

Chapitre II. Electrochimie

II.1.Introduction

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, elle étudie la relation entre transformation chimiques et passage d'un courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnelles électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries et capteurs),...etc. L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomène de transport, électricité,...

II.1.1.Réaction chimique

Une réaction chimique donnée normalement lieu à une absorption ou un dégagement de chaleurs : effet thermique de la réaction.

La particularité d'une réaction chimique :

- Contacte entre les particules réagissent.
- Parcours des électrons très court.
- Collision dans tous les points.

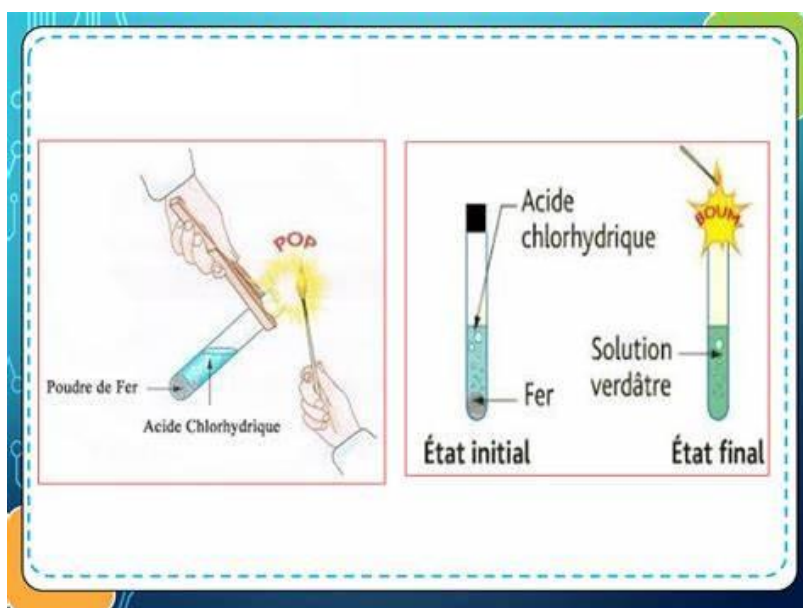


Figure II.1 : Réaction chimique pour produire de l'hydrogène

II.1.2.Réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est une réaction qui se déroule à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Elle implique un transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte. Ce transfert entraîne une oxydation d'une espèce de l'électrolyte qui perd des électrons et une réduction d'une autre espèce qui gagne des électrons

La production d'hydrogène se fait par la réaction de l'eau avec un courant électrique. Les ions hydroxyle (OH^-) sont produits à la cathode et les protons H^+ à l'anode. Les protons acceptent des électrons dans une réaction d'oxydation pour former du gaz hydrogène. Le

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

procédé le plus courant de fabrication de l'hydrogène est le vaporeformage du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée.

