

Electrochimie

Pile de Daniell et conventions

Potentiel standard E° et enthalpie libre ΔG°

Influence des concentrations : loi de Nernst

Electrolyse : loi de Faraday

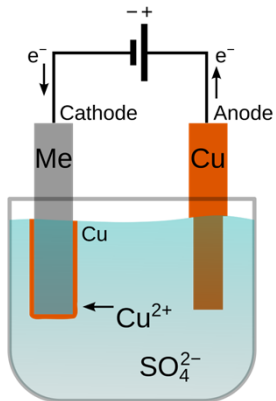
Applications

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

Réactions spontanées \rightarrow génération d'électricité

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

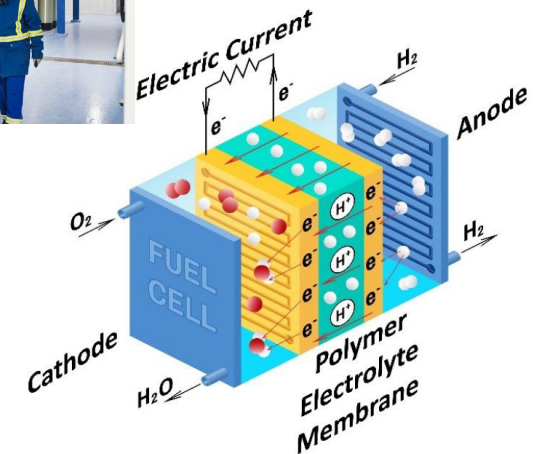
Galvanoplastie



Corrosion



Electrolyse



Piles



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 :

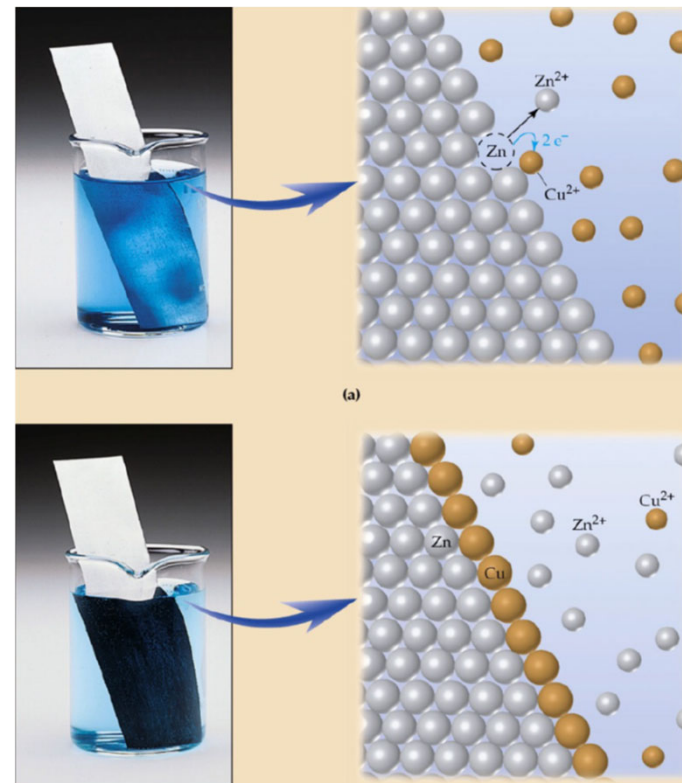


$\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow$ Réaction spontanée dans le sens direct
(gauche à droite)

Séparation en 2 demi-réactions :



Electroneutralité
conservée



Réactions de transfert d'électrons

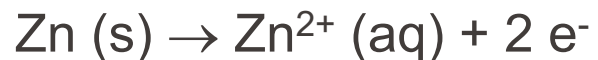


Oxydant	Réducteur	Forme réduite	Forme oxydée	Couples redox :
${}_1\text{Ox}$	${}_2\text{Red}$	${}_1\text{Red}$	${}_2\text{Ox}$	1) $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ 2) $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ $\Rightarrow \text{Ox} / \text{Red}$

Séparation en 2 demi-réactions :



