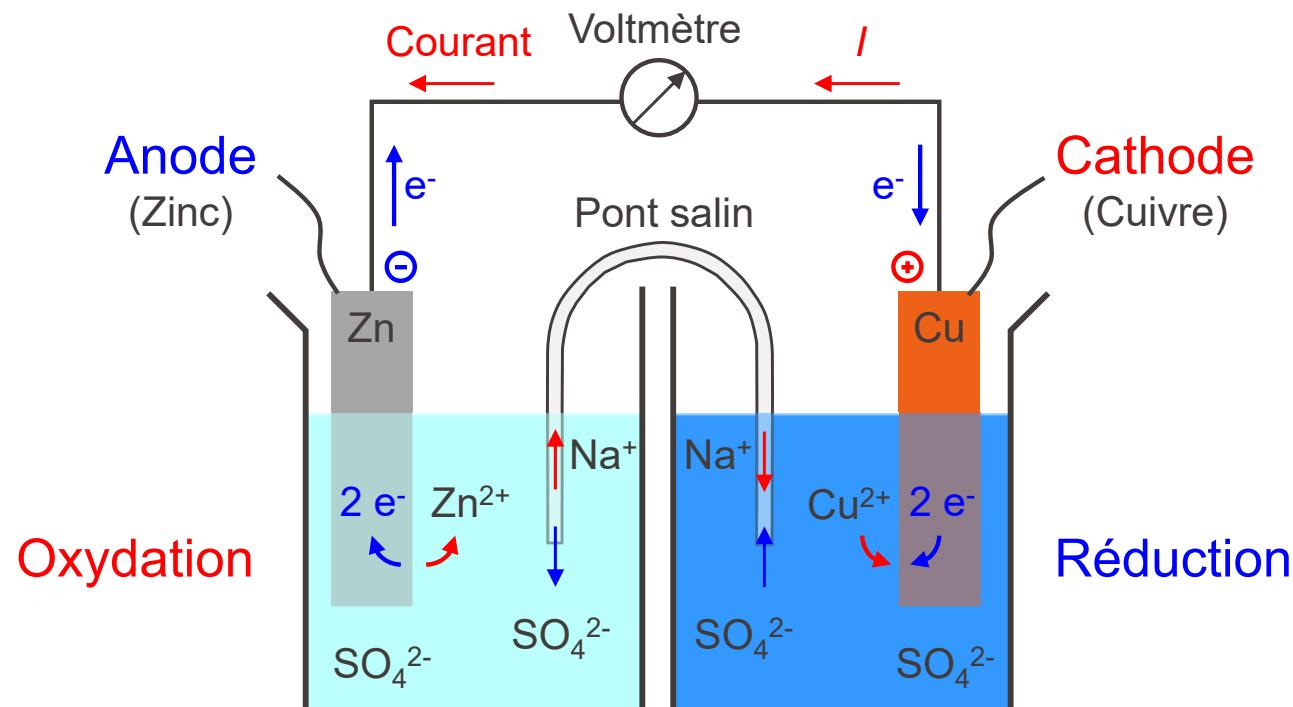
Ecrit dans le sens de la réduction

d.o. +2

0

# Cellule galvanique : pile de Daniell

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



# Cellule galvanique : pile de Daniell

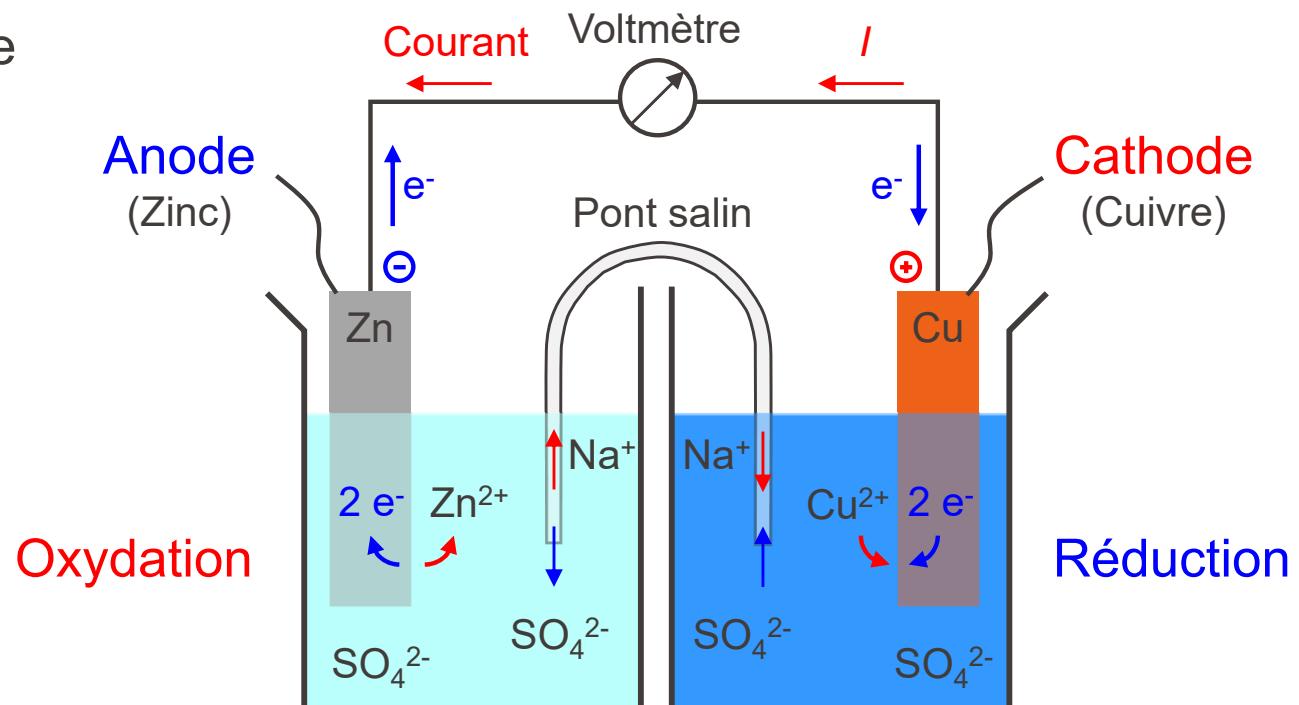
- Une réaction chimique spontanée provoque un flux d'électrons de l'**anode** vers la **cathode**.
- Le pont salin est nécessaire pour assurer l'électroneutralité des solutions.