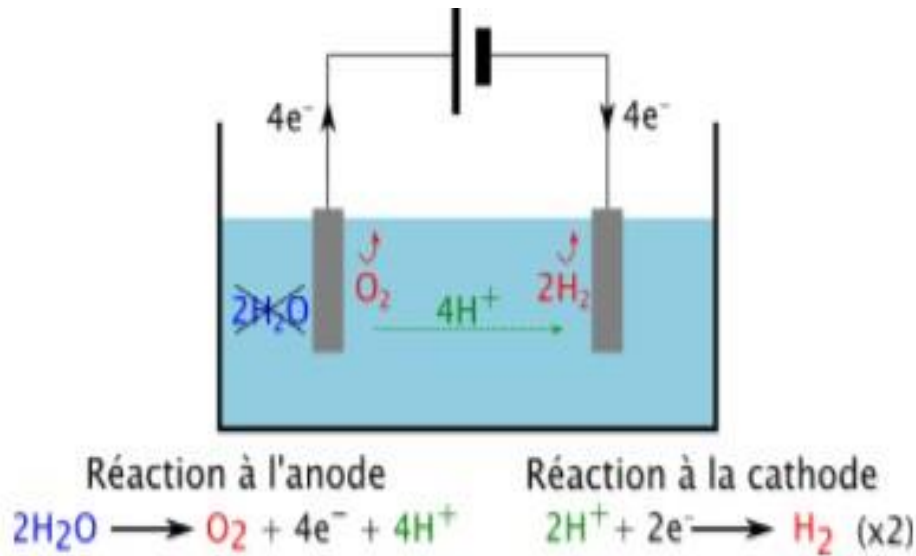


Figure II. 2 : Réaction électrochimique pour produire de l'hydrogène

Les réactions électrochimiques mettent nécessairement en jeux les électrons.

Le système électrochimique comporte :

- 1- Deux pièces métalliques (électrodes). Conducteur électronique – Anode + Cathode
- 2- Electrolyte : conducteur ionique.
- 3- Les espèces régissantes.

Un processus électrochimique est constituant par l'ensemble des phénomènes associant à la production d'un transfert électronique à travers l'interface électrochimique (contact entre le conducteur électrochimique et le conducteur ionique).

1. Echange d'électrons de l'électrode Solution

A (oxydant) + n e⁻ - Réducteur (réduction)

2. D'électrons solution (A) électrons (l'électrode)

A (réducteur) - n e⁻ - Ox (oxydation)

L'espèce A qui s'oxyde et que se réduit = espèce électro actives.

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation.

La cathode est le siège de la réaction de réduction.

II.1.3. Couple oxydant-réducteur

- On appelle **oxydant** une entité (atome, molécule ou ion) capable de capter au moins un électron (noté e⁻) au cours d'une réaction chimique :
 - **Oxydant** = capteur d'électrons
- On appelle **réducteur** une entité (atome, molécule ou ion) capable de céder au moins un électron au cours d'une réaction chimique :
 - **Réducteur** = donneur d'électrons
- Un oxydant et un réducteur sont dits **conjugués** et forment un couple redox (noté Oxydant/Réducteur) si on peut les relier par une **demi-équation d'oxydoréduction** :

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

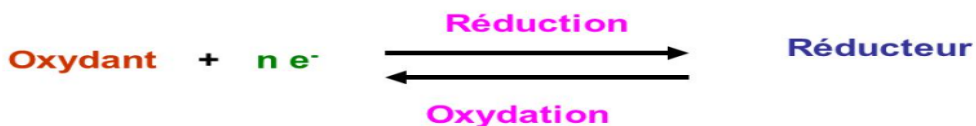
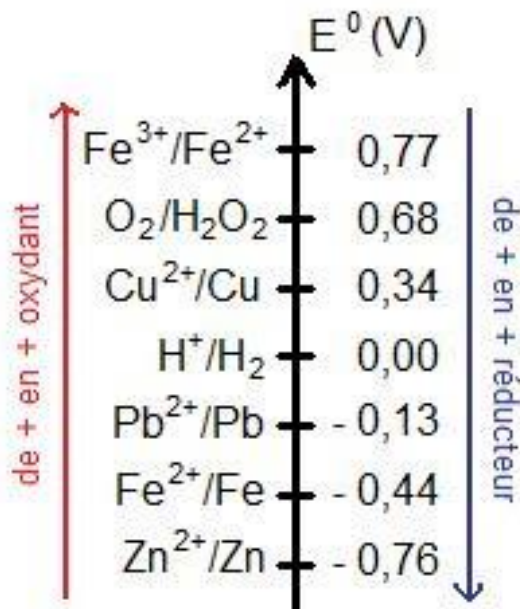


Tableau II.1 : Quelques couple oxydant/réducteur



II.1.4.L'état d'oxydation, le nombre d'oxydation

Dans une réaction d'oxydoréduction entre un métal et un non métal, il est facile de « suivre » le transfert d'électrons entre le réducteur et l'oxydant. Pour « suivre » le transfert d'électrons, les chimistes ont construit un outil commode qui fait appel au nombre (ou degré) d'oxydation. Ce dernier permet de savoir si un élément chimique peut être réduit (il a gagné un ou des électrons) ou oxydé (il a perdu ou gagné un électron) qu'il soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Nous allons donc attribuer à chaque élément chimique un nombre d'oxydation en suivant les règles suivantes :

Règle 1: Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps pur simple atomique ou moléculaire est égal à 0.