Réduction



Oxydation

Electroneutralité
conservée

2 électrons échangés



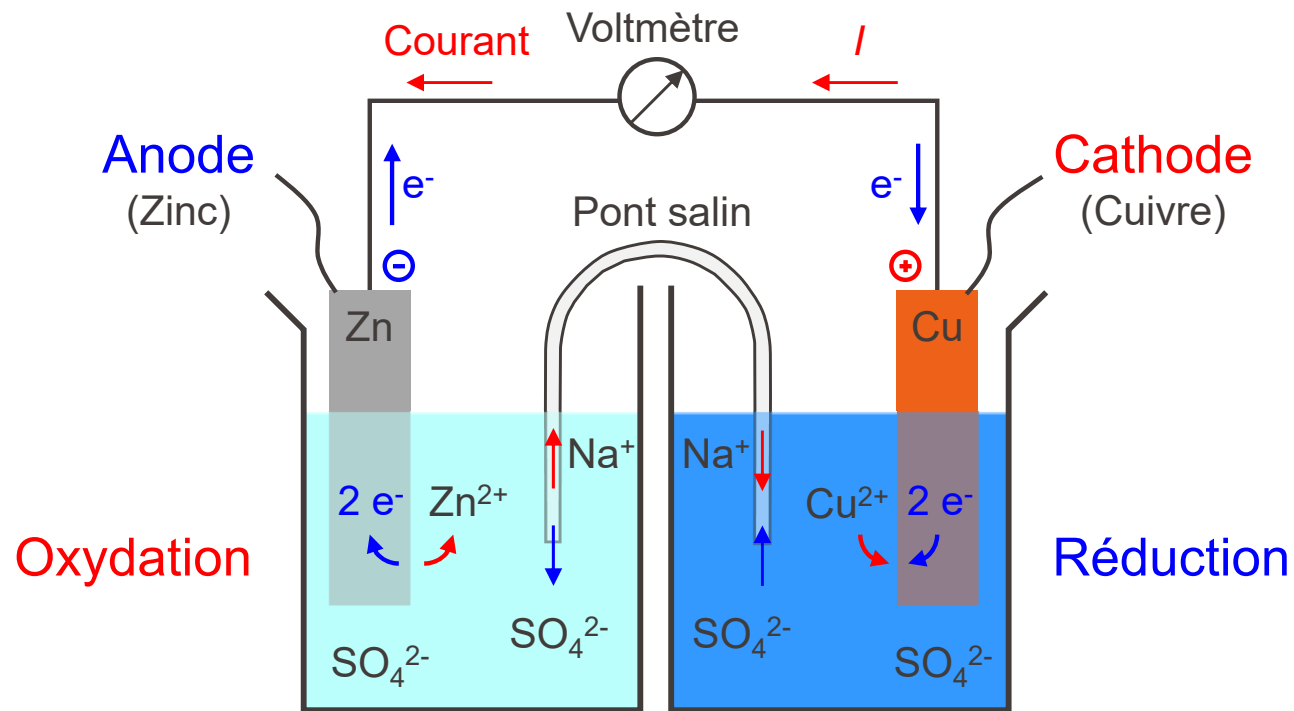
Ecrit dans le sens de la réduction

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

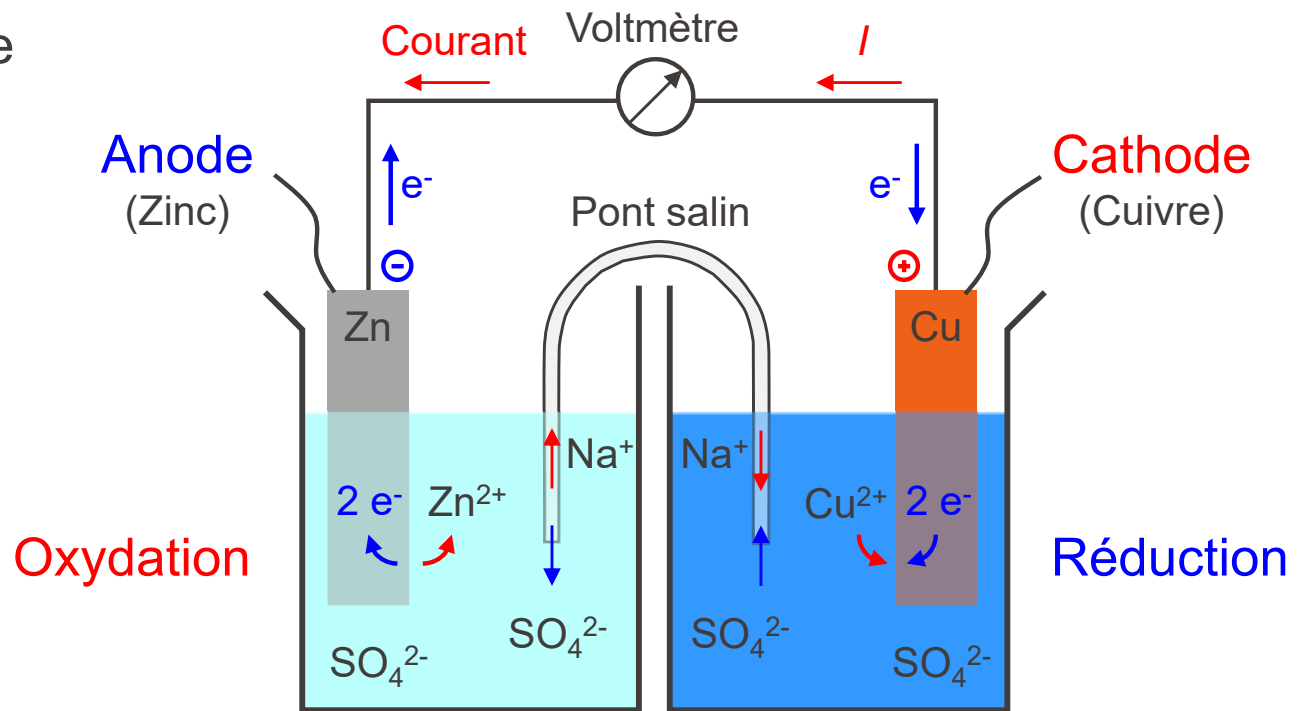
- Une réaction chimique spontanée provoque un flux d'électrons de l'**anode** vers la **cathode**.
- Le pont salin est nécessaire pour assurer l'électroneutralité des solutions.

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

Cathode (+)



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

Pont salin

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

Notation pour une cellule galvanique (pile)

(-) Anode

Cathode (+)

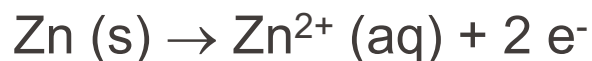


Anode (définition)

Réaction anodique = oxydation

Ox-an

Diffusion d'anions vers l'anode



Cathode (définition)

Réaction cathodique = réduction

Red-cat

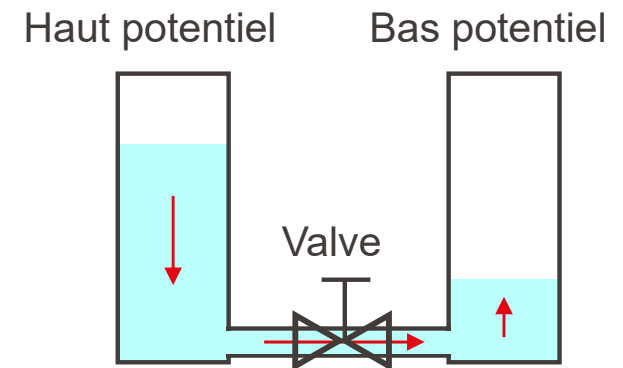
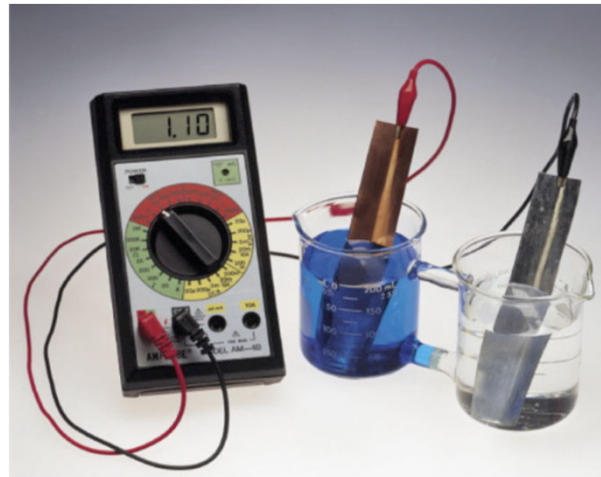
Diffusion de cations vers la cathode



Force électromotrice (tension) d'une pile

La **force électromotrice (*f.é.m.*) 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. C'est la tension de la pile. On note ΔE° la *f.é.m.* mesurée dans les conditions standard.