**Lorsque la pile débite du courant :**

Concentration de  $Zn^{2+}$  augmente en solution et la masse de Zn de l'anode diminue.

Concentration de  $Cu^{2+}$  diminue en solution et masse de cuivre de la cathode augmente.

Diffusion de cations et d'anions du pont salin afin d'équilibrer les charges en solutions



# Notation pour une cellule galvanique (pile)

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

(-) Anode



Interface (s) | (aq)  
(séparation entre 2 phases)

Cathode (+)



**Pont salin**

Un pont salin est une membrane poreuse contenant une solution saline (électrolyte). La diffusion des ions dans et hors du pont salin permet au courant électrique de circuler.

# Notation pour une cellule galvanique (pile)

(-) Anode



Cathode (+)

Anode (définition)

Réaction anodique = oxydation

*Ox-an*

Diffusion d'anions vers l'anode



Cathode (définition)

Réaction cathodique = réduction

*Red-cat*

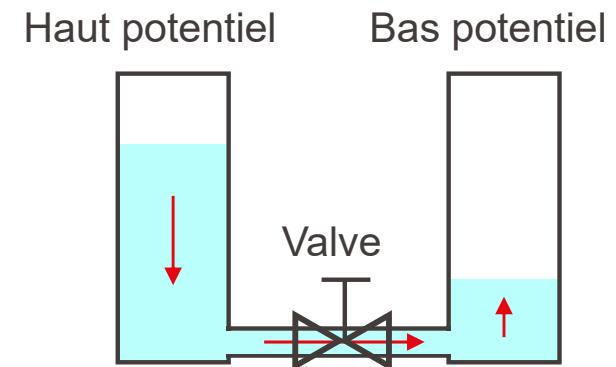
Diffusion de cations vers la cathode



# Force électromotrice (tension) d'une pile

La **force électromotrice (f.é.m)**  $\Delta E$  [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. C'est la tension de la pile. On note  $\Delta E^\circ$  la f.é.m. mesurée dans les conditions standard.



f.é.m. = tension = différence de potentiel = voltage = travail / charge

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$



$$\Delta E^\circ = 1,1 \text{ V}$$

Conditions standard : activités  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+} = 1$ ,  $p = 1$  bar

# Force électromotrice et enthalpie libre

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

$\Delta_r G^\circ$  : travail maximal (non- $pV$ ) qu'une réaction chimique peut fournir.

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

$$\left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] = \left[ \frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{C}}{\text{mol } e^-} \right] \cdot \left[ \frac{\text{J}}{\text{C}} \right]$$

$\Delta E^\circ$  = 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 échangés

$F$  = constante de Faraday  $96'485 \text{ C/mol}$

(charge d'une mole d'électrons)

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

Exemple pile de Daniell :  $\Delta_r G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ = -2 \cdot 96'485 \cdot 1,1 = -212,3 \text{ kJ/mol}$

# Potentiel standard et constante d'équilibre

En combinant les équations :  $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K$   
 $\Delta_r G^\circ = -z F \Delta E^\circ$

on obtient :

$$\ln K = \frac{z F \Delta E^\circ}{R T}$$

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



$$\ln K \cong \frac{2 \cdot 96'485 \cdot 1,1}{8,314 \cdot 298} \cong 85,68 \quad \frac{\left[ \frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{C}}{\text{mol } e^-} \right] \cdot \left[ \frac{\text{J}}{\text{C}} \right]}{\left[ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \cdot [\text{K}]}$$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \cong \exp(85,68) \cong 1,62 \cdot 10^{37}$$

⇒ L'équilibre est totalement déplacé vers la droite (production de Cu(s) et Zn<sup>2+</sup>).

# Potentiel standard d'électrode, $E^\circ$ [Volt]

Par convention,  $E^\circ$  sera la force électromotrice ( $\Delta E^\circ$ ) de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple redox considéré et une demi-pile constituée par l'**électrode standard à hydrogène (SHE)**. Le potentiel standard de l'électrode standard à hydrogène est  $E^\circ_{\text{SHE}} = 0$ .

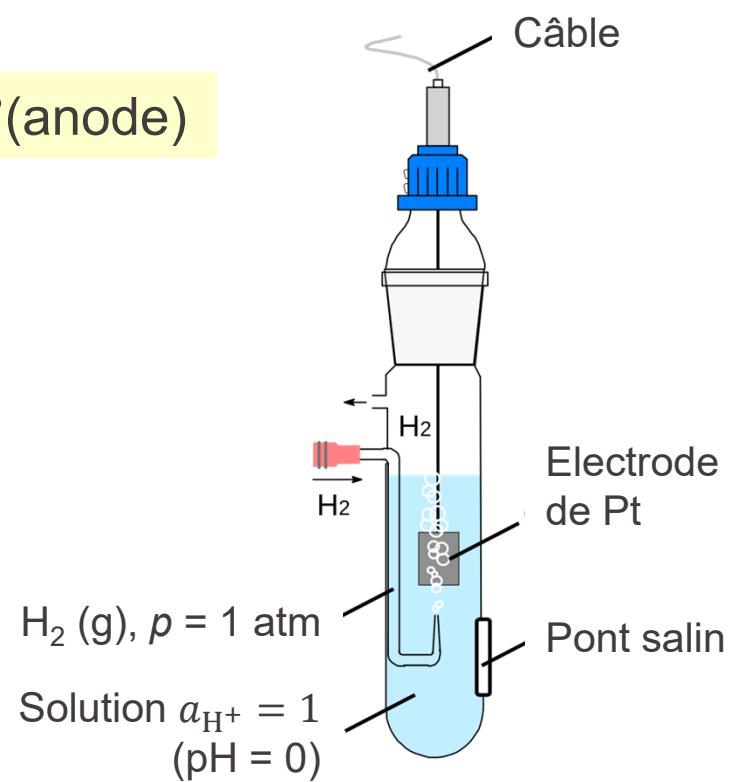
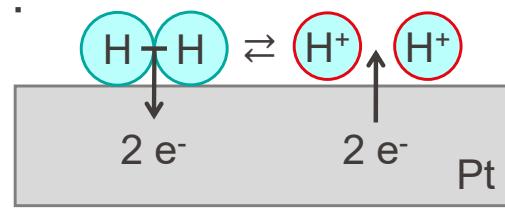
$$\Delta E^\circ \text{ (pile)} = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

Electrode standard à hydrogène :



Couple :  $\text{H}^+ / \text{H}_2$

L'électrode de Pt est inerte. La réaction se passe à sa surface :