Règle 2: Le nombre d'oxydation d'un élément dans un ion monoatomique est égal à la charge de cet ion.

Règle 3: La somme de tous les n.o des éléments dans :

- Une molécule neutre est égale à 0.
- Un ion est égal à la charge de cet ion.

Règle 4: Dans des composés, les éléments métalliques ont des n.o positifs :

- Les éléments du groupe 1A (alcalins) ont toujours un n.o de +I.
- Les éléments du groupe 2A (alcalino-terreux) ont toujours un n.o de +II.

Règle 5 : Dans des composés, les éléments non métalliques suivants ont les n.o indiqués dans le tableau II.2 suivant:

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Tableau II.2 : Nombre d'oxydation des éléments non métalliques

Non métal	Nombre d'oxydation	Exemple
Fluore	-I	$Mg\boxed{F}_2$
Hydrogène	+I	$\boxed{H}_2O$
Oxygène	-II	$C\boxed{O}_2$
Groupe 7A	-I	$C\boxed{Cl}_4$
Groupe 6A	-II	$H_2\boxed{S}$
Groupe 5A	-III	$\boxed{N}H_3$

II.2. Pile électrochimique

Une pile est un générateur électrochimique (conversion d'énergie chimique en énergie électrique) dans lequel se déroule une réaction d'oxydoréduction entre deux couples redox. Il est constitué de deux parties (appelées demi-piles), reliées par un pont salin, comportant chacune un conducteur métallique (appelés électrode) en contact avec un milieu ionique (conducteur) appelé électrolyte.

L'électrode où se produit une réduction est appelée la cathode ;

L'électrode où se produit une oxydation est appelée l'anode.