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

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



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

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.

$$\Delta_r G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] = \left[\frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}} \right] \cdot \left[\frac{\text{C}}{\text{mol } e^-} \right] \cdot \left[\frac{\text{J}}{\text{C}} \right]$$

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

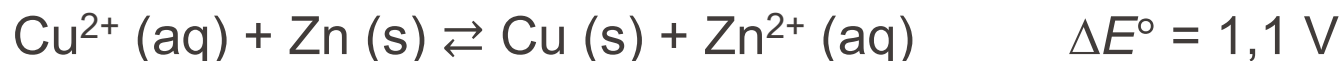
EPFL Potentiel standard et constante d'équilibre

11

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 Zn²⁺).

Potentiel standard d'électrode, E° [Volt]

Par convention, E° sera la force électromotrice (ΔE°) 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 $E^\circ_{\text{SHE}} = 0$.

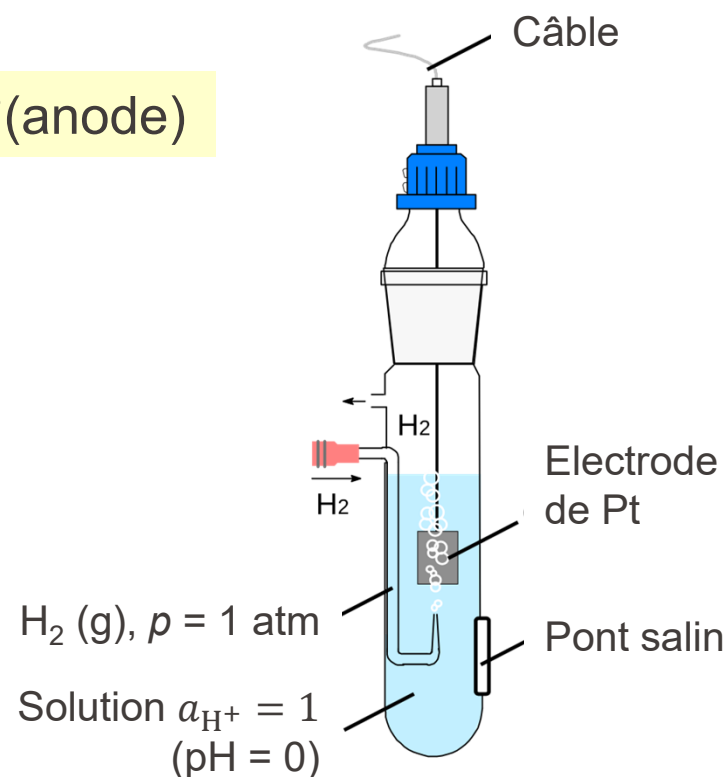
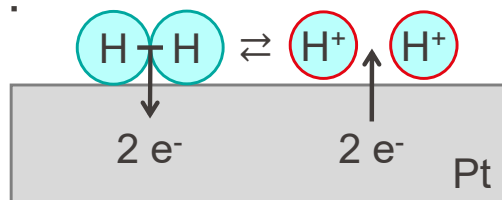
$$\Delta E^\circ (\text{pile}) = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

Electrode standard à hydrogène :



Couple : H^+ / H_2

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



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

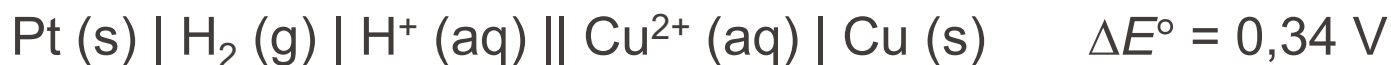
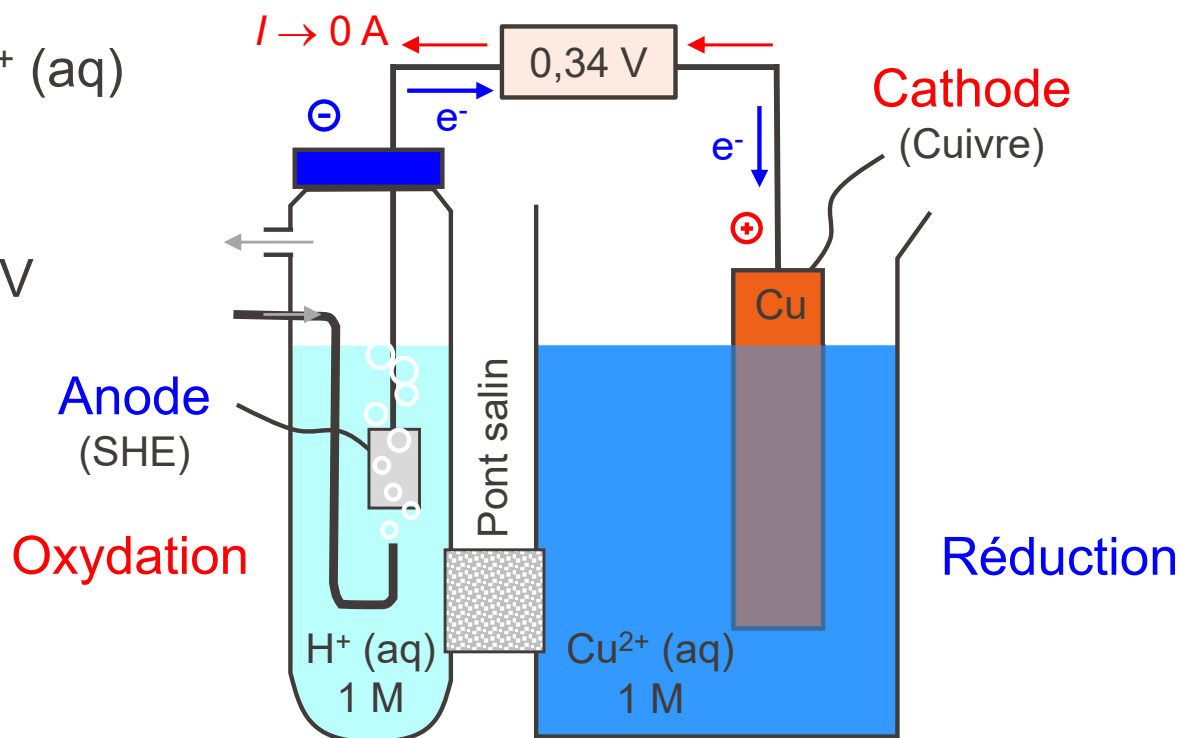
13