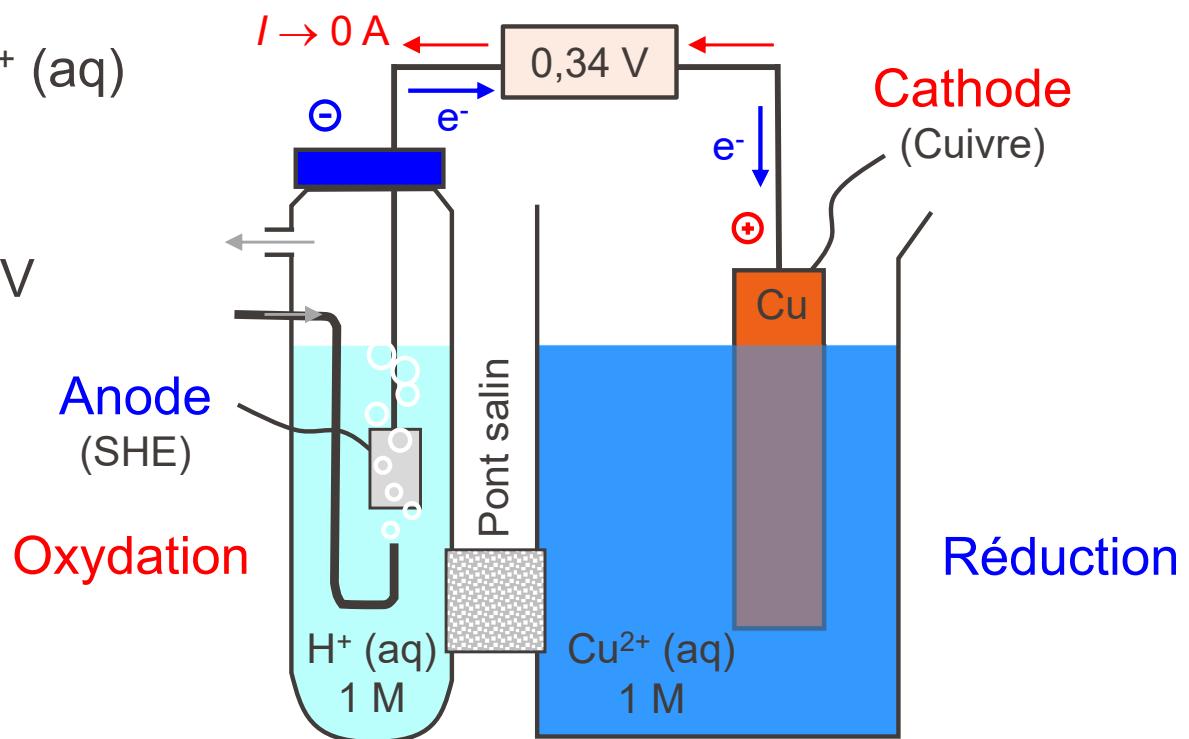
# Mesure du potentiel standard du couple redox Cu<sup>2+</sup>/Cu



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

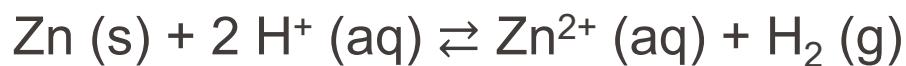
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) - E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0,34 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$



$$\Delta E^\circ = 0,34 \text{ V}$$

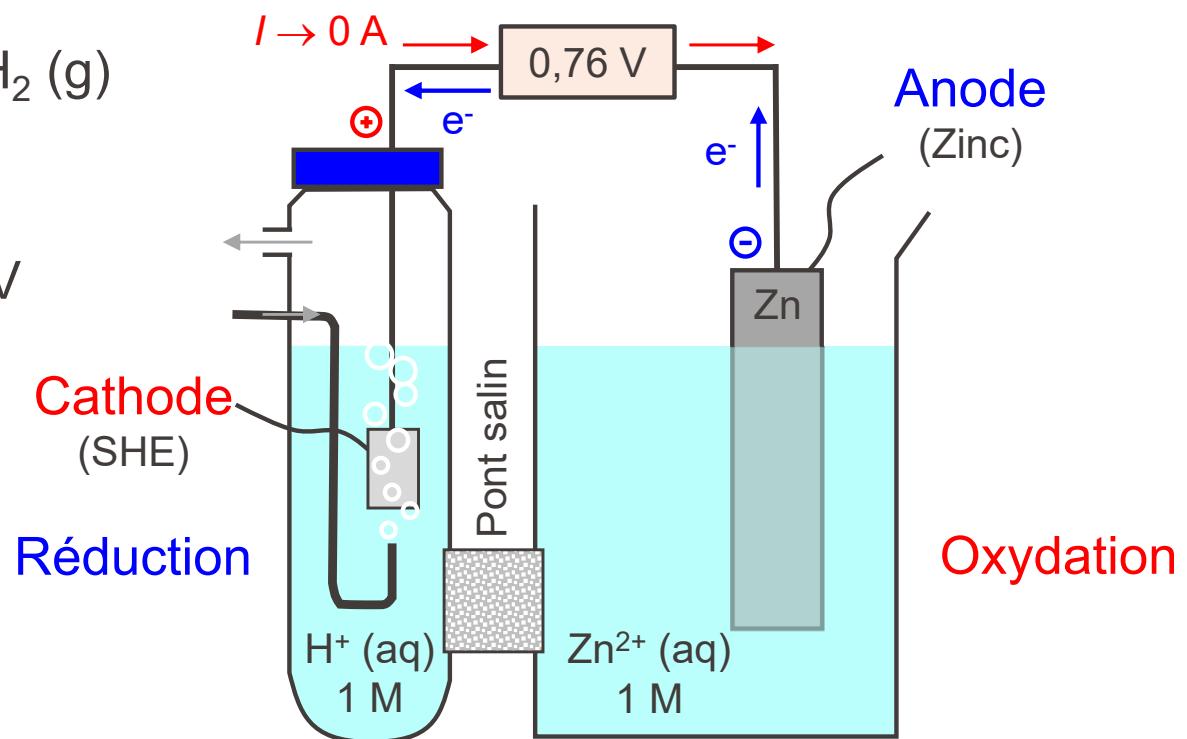
# Mesure du potentiel standard du couple redox Zn<sup>2+</sup>/Zn



