

Electrochimie

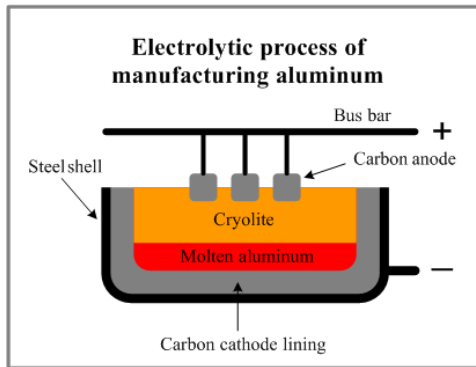
1. Introduction
2. Cellule galvanique
3. Potentiel standard E^0 et enthalpie libre ΔG^0
4. Influence des concentrations : loi de Nernst
5. Cellule d'électrolyse: loi de Faraday

Electrochimie

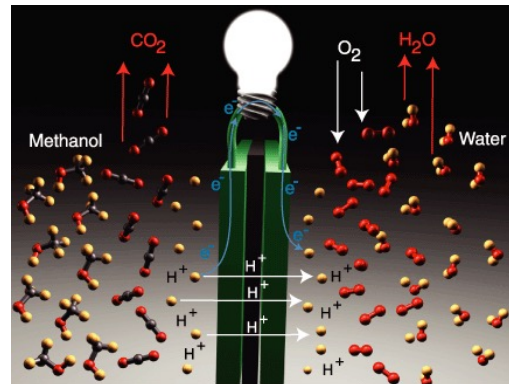
Réactions avec transfert d'électrons => Réactions **RedOx**

réactions spontanées => génération d'électricité

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



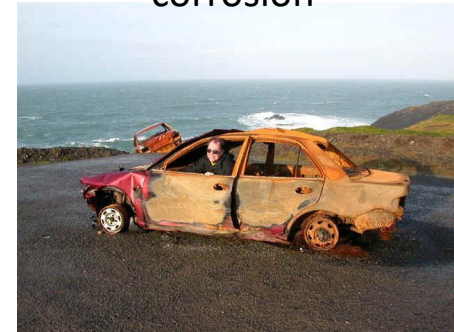
pile à combustible



Système nerveux



corrosion



accumulateurs

piles



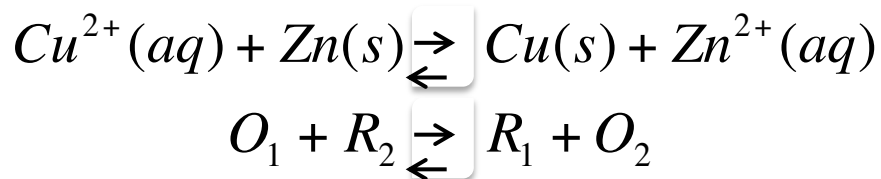
Réactions de transfert d'électrons

Oxydation - Réduction: réactions « REDOX »

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

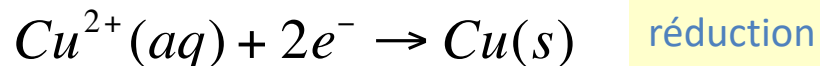
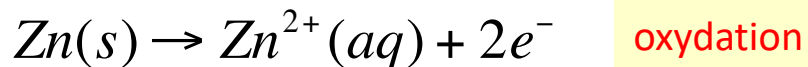
Réduction : gain d'électrons, D.O. diminue

Exemple:

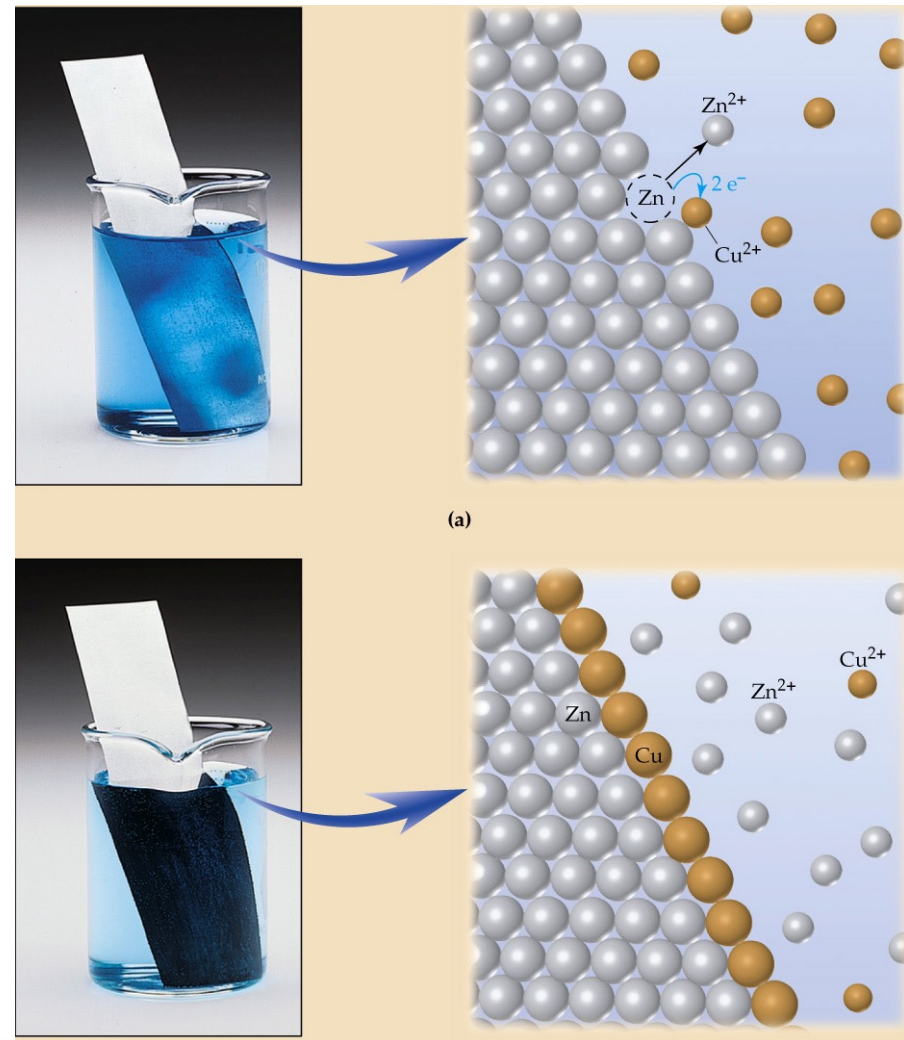


$\Delta G_r^0 < 0$ Réaction spontanée dans le sens direct (gauche à droite)

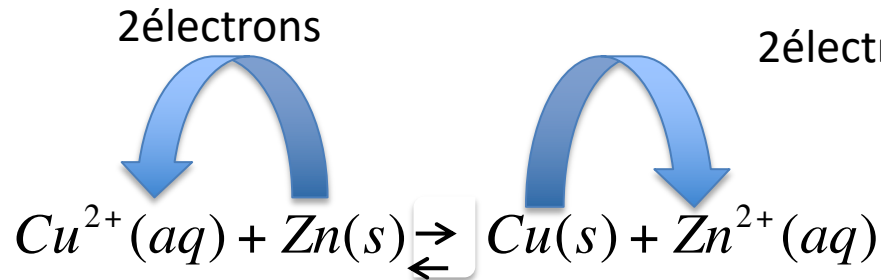
Séparation en 2 demi-réactions:



Électroneutralité conservée



Réactions de transfert d'électrons



Oxydant
O₁

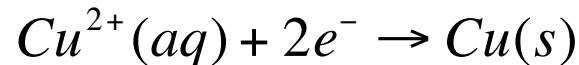
Réducteur
R₂

Forme
réduite
R₁

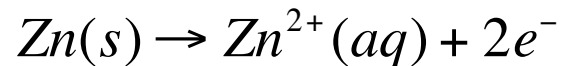
Forme
oxydée
O₂

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

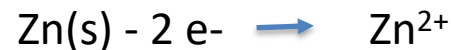
Séparation en 2 demi-réactions:



réduction



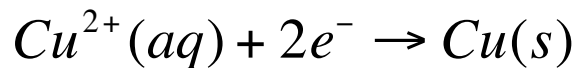
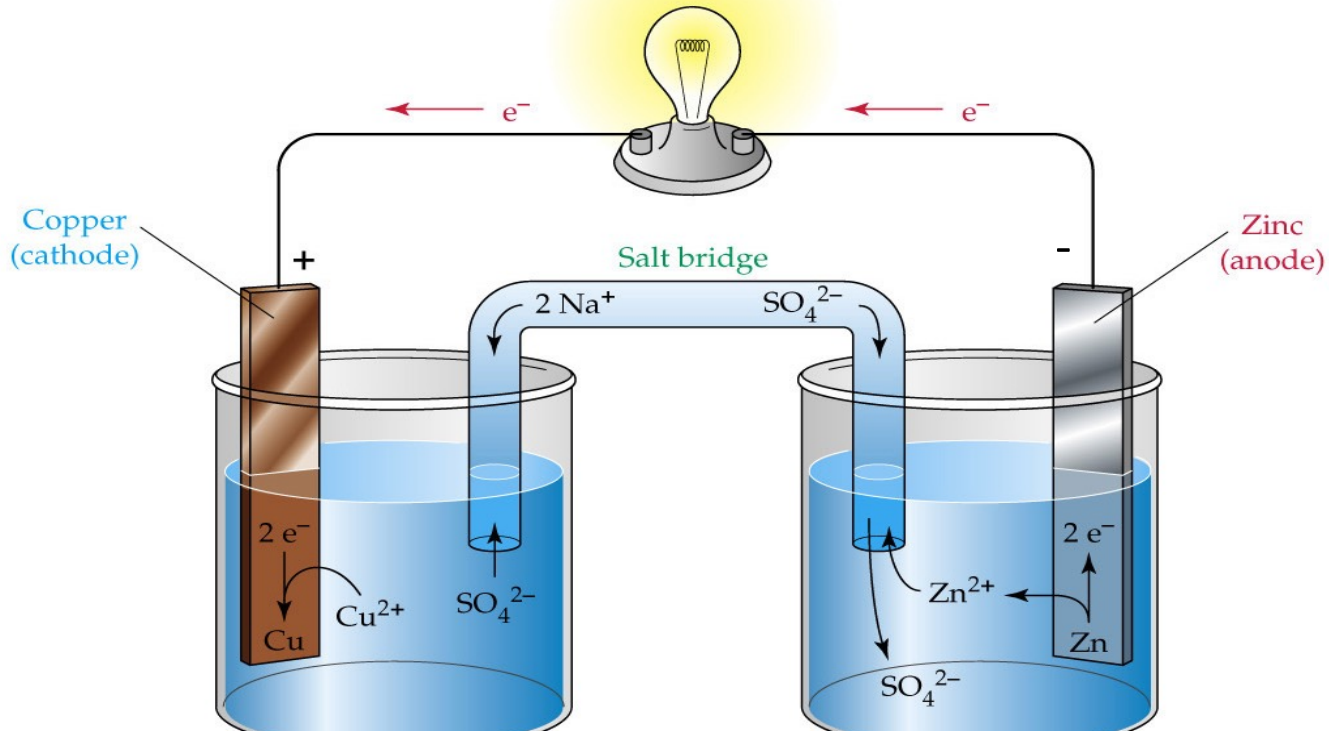
oxydation