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

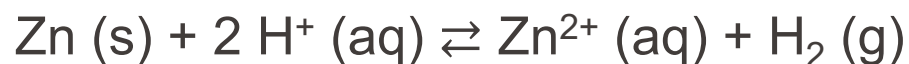
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) - E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0,34 \text{ V}$$

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



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

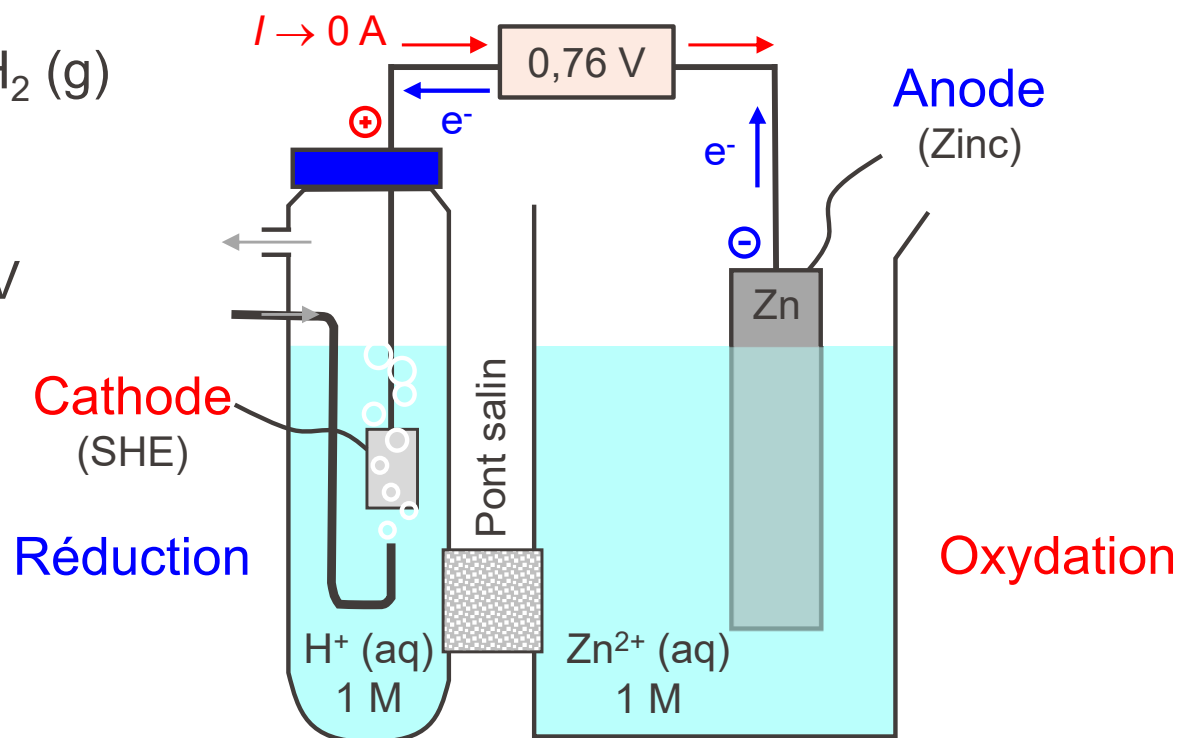
14



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

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

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



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 : $\Delta E^\circ > 0 \Leftrightarrow$ Valeur la plus grande – valeur la plus petite

Potentiels standard d'électrode, E°

Couple redox	Demi-réaction	E° [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° 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).

Oxydant fort
↑
Pouvoir oxydant
↓
Réducteur fort

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.é.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 Zn^{2+} est 0,1 M et celle des ions Cu^{2+} 0,001 M ($T = 298$ K).



Hypothèse : activités \cong concentrations

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

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



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

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

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

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

$$^1\text{Ox} + z e^- \rightleftharpoons ^1\text{Red} \qquad \qquad \qquad ^2\text{Ox} + z e^- \rightleftharpoons ^2\text{Red}$$

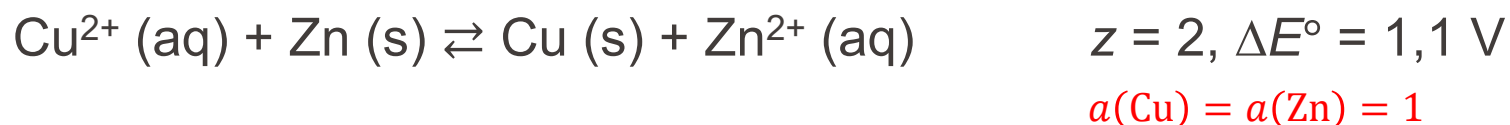
On calcule les potentiels d'électrode de la même manière (dans le sens d'une réduction) pour la cathode et pour l'anode en utilisant l'équation de Nernst. La différence $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$ prend en compte le fait que la demi-réaction à l'anode est une oxydation.