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

$$E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = 0,76 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$



$$\Delta E^\circ = 0,76 \text{ V}$$

# Force électromotrice d'une cellule galvanique (pile)

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode}) > 0 \text{ V si spontané}$$

Pole (+) :

Cathode (lieu de la réduction)



Pole (-) :

Anode (lieu de l'oxydation)



$$\Delta E^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Sens spontané :  $\Delta E^\circ > 0 \Leftrightarrow \text{Valeur la plus grande} - \text{valeur la plus petite}$

# Potentiels standard d'électrode, $E^\circ$

Oxydant fort  
Pouvoir oxydant  
Réducteur fort

Couple redox	Demi-réaction	$E^\circ$ [V] vs SHE
$F_2 / F^-$	$F_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 F^-$	+2.87
$Au^+ / Au$	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1.69
$MnO_4^- / Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1.51
$Cl_2 / Cl^-$	$Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1.36
$O_2 / H_2O$	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	+1.23
$Br_2 / Br^-$	$Br_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Br^-$	+1.09
$Ag^+ / Ag$	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77
$MnO_4^- / MnO_2$	$MnO_4^- + 2 H_2O + 3 e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4 OH^-$	+0.60
$I_2 / I^-$	$I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-$	+0.54
$O_2 / OH^-$	$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^-$	+0.40
$Cu^{2+} / Cu$	$Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
$AgCl / Ag$	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0.22
$H^+ / H_2$	$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Fe^{3+} / Fe$	$Fe^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.04
$Fe^{2+} / Fe$	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Zn^{2+} / Zn$	$Zn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$H_2O / H_2$	$2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 OH^-$	-0.83
$Al^{3+} / Al$	$Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66
$Mg^{2+} / Mg$	$Mg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.36
$Na^+ / Na$	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71
$Ca^{2+} / Ca$	$Ca^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.76
$K^+ / K$	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.92
$Li^+ / Li$	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05

Les réactions sont écrites sous forme de réduction.

$E^\circ$  est aussi appelé le potentiel standard de réduction.

Spontané dans le sens de la réduction dans les conditions standard par rapport à SHE.

SHE

Spontané dans le sens de l'oxydation dans les conditions standard par rapport à SHE.

Une espèce se réduit en oxydant un autre réactif (ou s'oxyde en réduisant).

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

$$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

- 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)?

# 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.



$$\Delta E^\circ = 1,1 \text{ V}$$



Conditions standard

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$$

Calcul de la *f.e.m.* aux conditions non-standard:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R T \ln Q$$

Equation de Nernst :

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

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

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

$$Q = \frac{a({}^1\text{Red}) \cdot a({}^2\text{Ox})}{a({}^1\text{Ox}) \cdot a({}^2\text{Red})} \cong \frac{[{}^1\text{Red}] \cdot [{}^2\text{Ox}]}{[{}^1\text{Ox}] \cdot [{}^2\text{Red}]}$$

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

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

Calculer la *f.é.m.* d'une pile de Daniell où la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  est 0,1 M et celle des ions  $\text{Cu}^{2+}$  0,001 M ( $T = 298 \text{ K}$ ).



Hypothèse : activités  $\cong$  concentrations

$$Q = \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} \cong \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,1}{0,001} = 100$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R T}{z F} \ln Q = 1,1 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96'485} \ln(100) = 1,04 \text{ V}$$

# Effet de la concentration sur le potentiel d'une électrode



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R T}{z F} \ln Q \quad Q = \frac{a({}^1\text{Red}) \cdot a({}^2\text{Ox})}{a({}^1\text{Ox}) \cdot a({}^2\text{Red})}$$

On peut exprimer cette *f.é.m.* en fonction des potentiels de la cathode  $E_{\text{cathode}}$  et de l'anode  $E_{\text{anode}}$  (*définition f.é.m.*) :

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

$$\Delta E = \left( E^\circ_{\text{cathode}} + \frac{R T}{z F} \ln \frac{a({}^1\text{Ox})}{a({}^1\text{Red})} \right) - \left( E^\circ_{\text{anode}} + \frac{R T}{z F} \ln \frac{a({}^2\text{Ox})}{a({}^2\text{Red})} \right)$$



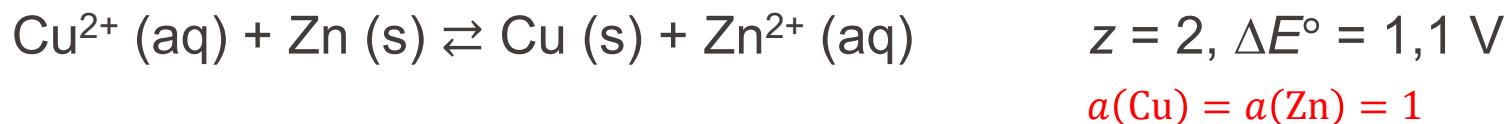
On calcule les potentiels d'électrode de la même manière (dans le sens d'une réduction) pour la cathode et pour l'anode en utilisant l'équation de Nernst. La différence  $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$  prend en compte le fait que la demi-réaction à l'anode est une oxydation.

**Attention aux signes !**

$$+ \frac{R T}{z F} \ln \frac{a({}^1\text{Ox})}{a({}^1\text{Red})} = - \frac{R T}{z F} \ln \frac{a({}^1\text{Red})}{a({}^1\text{Ox})}$$

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

Calculer la *f.é.m.* d'une pile de Daniell où la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  est 0,1 M et celle des ions  $\text{Cu}^{2+}$  0,001 M ( $T = 298 \text{ K}$ ).

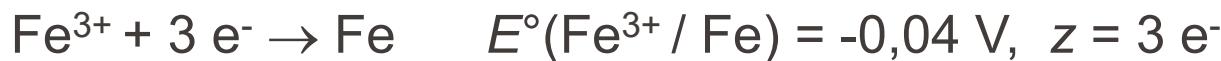
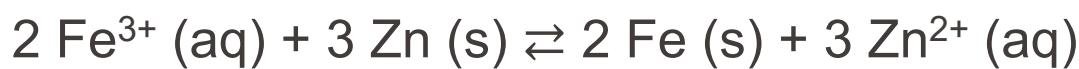


$$E_{\text{cathode}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{R T}{z F} \ln \left( \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} \right) = 0,34 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96'485} \ln(0,001) = 0,25 \text{ V}$$

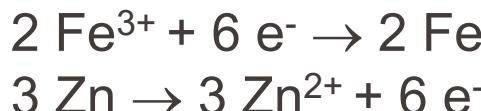
$$E_{\text{anode}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{R T}{z F} \ln \left( \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Zn})} \right) = -0,76 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96'485} \ln(0,1) = -0,79 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0,25 - (-0,79) = 1,04 \text{ V}$$