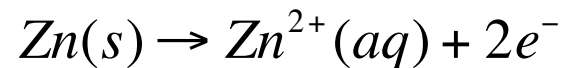
Électroneutralité conservée

Cellule galvanique

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



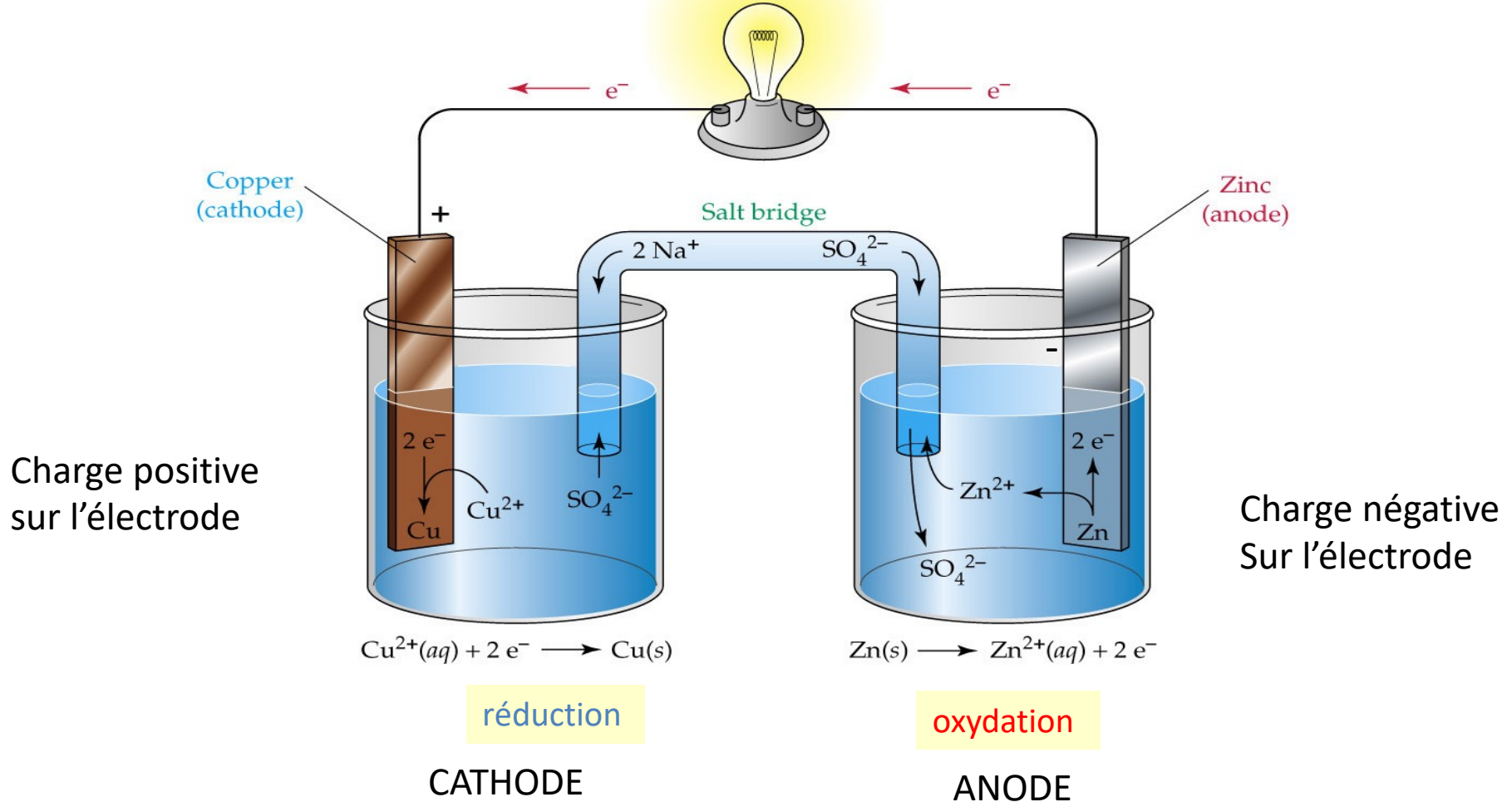
Réduction: cathode



Oxydation: anode

- ⇒ 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



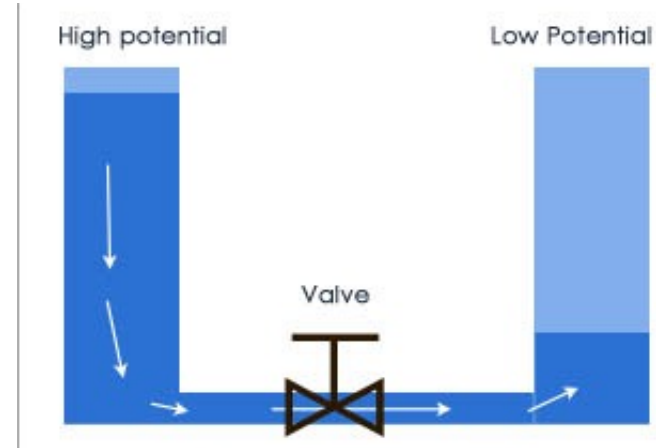
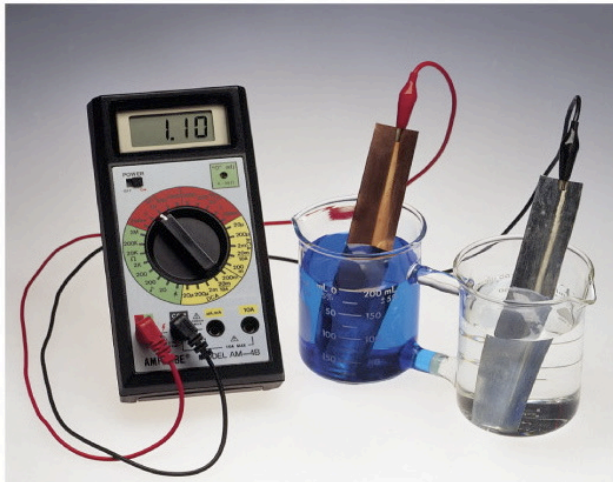
Lorsque la pile débite du courant:

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:

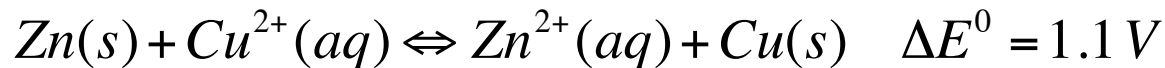
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

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

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)

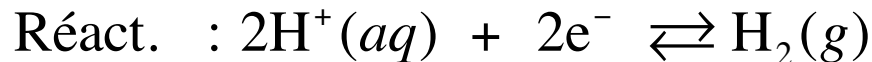
Par convention, E^0 sera la force électromotrice (ΔE^0) de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple rédox considéré et une demi-pile constituée par l'électrode standard à hydrogène ($E^0=0$).

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

Pour une pile:

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

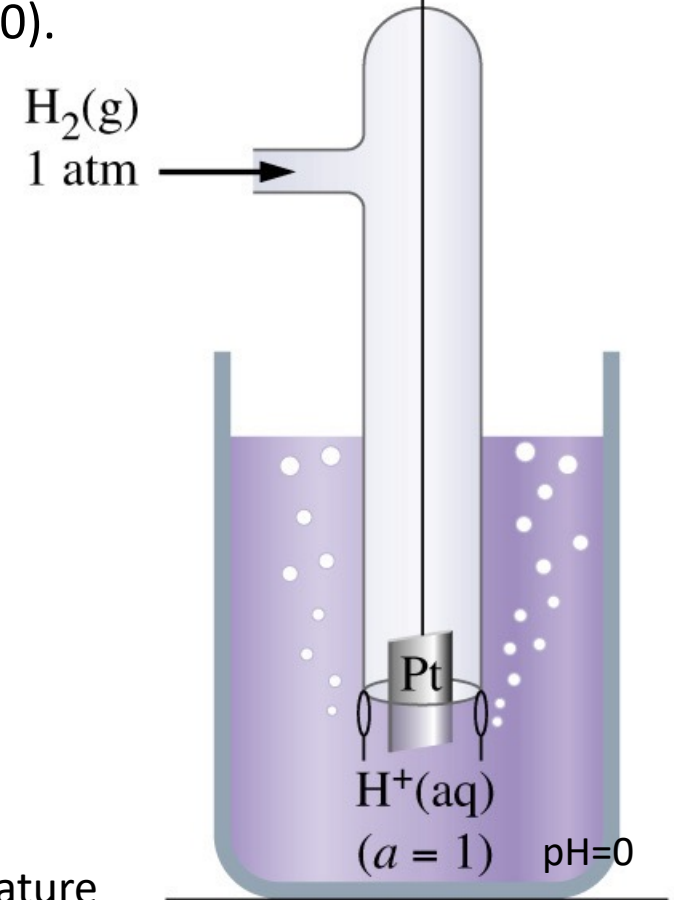
E^0 (anode), pôle négatif de la pile



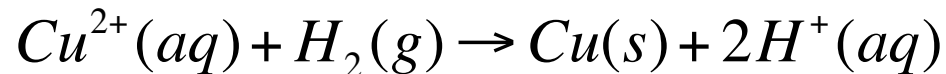
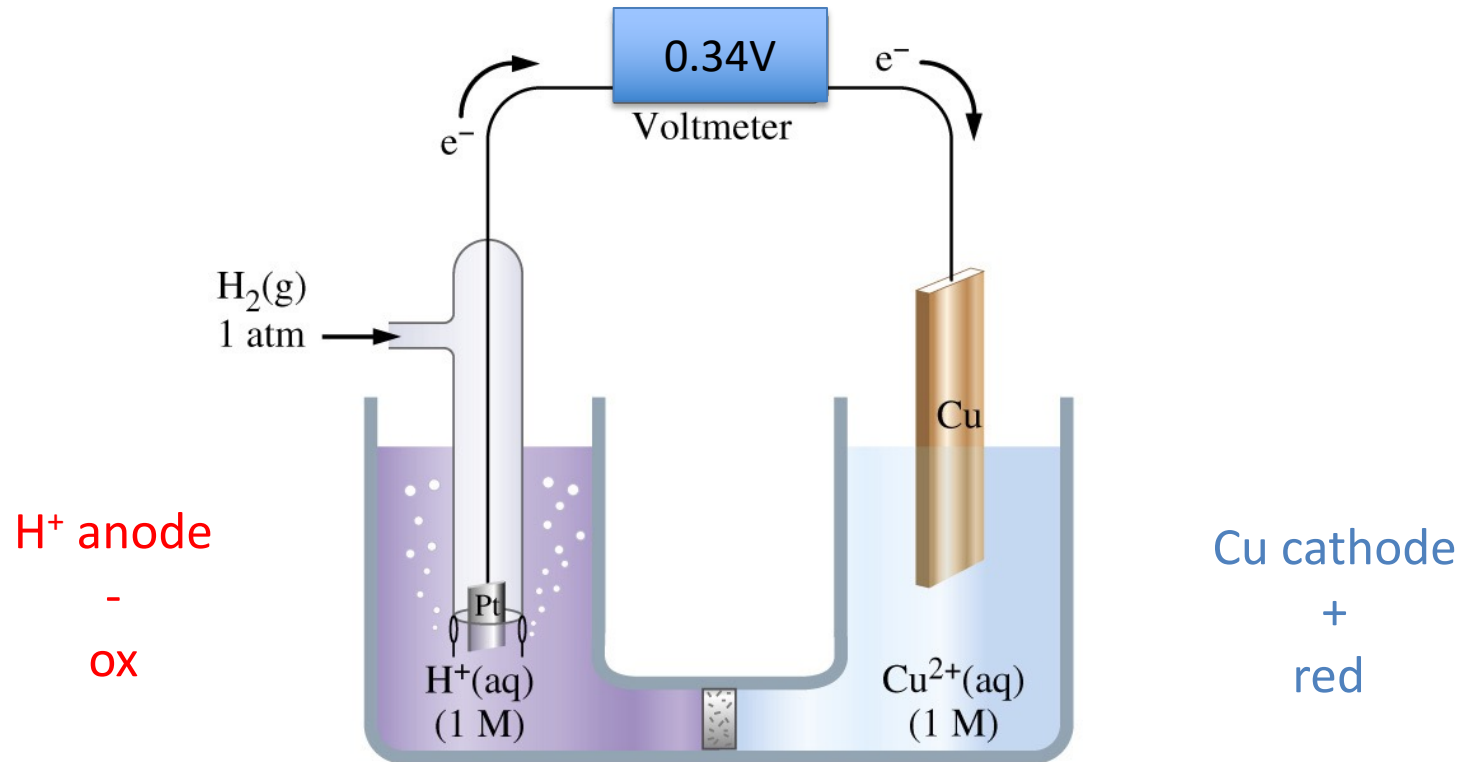
Couple : H^+/H_2