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 Zn^{2+} est 0,1 M et celle des ions Cu^{2+} 0,001 M ($T = 298$ K).

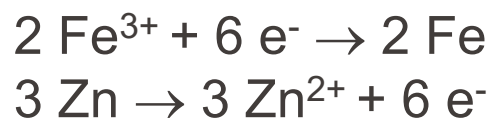
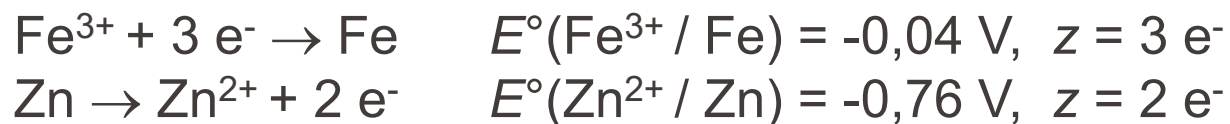
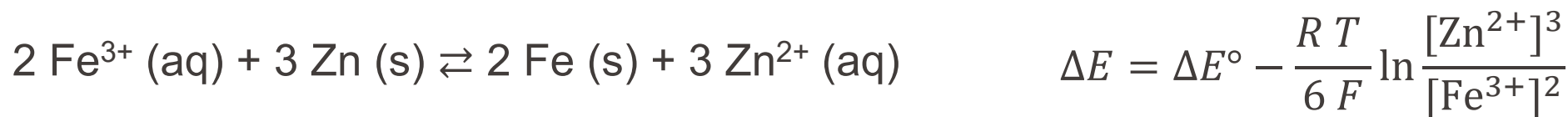


$$E_{\text{cathode}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{R T}{z F} \ln \left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} \right) = 0,34 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96'485} \ln(0,001) = 0,25 \text{ V}$$

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

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

Calcul de la force électromotrice pour une pile asymétrique



Électrons équilibrés

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

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

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

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

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

Application: pile de concentration

Tendance à équilibrer les concentrations de soluté

Condition std :

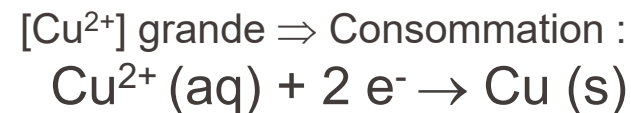
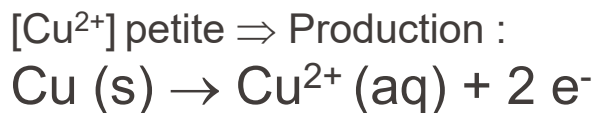
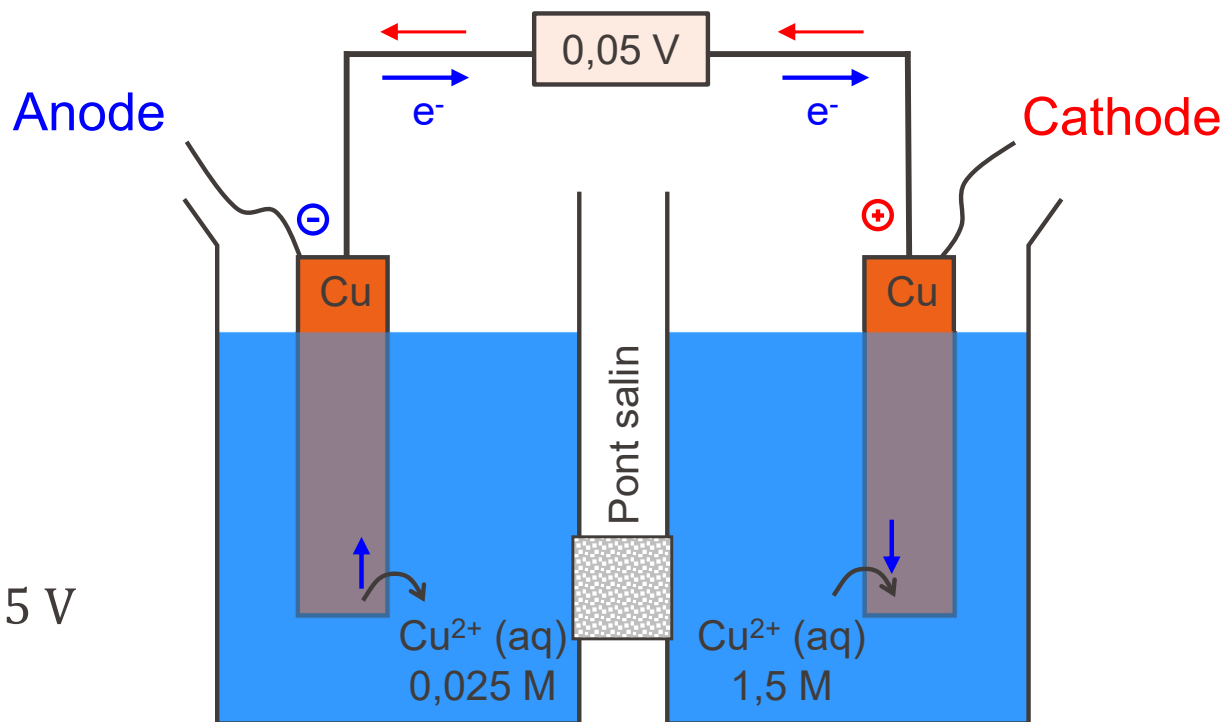
$$\Delta E^\circ = 0 \text{ (1 M partout)}$$

Condition non-std :

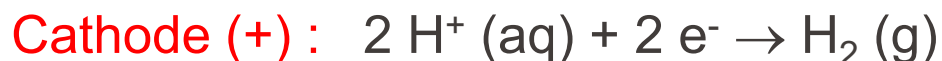
$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