# Calcul de la force électromotrice pour une pile asymétrique

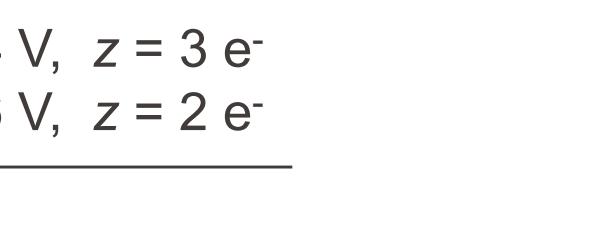


$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R T}{6 F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$



Électrons équilibrés

$a(\text{Fe}) = a(\text{Zn}) = 1$



Calcul plus simple à partir des demi-réactions aux électrodes :

$$E_{\text{cathode}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} + \frac{R T}{3 F} \ln \left( \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe})} \right)$$

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

$$E_{\text{anode}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{R T}{2 F} \ln \left( \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Zn})} \right)$$

# Application: pile de concentration

Tendance à équilibrer les concentrations de soluté

Condition std :

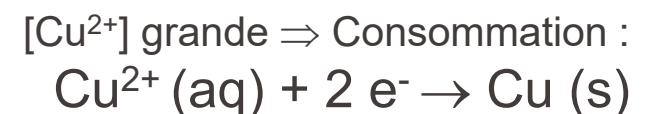
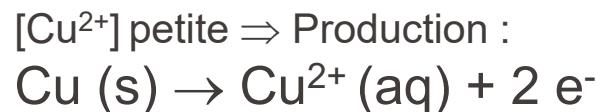
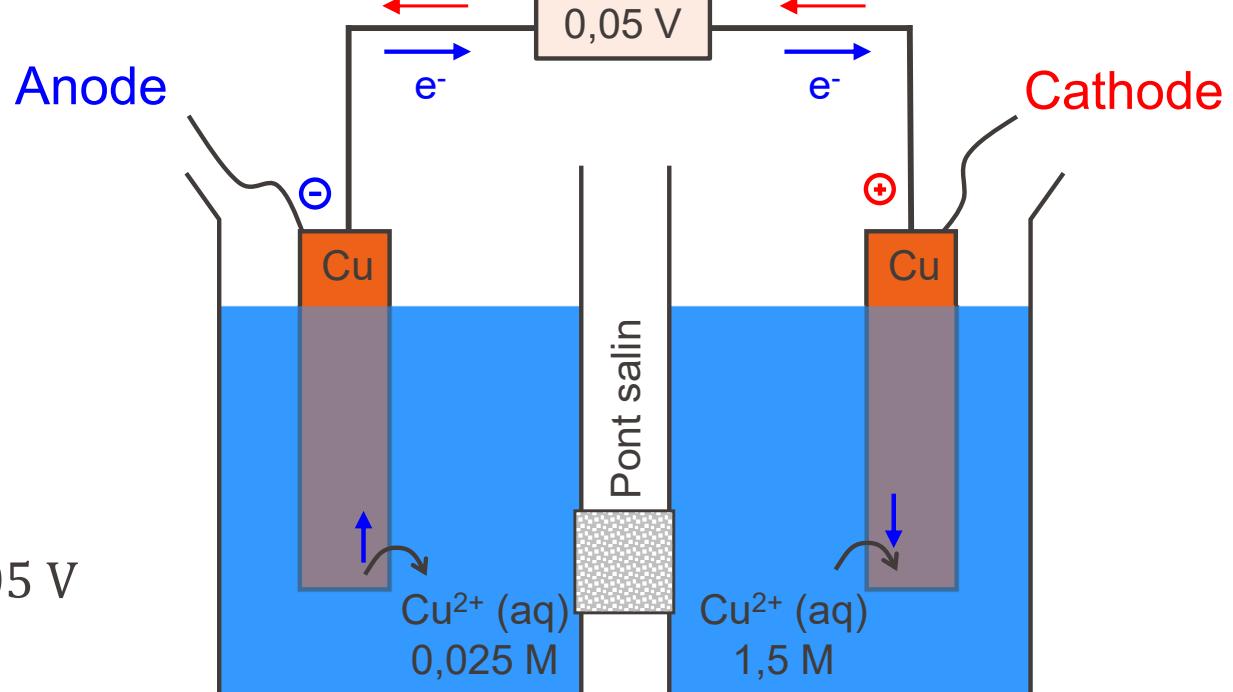
$$\Delta E^\circ = 0 \text{ (1 M partout)}$$

Condition non-std :

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

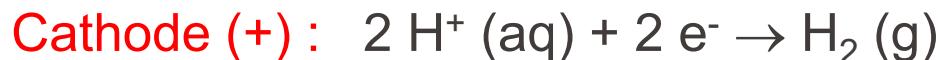
$$= + \frac{R T}{2 F} \ln \left( \frac{[\text{Cu}_{\text{cathode}}^{2+}]}{[\text{Cu}_{\text{anode}}^{2+}]} \right)$$

$$= + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \cdot \ln \left( \frac{1,5}{0,025} \right) = 0,05 \text{ V}$$



# Mesure de pH

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



Électrode standard à hydrogène (SHE)  
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ ,  $a(\text{H}^+) = 1$ ,  $\text{pH} = 0$



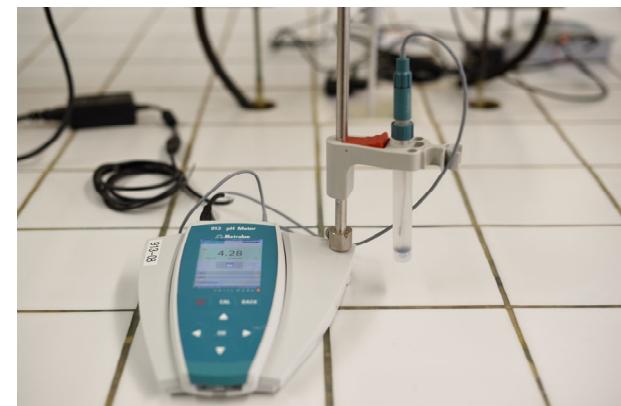
Électrode plongeant dans la solution dont on veut mesurer le pH  
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ ,  $a(\text{H}^+_{\text{anode}})$  inconnu,  $\text{pH}$  à mesurer