L'électrode de Pt est inerte

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



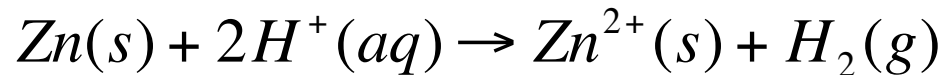
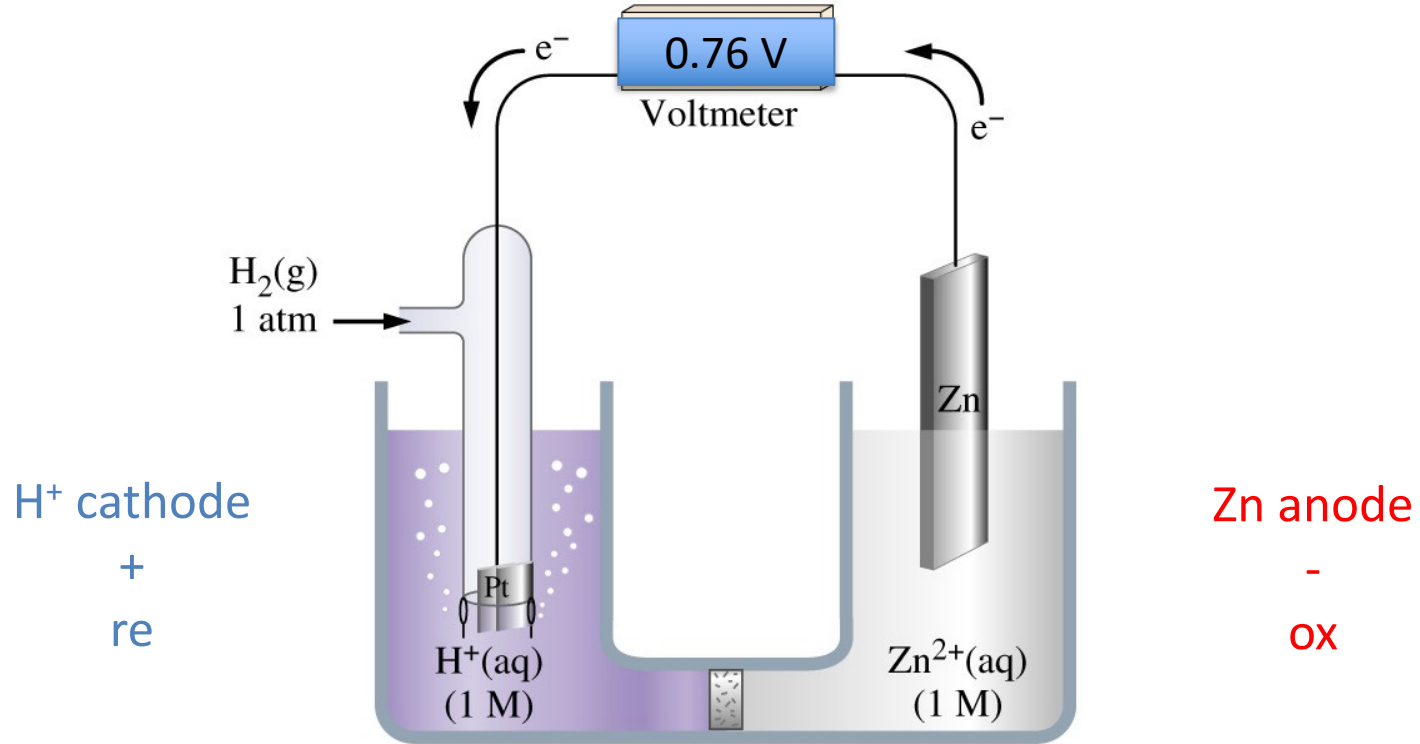
Mesure du potentiel standard du couple redox Cu^{2+}/Cu