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

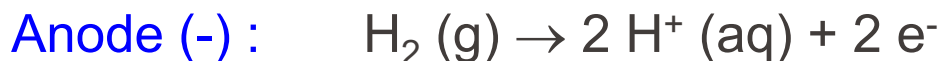
$$= + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \cdot \ln \left(\frac{1,5}{0,025} \right) = 0,05 \text{ V}$$



- 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

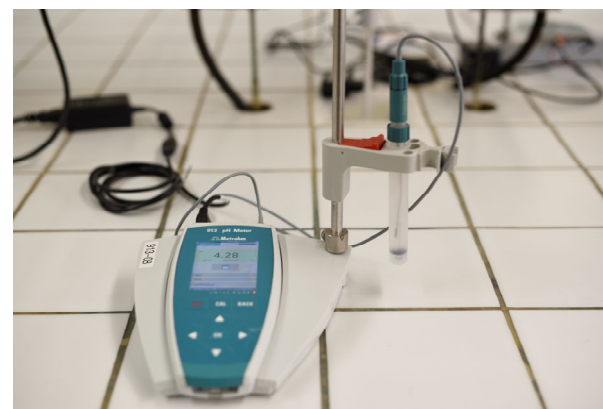
$p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, $a(\text{H}^+_{\text{anode}})$ inconnu, pH à mesurer

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

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

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

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



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

Remarque sur la notation

$$\begin{aligned}
 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + \textcolor{red}{2} \text{e}^- &\rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) & E &= E^\circ + \frac{R T}{\textcolor{red}{2} F} \ln \left(\frac{a[\text{H}^+]^2}{a[\text{H}_2]} \right) \\
 & & &= E^\circ + \frac{R T}{\textcolor{red}{2} F} \ln \left(\frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{1/2}} \right)^2 = E^\circ + \frac{R T}{\textcolor{red}{2} F} 2 \cdot \ln \left(\frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{1/2}} \right) \\
 & & &= E^\circ + \frac{R T}{\textcolor{red}{1} F} \ln \left(\frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{1/2}} \right)
 \end{aligned}$$

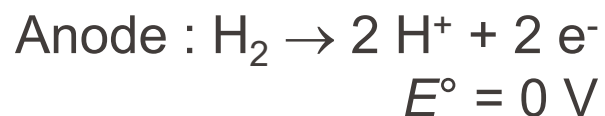
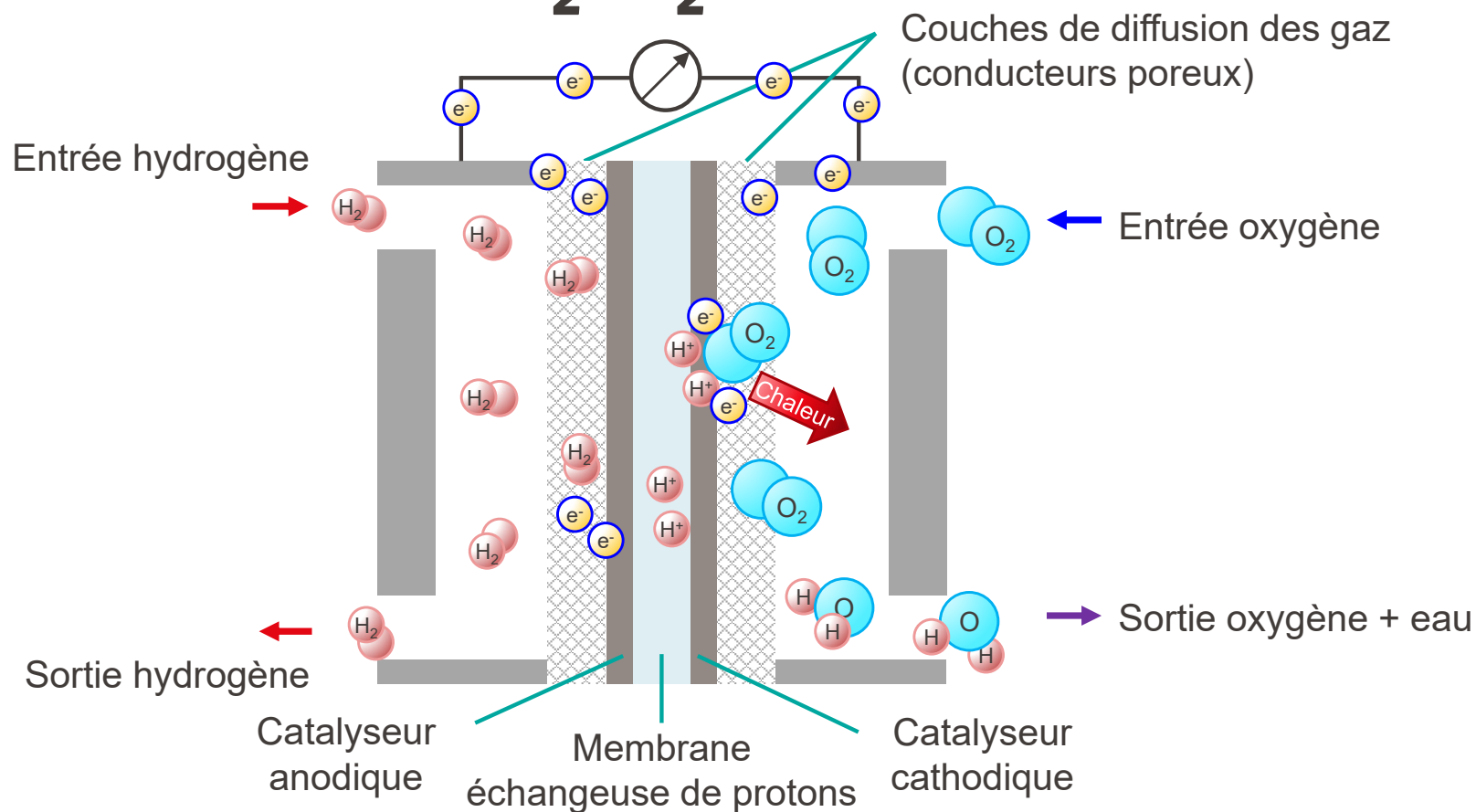
$$1 \text{H}^+ (\text{aq}) + \textcolor{red}{1} \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) \quad E = E^\circ + \frac{R T}{\textcolor{red}{1} F} \ln \left(\frac{a[\text{H}^+]^1}{a[\text{H}_2]^{1/2}} \right)$$

Les deux expressions de E sont identiques.