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

$$= + \frac{R T}{2 F} \ln \left( \frac{a[\text{H}^+_{\text{cathode}}]^2}{a[\text{H}^+_{\text{anode}}]^2} \right) \quad \ln(x) = \ln(10) \cdot \log(x)$$

$$= + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \cdot \ln(10) \cdot \log \left( \frac{1}{a[\text{H}^+_{\text{anode}}]^2} \right)$$

$$= - \frac{0,059}{2} \cdot \log(a[\text{H}^+_{\text{anode}}]^2) = 0,059 \cdot \text{pH}$$



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

# Remarque sur la notation



$$E = E^\circ + \frac{R T}{2 F} \ln \left( \frac{a[\text{H}^+]^2}{a[\text{H}_2]} \right)$$

$$= E^\circ + \frac{R T}{2 F} \ln \left( \frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{1/2}} \right)^2 = E^\circ + \frac{R T}{2 F} 2 \cdot \ln \left( \frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{\frac{1}{2}}} \right)$$

$$= E^\circ + \frac{R T}{1 F} \ln \left( \frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{1/2}} \right)$$



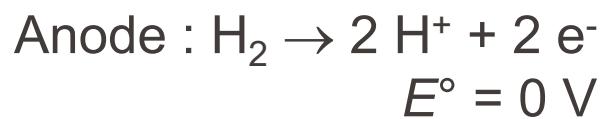
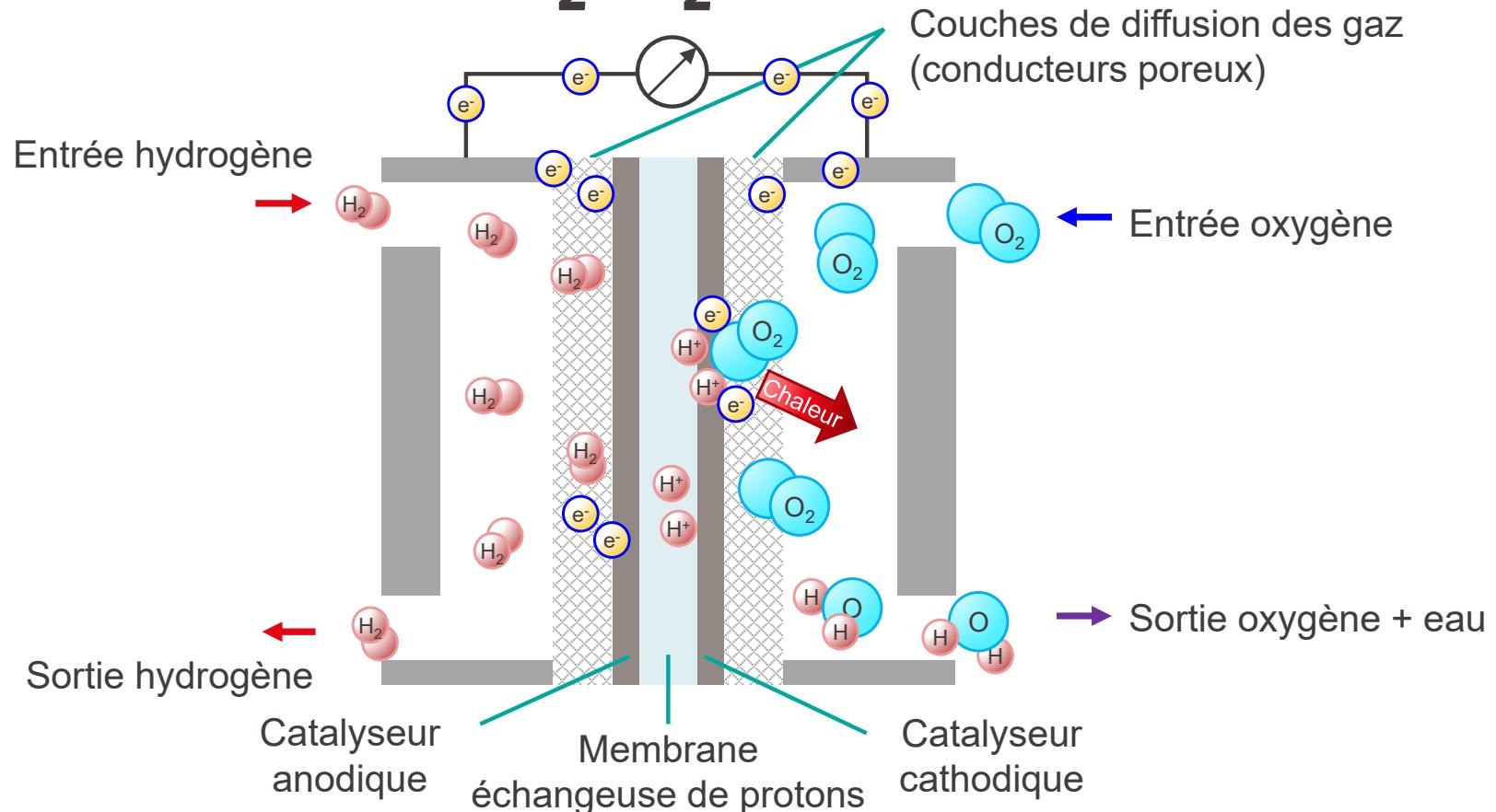
$$E = E^\circ + \frac{R T}{1 F} \ln \left( \frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{1/2}} \right)$$

Les deux expressions de  $E$  sont identiques.

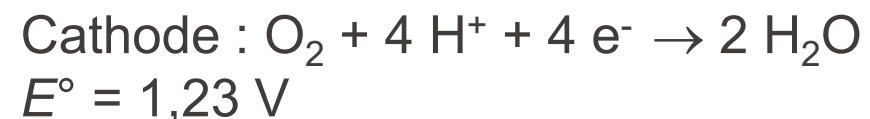
Le potentiel ne dépend pas de la manière dont on écrit l'équation (grandeur intensive).

