

# ÉLECTROCHIMIE NS

L'électrochimie est la branche de la chimie qui étudie l'interconversion entre l'énergie électrique et l'énergie chimique.

Un processus électrochimique est une réaction d'oxydoréduction où soit :

- l'énergie libérée par une réaction spontanée est convertie en électricité

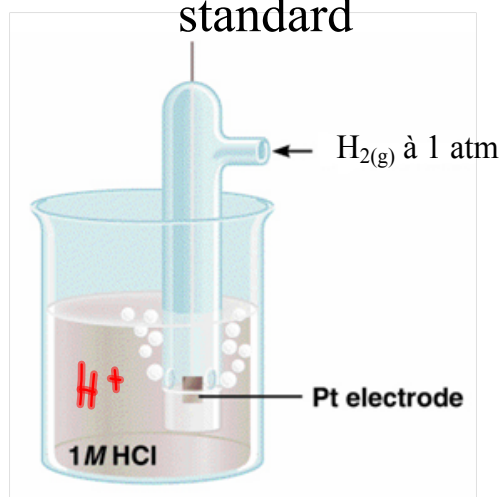
ou

- l'énergie électrique est utilisée pour déclencher une réaction non-spontanée

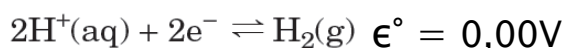
## Les potentiels standard d'électrode

	Énoncé d'évaluation	Obj. Spéc.
19.1.1	Décrire l'électrode standard à hydrogène.	2
19.1.2	Définir le terme potentiel standard d'électrode ( $E^\ominus$ ).	1
19.1.3	Calculer la force électromotrice d'une pile à partir des potentiels standards d'électrode.	2
19.1.4	À l'aide des valeurs des potentiels standard d'électrode, prédire si une réaction est spontanée.	3

### Électrode d'hydrogène standard



- on ne peut jamais avoir une demi-réaction qui se produit seule
- pour avoir une réduction, on doit avoir une oxydation, et vice versa
- on peut seulement mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes
- on a établi un standard arbitraire, l'électrode à hydrogène, qui a un potentiel de réduction avec une valeur d'exactly zéro



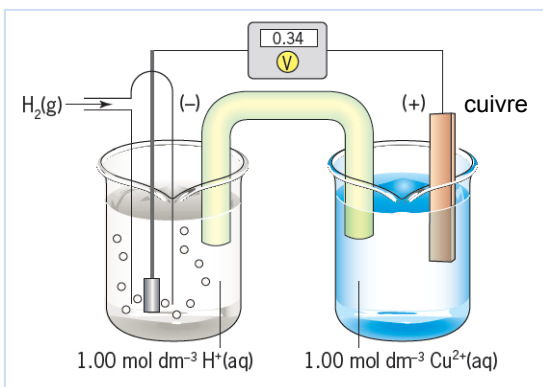
- N.B. l'électrode d'hydrogène utilise une tige de platine recouverte de poudre de platine comme électrode
- $1\text{M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

La double flèche montre que la réaction est réversible. La direction dans laquelle la réaction se passera dépendra de l'autre demi-cellule.  $\text{H}^+$  est un agent oxydant et  $\text{H}_2$  est un agent réducteur.  $\text{H}^+$  va oxyder n'importe lequel des agents réducteurs avec une valeur de  $\epsilon^\ominus$  négative.  $\text{H}_2$  va réduire n'importe lequel des agents oxydants avec une valeur de  $\epsilon^\ominus$  positive.

## Les potentiels standard d'électrode

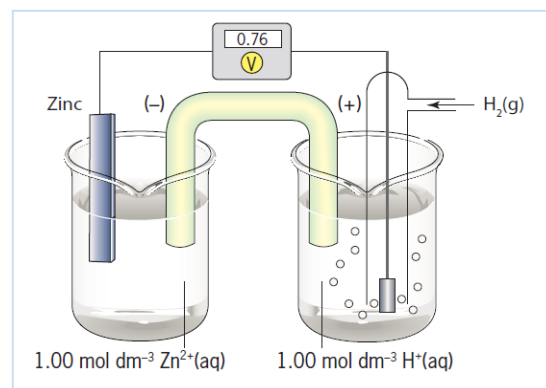
Potentiel standard\* d'électrode ( $\varepsilon^\circ$ )  
 voltage ou potentiel d'une demi-cellule lorsqu'elle est  
 connectée à la demi-cellule standard d'hydrogène  
 \*standard ( $\varepsilon^\circ$ ) : 298K, 1 mol dm<sup>-3</sup> et 1 atm.

potentiel standard du cuivre



H<sub>2</sub> est oxydé et son électrode (l'anode) est connectée à la borne négative du voltmètre. Le Cu<sup>2+</sup> est réduit et son électrode (cathode) est connectée à la borne positive.  
 $\varepsilon^\circ_{\text{Cu}} = +0,34$  car plus positif que H<sub>2</sub>

potentiel standard du zinc



Zn est oxydé et son électrode (l'anode) est connectée à la borne négative du voltmètre. H<sup>+</sup> est réduit et son électrode (cathode) est connectée à la borne positive.  
 $\varepsilon^\circ_{\text{Zn}} = -0,76$  car plus négatif que H<sub>2</sub>