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

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

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



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

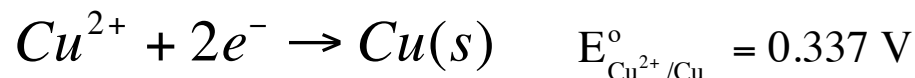
$$\Rightarrow E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

Force électromotrice d'une cellule galvanique (pile)

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

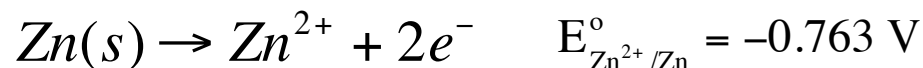
Pôle \oplus

Cathode: lieu de la réduction



Pôle \ominus

Anode: lieu de l'oxydation

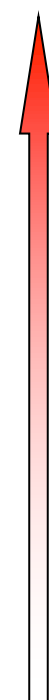


$$\Delta E^0 = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0.337V - (-0.763V) = 1.10V$$

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)?

Réponse

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

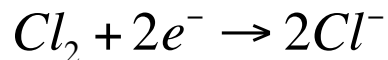
$$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-): +1.36 \text{ V}$$

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

1. Écrire les demi-réactions à chaque électrode

$$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}):$$

la réduction se passe à l'électrode Cl_2/Cl^- et l'oxydation à l'électrode Fe^{2+}/Fe



2. Cl_2/Cl^- : réduction: cathode électrode positive

Fe^{2+}/Fe : oxydation: anode, électrode négative

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

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:

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

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

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

L'équation de Nernst

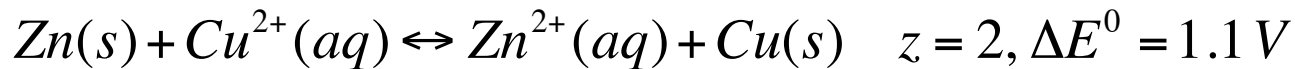
$$Q = \frac{a(R_1) \cdot a(O_2)}{a(O_1) \cdot a(R_2)} \cong \frac{[R_1][O_2]}{[O_1][R_2]} \quad \text{quotient de réaction Q:}$$

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

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

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. $T=298\text{ K}$



Hypothèse: activité= concentration

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

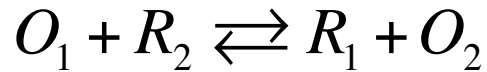
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = 1.1\text{ V} - \frac{8.314\text{ J/K} \cdot 298\text{ K}}{2 \cdot 96465} \ln 100$$

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

Pour $T=298\text{ K}$

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

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



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

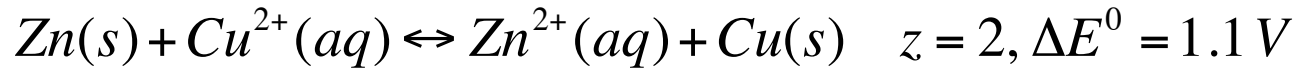
Cathode (+)

Anode (-)