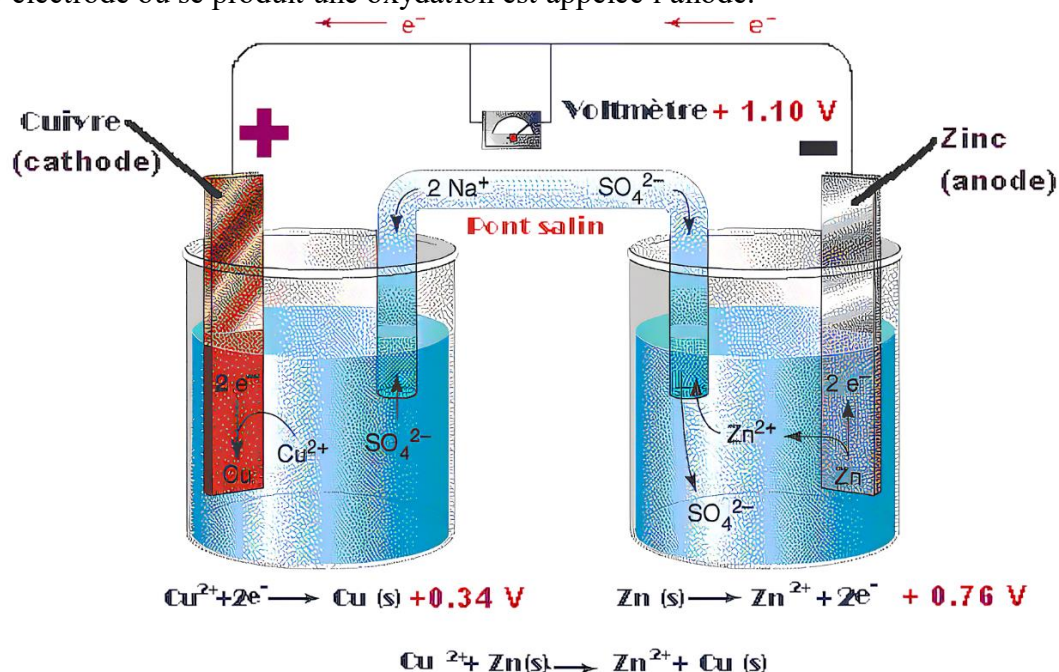


Figure II.3 : Pile électrochimique

II.2.1. Fonctionnement d'une pile

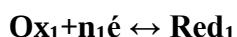
À l'intérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des ions (porteurs de charges) : les cations se déplacent dans le sens du courant (vers la borne +) et les anions se déplacent en sens inverse (vers la borne -) ;

À l'extérieur de la pile, le passage du courant électrique est assuré par des électrons (porteurs de charge) : ils se déplacent de la borne - vers la borne + (sens inverse du sens conventionnel du courant) ; Le pont salin assure la continuité électrique et la neutralité électrique entre les deux demi-piles.

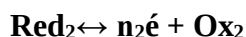
II.2.2. Réactions aux électrodes

Les réactions aux électrodes se déduisent du sens de déplacement des électrons :

Au pôle négatif de la pile, des électrons sont libérés selon la demi-réaction suivante (oxydation) :



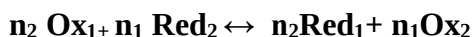
Au pôle positif de la pile, les électrons qui arrivent sont captés selon la demi-réaction suivante (réduction) :



(Des ions métalliques sont consommés et des atomes métalliques sont formés)

II.2.3. Réaction de fonctionnement

Lorsque la pile fonctionne, une réaction chimique a lieu dont l'équation correspond au bilan des réactions électrochimiques qui se déroulent à chacune des électrodes de la pile :



La pile transforme donc de l'énergie chimique en énergie électrique qu'elle transfère au circuit extérieur : c'est un générateur électrochimique. Une partie de l'énergie libérée est dissipée par effet Joule. Lorsqu'on recharge un accumulateur, les espèces chimiques qui ont été consommées aux électrodes sont régénérées : le sens de la réaction d'oxydoréduction est inversé grâce à un apport d'énergie.

II.2.4. Propriétés électriques des solutions

En courant continu (électrolyse) :

Electrolyse = réaction chimique résultante d'un d.d.p appliquée aux électrodes (réaction électrochimique).

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

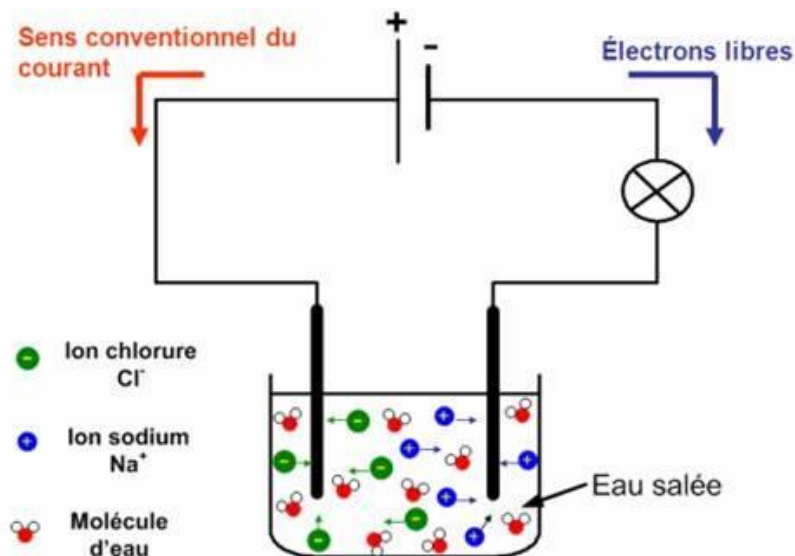


Figure II.4 : Propriétés électriques des solutions

Le fonctionnement de la pile se déduit de la mesure de la f.é.m. ou du sens de déplacement du courant.