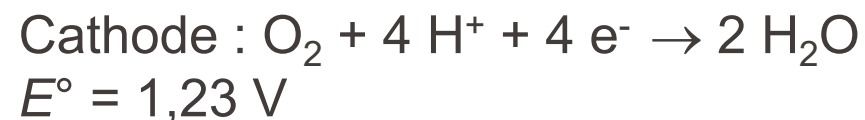
Le potentiel ne dépend pas de la manière dont on écrit l'équation (grandeur intensive).

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

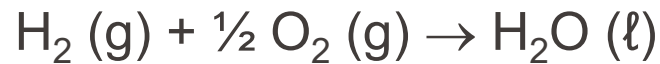
Pile à combustible $\text{H}_2 - \text{O}_2$



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



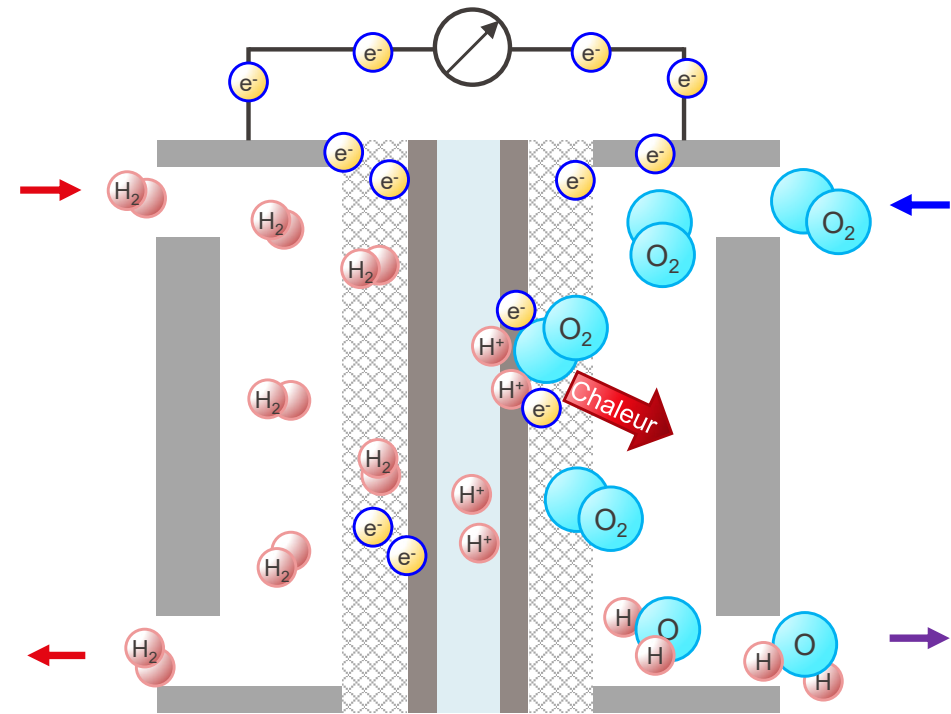
Pile à combustible $\text{H}_2 - \text{O}_2$



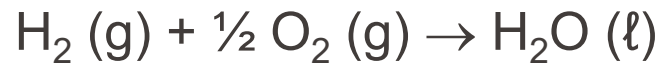
Le principe d'une pile à combustible est d'alimenter en continu le compartiment cathodique avec un oxydant (souvent air) et le compartiment anodique avec un réducteur (souvent H_2) et d'éliminer les produits de réaction (H_2O).

Avantages:

- Pas de production de CO_2 (dans le cas $\text{H}_2 - \text{O}_2$)
- 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 : $\Delta_r G^\circ$).

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

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

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

Rendement théorique maximal 83%

Rendement pratique ~60%

- 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)

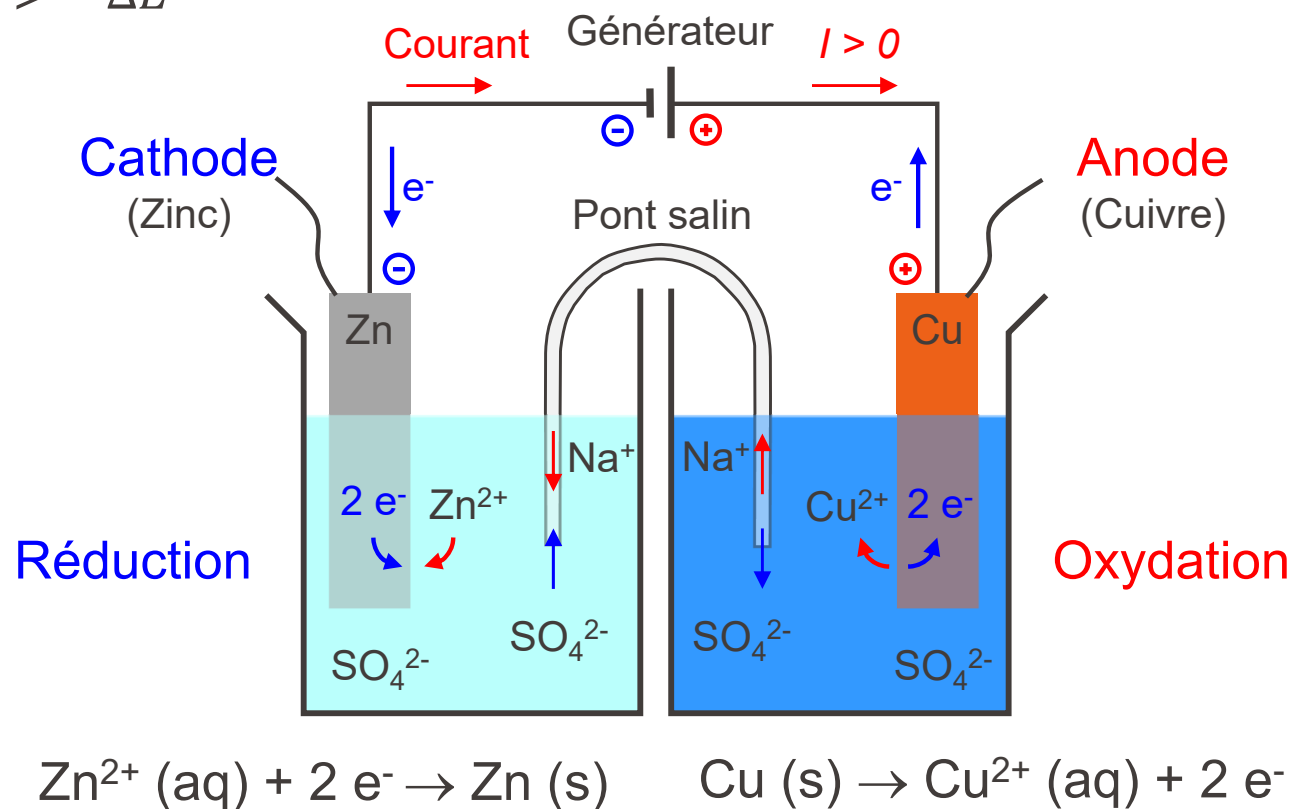
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{R T}{z F} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^{\nu_{\text{Ox}}}}{a(\text{Red})^{\nu_{\text{Red}}}} \right)$$