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

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

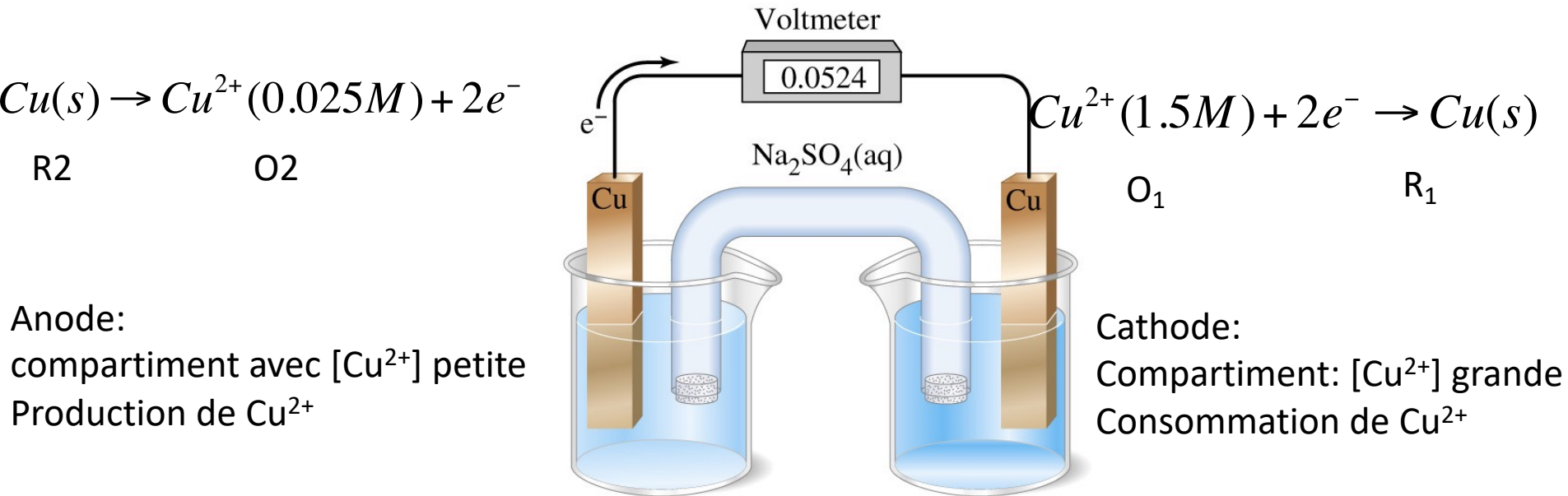
$$E_{\text{cathode}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \quad a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$$

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

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

Application: pile de concentration

Tendance à équilibrer les concentrations de soluté



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

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

Conditions std

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

Conditions non std

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

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

$$a_{R1} = a_{R2} = 1 \quad \text{Cu est un solide}$$

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*

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

$\frac{\text{oxydé}}{\text{réduit}}$

*Équation simplifiée valable lorsque

- T = 298 K
- les coefficients stoechiométriques des demi-réactions valent 1

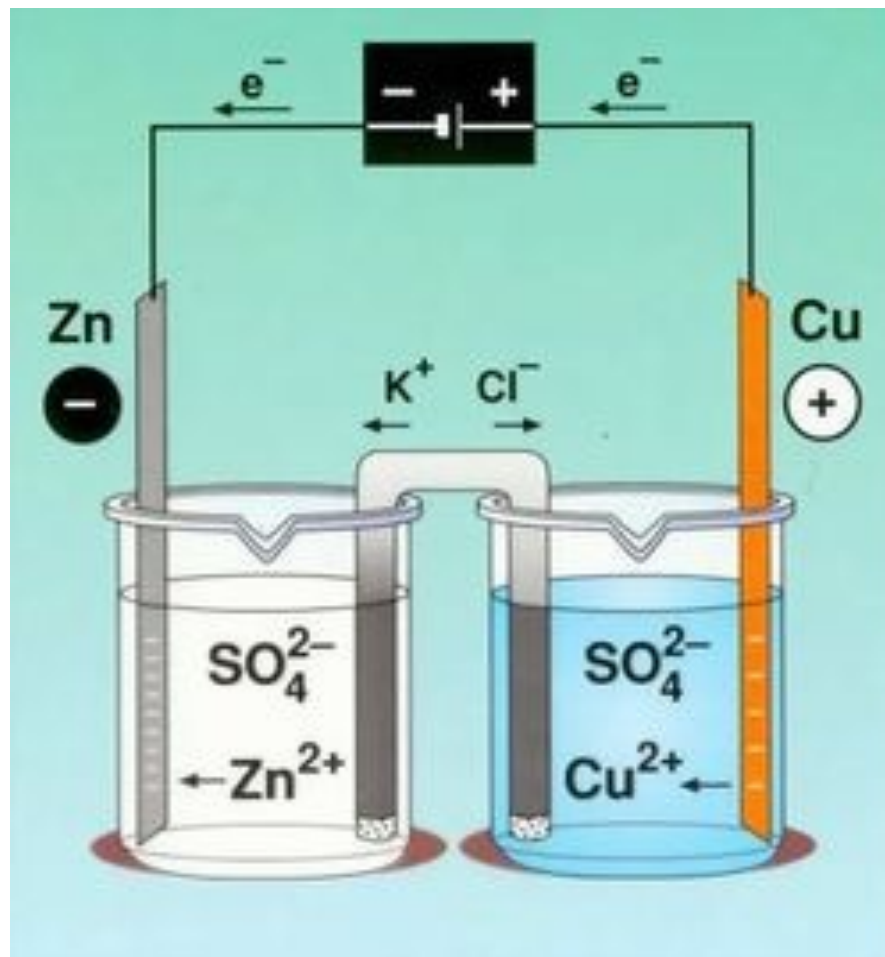
Applications d'électrochimie: électrolyse

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

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

Zn cathode

-



Cu anode

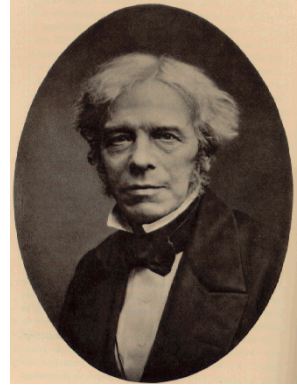
+



réduction

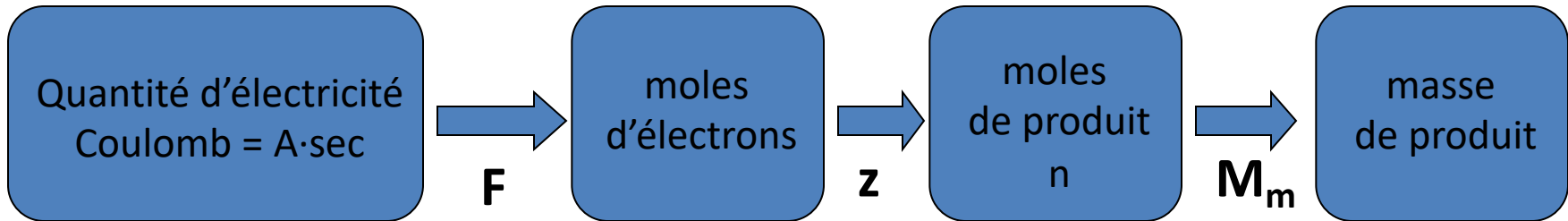
oxydation

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.