Le  $\Delta_r G$  varie dans le cas général car il dépend du nombre d'électrons (grandeur extensive)  $\Delta_r G = -z F \Delta E$

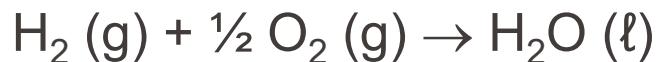
# Pile à combustible H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>



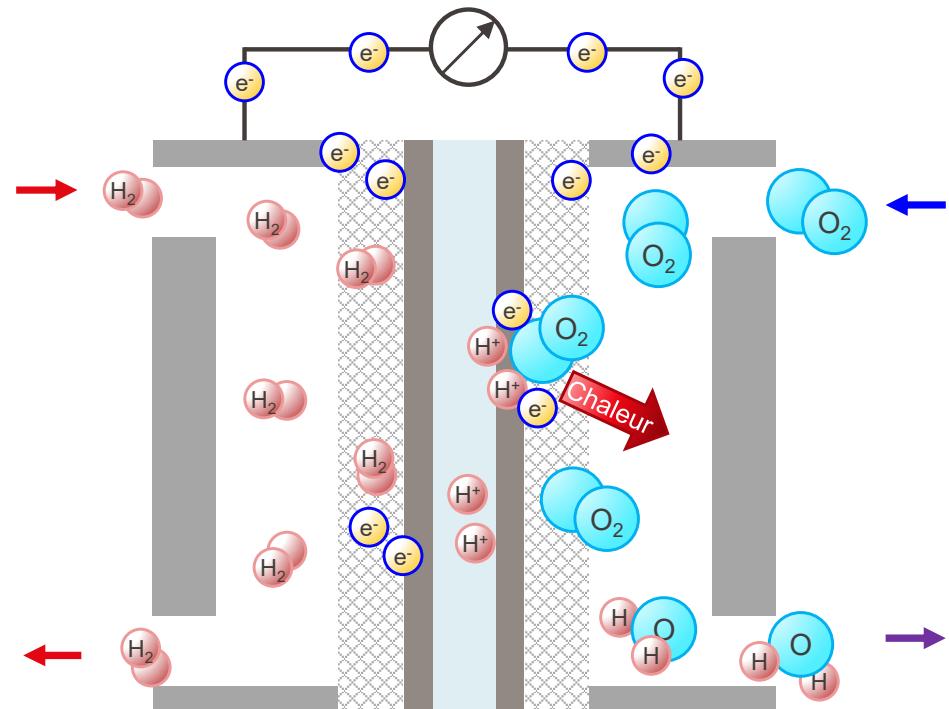
$$\Delta E^\circ = 1,23 \text{ V}$$



# Pile à combustible H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>



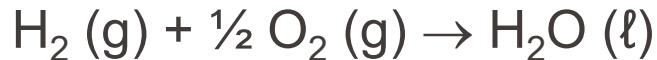
Le principe d'une pile à combustible est d'alimenter en continu le compartiment cathodique avec un oxydant (souvent air) et le compartiment anodique avec un réducteur (souvent H<sub>2</sub>) et d'éliminer les produits de réaction (H<sub>2</sub>O).



## Avantages:

- Pas de production de CO<sub>2</sub> (dans le cas H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>)
- Rendement énergétique très élevé

# Bilan énergétique - pile à combustible



$$\Delta_r G^\circ = -237,13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = -163,4 \text{ J/(K mol)}$$

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

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

$$\begin{array}{rcl} \text{Energie} & = & \text{Energie chimique} \\ \text{électrique utile} & = & \text{disponible} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Energie thermique perdue} \\ \text{dans l'environnement} \end{array}$$

$$\text{Rendement énergétique} = \frac{\text{Energie électrique utile}}{\text{Energie chimique disponible}} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = \frac{-237,13}{-285,83} \cong 0,83$$

Rendement théorique maximal 83%      Rendement pratique ~60%

# Résumé - Nernst

- Pile complète :

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

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

- Demi-pile :

(Potentiel d'électrode)

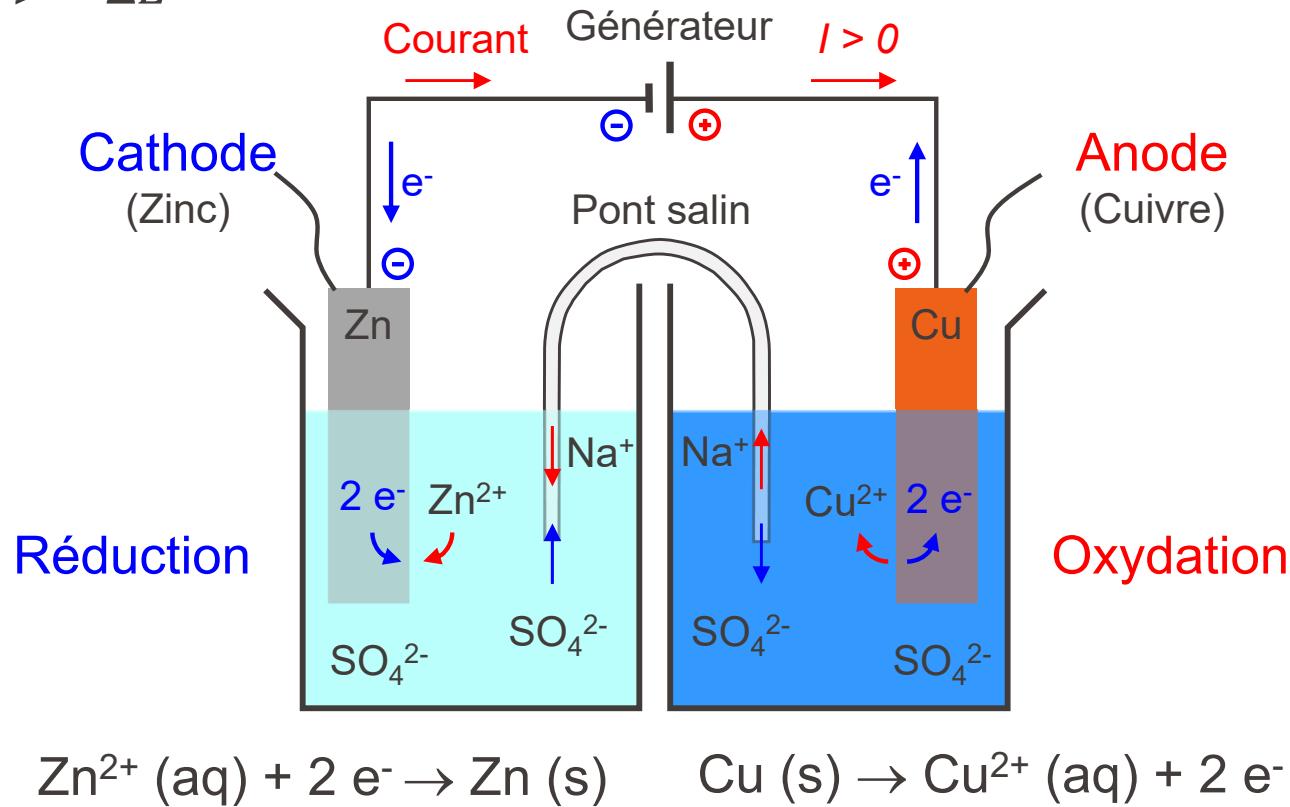
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{R T}{z F} \ln \left( \frac{a(\text{Ox})^{v_{\text{Ox}}}}{a(\text{Red})^{v_{\text{Red}}}} \right)$$