Exemple 1 : Lorsque l'on mesure la f.é.m. de la pile zinc – cuivre, on trouve :

$$U = (V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}) \approx E_{\text{Cu} - \text{Zn}} \approx 1,1 \text{ V}$$

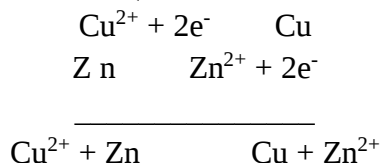
- Cette f.é.m. est positive.
- Lors du fonctionnement de la pile Zinc – cuivre, le courant circule, à l'extérieur de la pile du pôle positif (électrode de cuivre) vers le pôle négatif (électrode de zinc).
- En conséquence, les électrons, responsables du passage du courant dans le circuit extérieur (circuit électrique), se déplacent de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre.
- À l'électrode de zinc se produit une réaction qui cède des électrons, c'est une oxydation :
 $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^{-}$
- à l'électrode de cuivre se produit une réaction qui consomme des électrons, c'est une réduction :
 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^{-} = \text{Cu}_{(\text{s})}$
- l'anode qui est le siège d'une oxydation. La réaction chimique cède des électrons :
- L'électrode de Zinc est l'électrode positive :
- la cathode qui est le siège d'une réduction. La réaction chimique consomme des électrons :
 L'électrode de cuivre est l'électrode négative:
- à l'intérieur de la pile, le courant électrique est dû à une double migration des ions positifs et négatifs se déplaçant en sens inverse.
- Les cations se déplacent dans le sens du courant et les anions dans le sens inverse.
- Lorsque la pile fonctionne :
- La demi-pile $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ consomme des ions cuivre **II** : leur concentration diminue.
- La demi-pile $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ forme des ions zinc **II** : leur concentration augmente.
- L'électro neutralité de chaque solution est maintenue grâce à la circulation des ions dans le pont salin.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Application 1

La plus connue est la **pile Daniell** constituée des couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu .

D'après les potentiels respectifs de chaque couple rédox : $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34 \text{ V}$ et $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.76 \text{ V}$, il va y avoir oxydation du zinc (dissolution du zinc métallique) et dépôt de cuivre.



D'après les potentiels standards, le zinc va s'oxyder : la plaque de Zn sera donc l'anode. Le Cuivre va se réduire (dépôt de cuivre), la plaque de cuivre sera la cathode.

$[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$
 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$
 $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34 \text{ V}$
 $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.76 \text{ V}$

On obtient: $E = 1.1 \text{ V}$

Exemple 2 : La loi de Faraday

Faraday (1834) a établi une relation entre la quantité d'espèce chimique formée à l'électrode et la quantité de charge passée durant une électrolyse. $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$.

1 mole de Na : $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$

$\frac{1}{2}$ moles de Cu : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ → une mole d'électron.

$\frac{1}{3}$ moles d'Al : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

Φ (une mole) = $N \cdot e^- = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ électrons / mole} \times 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C / électrons} = 96485 \text{ C/mole} \sim 96500 \text{ C/mole}$