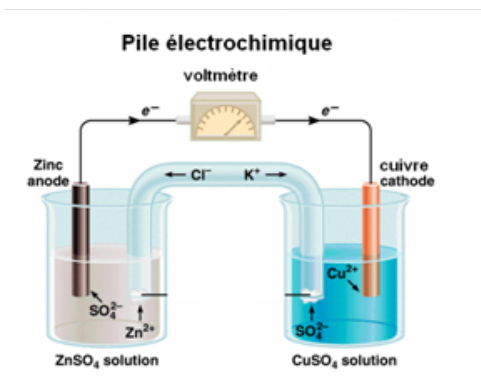
## force électromotrice(fém) d'une pile (ou différence de potentiel)

On peut calculer le potentiel standard d'une pile à partir d'un tableau de potentiel standard d'électrode (demi-pile)

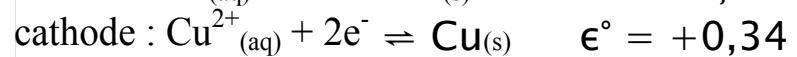
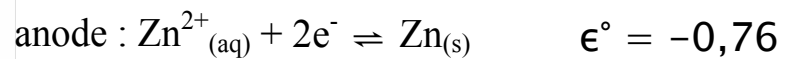
(tableau 14 du recueil de données  
ou p. 516 et annexe E)

$$\epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = \epsilon^{\circ}_{\text{cathode}} - \epsilon^{\circ}_{\text{anode}}$$

$$\epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = \epsilon^{\circ}_{\text{réduit}} - \epsilon^{\circ}_{\text{oxydé}} \quad \text{ou}$$



### Pour la pile Daniell



$$\epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = \epsilon^{\circ}_{\text{cathode}} - \epsilon^{\circ}_{\text{anode}}$$

$$\epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = 0,34 - (-0,76)$$

$$\epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = 1,10$$

NB une fém négative indique qu'on a  
inversé l'anode et la cathode

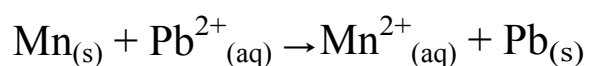
## Les potentiels standard d'électrode

Calcul du potentiel standard d'une pile à partir de l'équation d'oxydoréduction ou des demi-cellules

- 1° Écrire les demi-réactions d'oxydation et de réduction
- 2° Trouver la valeur de  $\varepsilon^\circ$  pour chaque demi-réaction
- 3° Calculer  $\varepsilon^\circ$  selon la méthode anode-cathode ou réduit-oxydé

Exemple<sub>1</sub>:

Calculer le potentiel standard de cette pile.



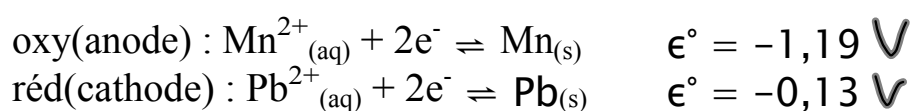
Exemple<sub>2</sub>:

Écris l'équation ionique et calcule le potentiel de la pile voltaïque créée par les demi-cellules  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  et  $\text{I}^-/\text{I}_2$ .



## Exemple<sub>1</sub>:

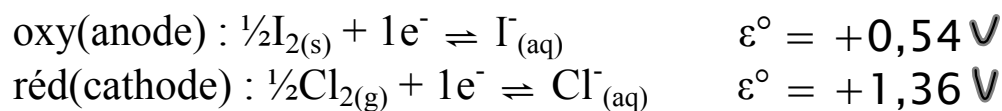
1° et 2° Mn(s) perd 2 électrons, il est donc l'oxydé et le Pb<sup>2+</sup> gagne 2 électrons et est donc le réduit. À l'aide du tableau des potentiels standard d'électrode,



$$\begin{array}{l} 3^\circ \quad \epsilon^\circ_{\text{pile}} = \overset{\text{réd}}{\epsilon^\circ_{\text{cathode}}} - \overset{\text{oxy}}{\epsilon^\circ_{\text{anode}}} \\ \epsilon^\circ_{\text{pile}} = -0,13 - (-1,19) \\ \epsilon^\circ_{\text{pile}} = 1,06 \text{ V} \end{array}$$

## Exemple<sub>2</sub>:

1° et 2° Parce que la substance chimique la plus haute dans la colonne de droite est celle oxydée ( $I^-$ ), la plus basse dans la colonne de gauche est celle réduite ( $Cl_2$ ) et à l'aide du tableau des potentiels standard d'électrode :



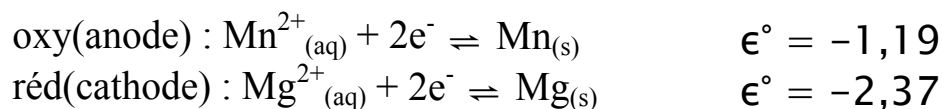
$$\begin{array}{l} 3^\circ \quad \varepsilon^\circ_{\text{pile}} = \varepsilon^\circ_{\text{cathode}} - \varepsilon^\circ_{\text{anode}} \\ \varepsilon^\circ_{\text{pile}} = 1,36 - 0,54 \\ \varepsilon^\circ_{\text{pile}} = 0,82 \text{ V} \end{array}$$