Demi-réaction de réduction :  $v_{\text{Ox}} \text{Ox} + z e^- \rightleftharpoons v_{\text{Red}} \text{Red}$

# Applications d'électrochimie: électrolyse

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

$$\Delta E_{\text{appliqu\'e}} > -\Delta E^\circ$$



# Electrolyse - Loi de Faraday

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



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

$n$  : Quantité de produit électrolysé

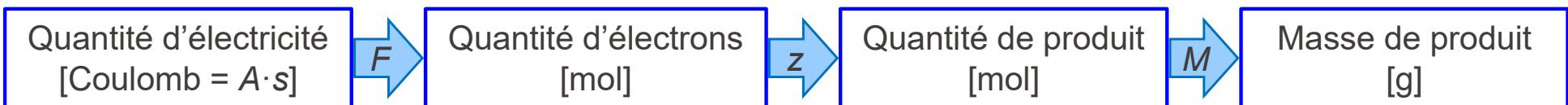
$I$  : Courant [A]

$t$  : Temps [s]

$z$  : Nombre d'électrons transférés au produit [mol e<sup>-</sup> / mol produit]

$F$  : constante de Faraday (96'485 C / mol e<sup>-</sup>)

Michael Faraday  
(1791-1867)



# Electrolyse - Loi de Faraday

- Calculer la quantité de Cu déposée à la cathode, par électrolyse d'une solution de  $\text{CuSO}_4$  1 M pendant 10 min avec un courant de 2 A.



$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{2 \cdot (10 \cdot 60)}{2 \cdot 96485} = 6,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

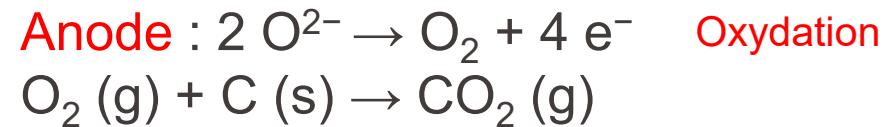
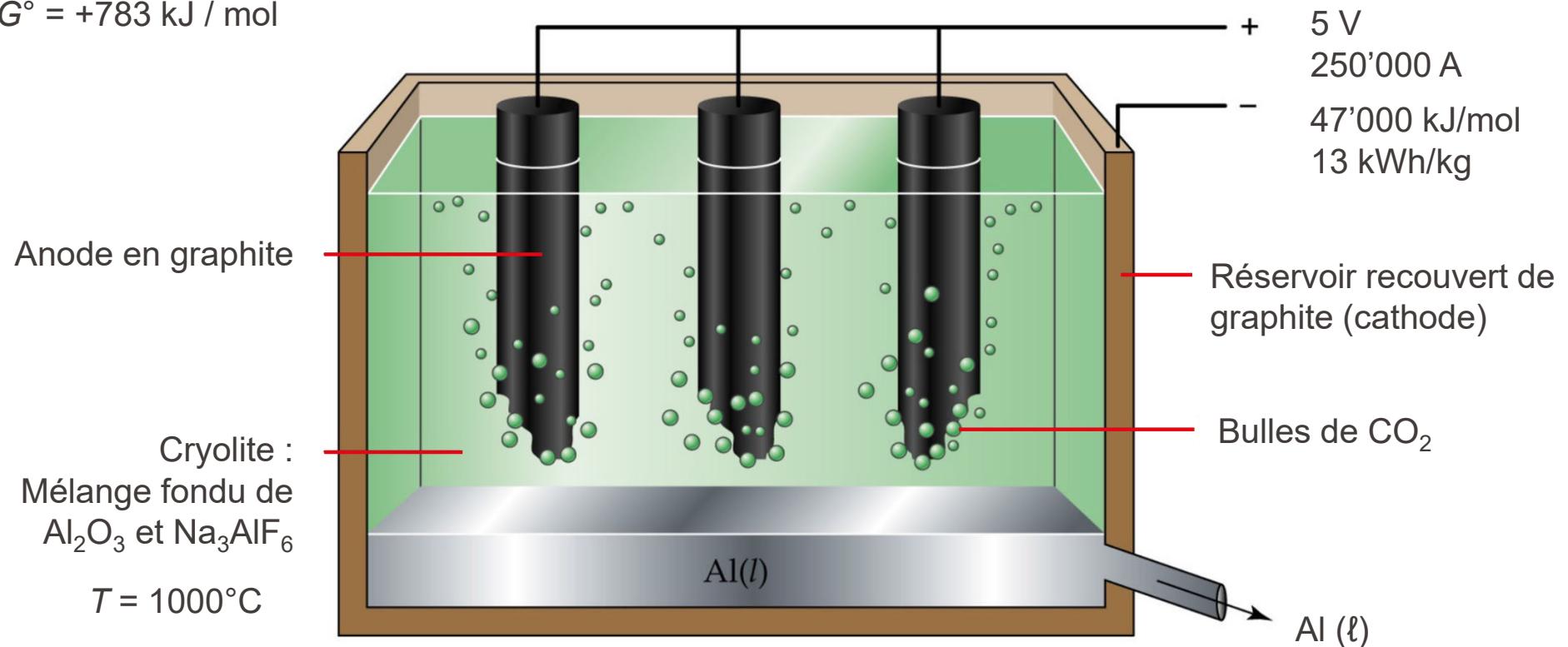
Masse de Cu déposée par électrolyse :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}} = 6,22 \cdot 10^{-3} \cdot 63,55 = 0,395 \text{ g}$$

# Electrolyse: production d'aluminium

Procédé de Hall-Héroult (1886) :  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{C} (\text{s}) \rightarrow 4 \text{Al} (\text{s}) + 3 \text{CO}_2 (\text{g})$

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



# Ce qu'il faut savoir... (électrochimie)

- Connaître la relation entre la force électromotrice d'une pile et l'enthalpie libre  $\Delta_r G^\circ$  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.