Application 2

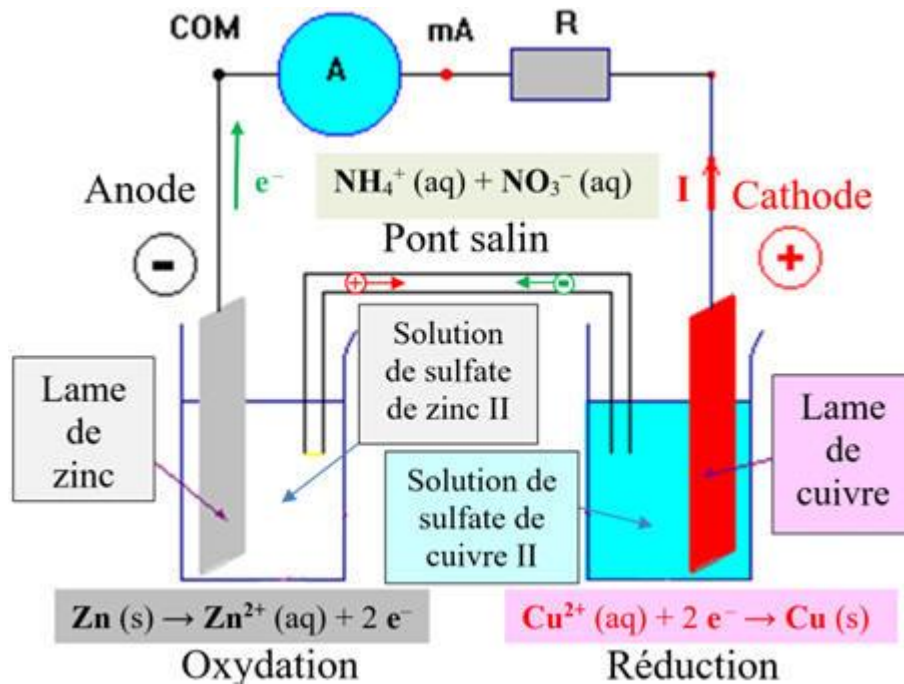
On considère la pile formée en associant les deux demi-piles mettant en jeu les couples Fe^{2+}/Fe et Cu^{2+}/Cu .

Chaque demi-pile contient $V = 100 \text{ mL}$ de concentration $C_i = 0,100 \text{ mol / L}$. à l'extérieur du circuit, les électrons circulent de l'électrode de fer vers l'électrode de cuivre.

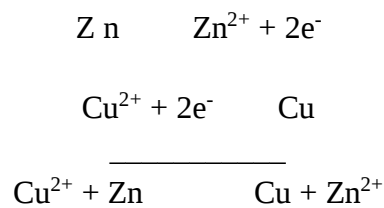
- Donner la représentation conventionnelle de la pile.
- Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes quand la pile débite ? Justifier.
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

On obtient



b)



Exemple 3 : La loi de Nernst

La loi de Nernst s'applique dans plusieurs cas. D'abord, elle est utilisée pour définir la force électromotrice d'une pile, en démontrant la différence de potentiel entre les deux électrodes. Ensuite, elle sert à démontrer la constante d'équilibre des réactions d'oxydoréduction

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^x}{a_{\text{Réd}}^y}$$

où :

- E est le potentiel d'électrode du couple Ox/Réd (en volt)
- E⁰ est le potentiel standard d'électrode du couple Ox/Réd
- R est la constante des gaz parfaits (R = 8,314 J . mol⁻¹. K⁻¹)
- T est température (°K)
- n est le nombre d'électrons transférés lors de la demi-réaction
- F est la constante de Faraday (= 96 500 C/mol)
- a_{ox} est l'activité de l'oxydant
- a_{réd} est l'activité du réducteur

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Application3

1/Définir clairement les couples, écrire les demi-équations électroniques, donner les expressions littérales puis calculer les potentiels E, à 25°C, pour les systèmes suivants:

1. Dihydrogène à la pression p = 1 bar et solution acide à pH = 3 2.

$$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c^2(H^+)}{p(H_2)}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln [c(H^+)]$$

$$E = 2.303 \frac{RT}{F} \log [c(H^+)]$$

$$E = -2.303 \frac{RT}{F} pH$$

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
 $T = \text{Temperature in K}$
 $c = \text{Concentration [mol/l]}$