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

Applications d'électrochimie: électrolyse

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

$$\Delta E_{\text{appliqué}} > -\Delta E^{\circ}$$



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]

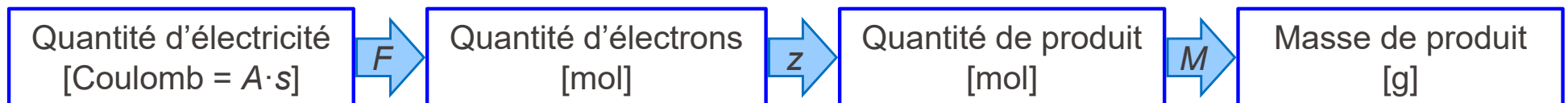
t : Temps [s]

z : Nombre d'électrons transférés au produit [mol e⁻ / mol produit]

F : constante de Faraday (96'485 C / mol e⁻)



Michael Faraday
(1791-1867)



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



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

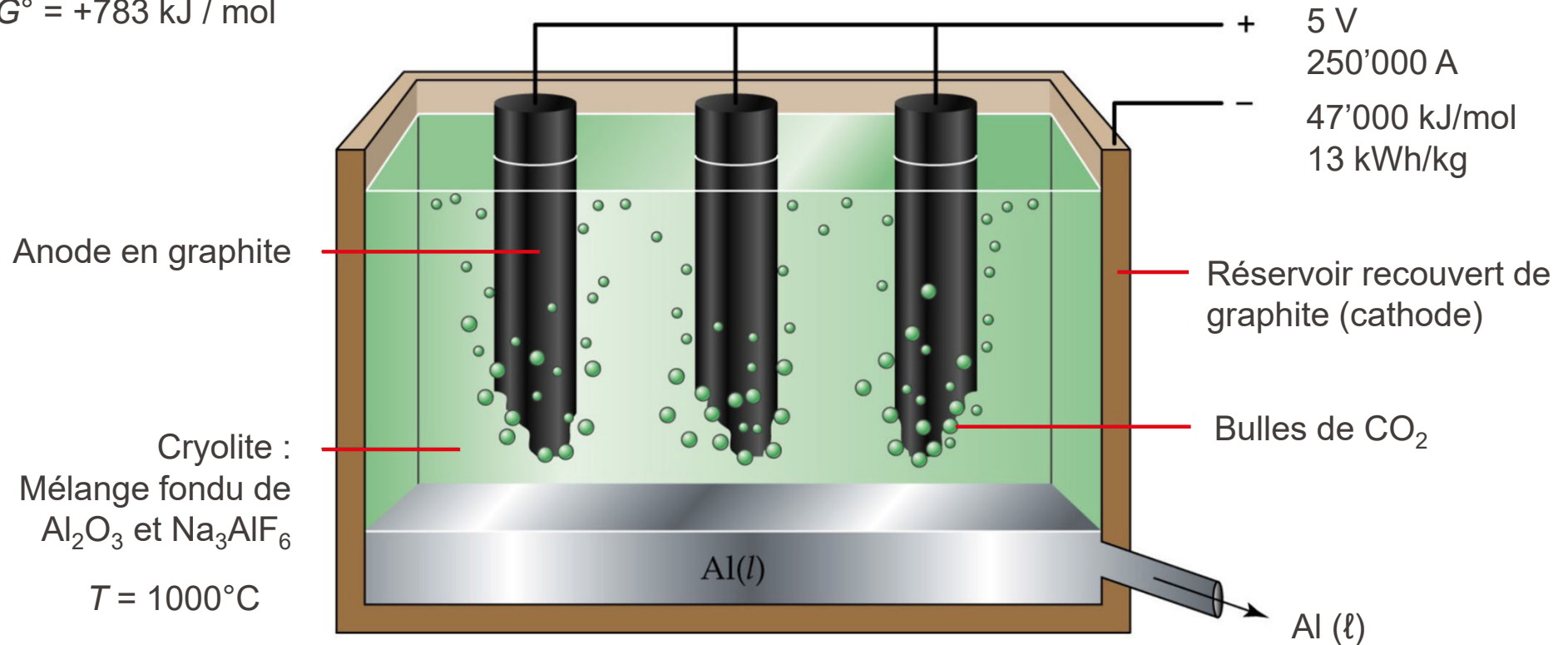
Masse de Cu déposée par électrolyse :

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

Electrolyse: production d'aluminium

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

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



Cathode : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\ell)$ Réduction

Anode : $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$ Oxydation
 $\text{O}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$

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.