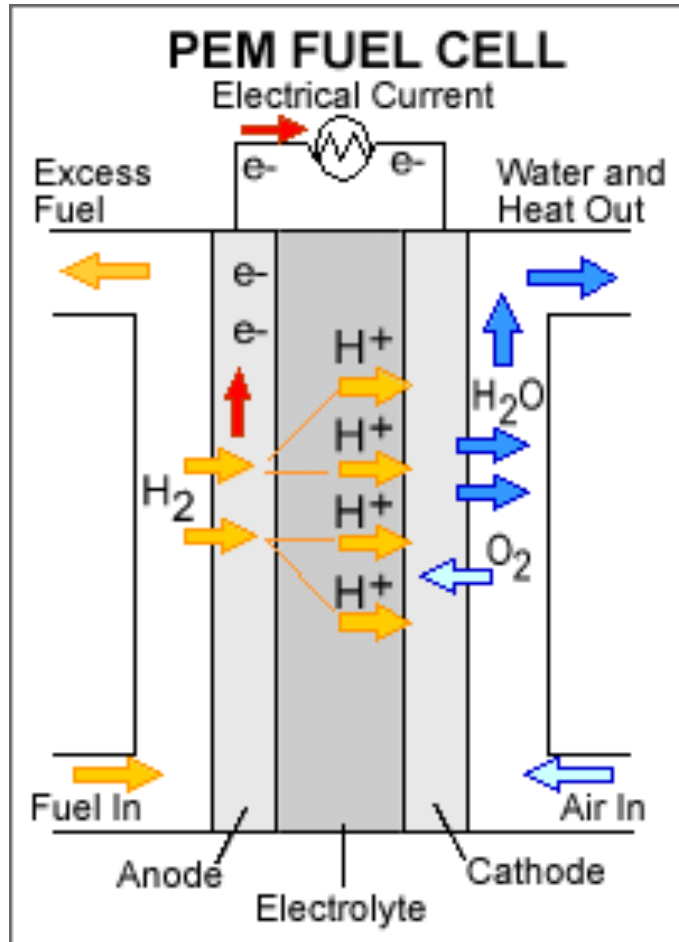
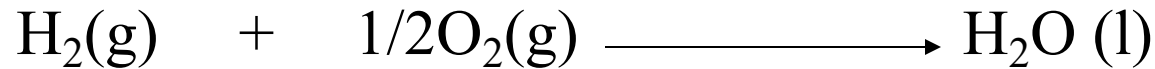


$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{2\text{A} \cdot 10 \cdot 60 \text{sec}}{2 \cdot 96'485 \text{C} / \text{mol}} = 6.22 \cdot 10^{-3} \text{mol de Cu}$$

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

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

Pile à combustible H₂-O₂

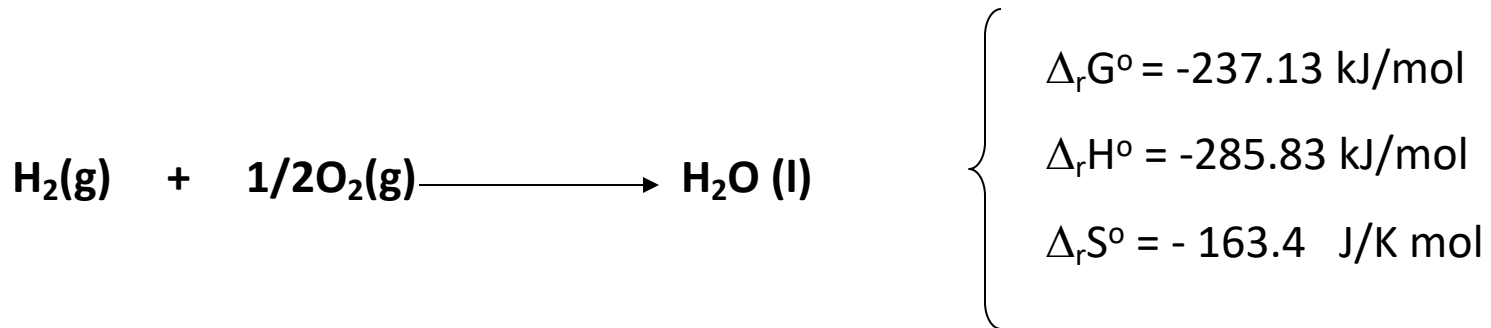


Le principe d'une pile à combustible est d'alimenter en continu le **compartiment cathodique** avec un oxydant (souvent air) et le **compartiment anodique** avec un **réducteur** (souvent H₂) et éliminer les produits de réaction (H₂O).

Avantages:

- Pas de production de CO₂
- Rendement énergétique très élevé

Bilan énergétique



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

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

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

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

Rendement théorique (maximal)

En réalité environ 60%