$p(H_2) = \text{Saturated vapour pressure [bar]}$
 $p(H_2) = 1 \text{ bar // } 1.013 \text{ bar}$
 $E^{\circ} = 0.0 \text{ V}$

$pH = -\log[c(H^+)]$

59 mV @ 25°C

On obtient

$$E = -0.06pH = -0.06 \times 3 = -0.18V$$

II.3.Exercices d'applications

a)rappels

On caractérise le degré d'oxydation par un nombre appelé le nombre d'oxydation (n.o.)

$$n.o.(Fe^{3+})=3 \quad n.o.(Fe^{2+})=2 \quad n.o.(Fe) = 0$$

Définition du nombre d'oxydation

Nombre d'oxydation d'un atome neutre = 0 Nombre d'oxydation d'un ion monoatomique = sa charge

$$n.o.(Cl^-)=-1 \quad n.o.(S^{2-})=-2 \quad n.o.(Al^{3+})=3 \quad n.o.(Mg)=0$$

Cette définition est élargie aux ions composés et aux molécules:

Nombre d'oxydation d'une molécule (neutre)= 0 Nombre d'oxydation d'un ion polyatomique = sa charge

$$n.o.(Cl_2)=0 \quad n.o.(SO_4^{2-}) = -2 \quad n.o.(NH_4^+)=1 \quad n.o.(H_2O_2)=0$$

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Exercice n° 01

1/ Chlore : Trouver à trois n.o. différents :

n.o	Espèce
	ClO_4^-
	Cl_2O
	SO_2Cl_2

2 / Quelles sont des couples Ox/Red de l'élément chlore.

3 / Soufre : Trouver à trois n.o. différents :

n.o	Espèce
	SO_2Cl_2
	SO_3^{-2}
	SO_2

4 / Quelles sont des couples Ox/Red de l'élément Soufre

5 /Carbone : Trouver à trois n.o. différents

n.o	Espèce
	CO_2
	HCOOH
	HCHO
	CH_3OH

6 /Quelles sont des couples Ox/Red de l'élément Carbone

Exercice n° 02

On ajoute des morceaux d'aluminium métallique Al(s) au (di)brome pur $\text{Br}_2(l)$: Une réaction violente se produit: $\text{Al} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{AlBr}_{(s)}$

1 Equilibrer la réaction

2/ écrire les demi –reaction et la réaction globale Al/Al^{3+} , $\text{Br}^{2+}/\text{Br}^-$

3/compléter espace par : **réaction d'oxydo-réduction, systèmes partiels d'oxydo-réduction, réduite , gagne des électrons ,perd les électrons, oxydé, gagne des électrons, réduite**

Chaque atome d'aluminium métallique Al neutre de sa dernière couche pour se transformer en cation aluminium Al^{3+} . On dit qu'il est Chaque molécule de (di)brome Br_2 neutre pour compléter les dernière couches de ses deux atomes qui deviennent des anions bromure. On dit qu'elle est (1) et (2) sont appelés est donc l'équation qui décrit l'oxydation de l'aluminium simultanément à la réduction du (di)brome. C'est la Les ions Al^{3+} et Br^- s'attirent dans le rapport pour former le solide ionique bromure d'aluminium $\text{Al}^{3+}(\text{Br}^-)_3$

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques
Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

b) Vocabulaire

- Une espèce chimique qui perd des électrons est oxydée. (ici:)
- Une espèce chimique qui gagne des électrons est réduite. (ici:)
- Une espèce chimique qui cède des électrons est un réducteur. (ici:)
- Une espèce chimique qui capte des électrons est un oxydant. (ici:)
- Une espèce chimique qui donne des électrons à une autre espèce réduit cette espèce. (ici: , Br_2)
- Une espèce chimique qui prend des électrons d'une autre espèce oxyde cette espèce. (ici: Br_2 oxyde Al)