## Spontanéité des réactions d'oxydoréduction

Ex<sub>1</sub> Calcule le potentiel standard de la pile si la réaction avait cette équation :  $\text{Mn}_{(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + \text{Mg}_{(s)}$

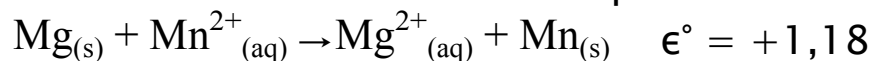
1° et 2°  $\text{Mn}_{(s)}$  perd 2 électrons, il serait donc l'oxydé et le  $\text{Mg}^{2+}$  gagne 2 électrons et serait donc le réduit. À l'aide du tableau des potentiels standard d'électrode,



$$\begin{array}{l} 3^{\circ} \quad \epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = \epsilon^{\circ}_{\text{cathode}} - \epsilon^{\circ}_{\text{anode}} \\ \epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = -2,37 - (-1,19) \\ \epsilon^{\circ}_{\text{pile}} = -1,18 \quad ?? \end{array}$$

Donc, réaction non-spontanée.

NB : la réaction inverse est spontanée :





## Spontanéité des réactions d'oxydoréduction

Si  $\varepsilon^\circ$  est  $> 0$ , la réaction est spontanée.

Si  $\varepsilon^\circ$  est  $< 0$ , la réaction n'est pas spontanée.

\*Avec le tableau des potentiels standards d'électrode, si la substance oxydée est plus haute que celle réduite, la réaction est spontanée!

Pour plus de renseignements : voir Chimie 12 p. 534

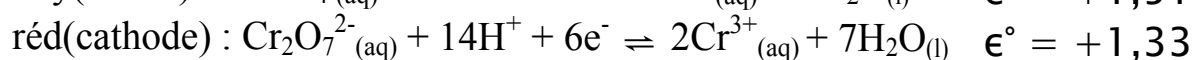
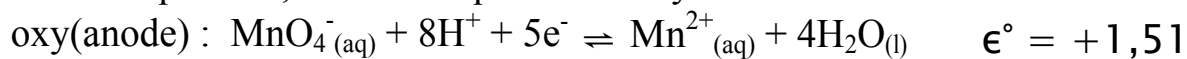
Exemple: Est-ce que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (en solution acide) oxydera  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{MnO}_4^-$  dans les conditions standards.



## La spontanéité des réactions d'oxydoréduction

- Exemple: Est-ce que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (en solution acide) oxydera  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{MnO}_4^-$  dans les conditions standards.

Selon la question, les demi-équations d'oxydoréduction sont :



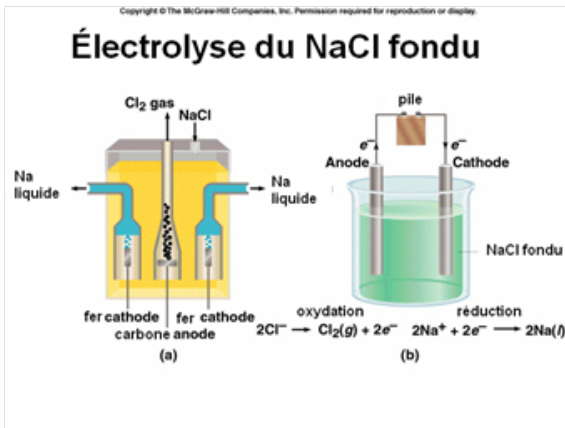
$$3^\circ \quad \epsilon^\circ_{\text{pile}} = \epsilon^\circ_{\text{cathode}} - \epsilon^\circ_{\text{anode}}$$

$$\epsilon^\circ_{\text{pile}} = 1,33 - 1,51$$

$$\epsilon^\circ_{\text{pile}} = -0,18$$

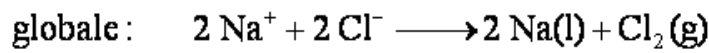
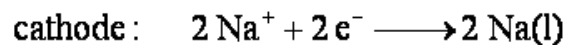
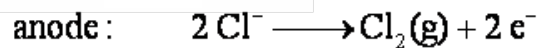
$\epsilon^\circ_{\text{cell}} < 0$ , donc la réaction n'est pas spontanée  
et le  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  n'oxydera pas le  $\text{Mn}^{2+}$

## L'électrolyse



- l'électrolyse est un processus dans lequel on utilise l'énergie électrique pour provoquer une réaction chimique non-spontanée

- dans une cellule de Downs, on fait l'électrolyse du NaCl fondu (NaCl demeure un composé ionique lorsqu'il devient un liquide)



### Sommaire de l'électrolyse

électrode négative (source d'e <sup>-</sup> )	électrode positive
• attire les ions positifs	• attire les ions négatifs
• il y a un gain d'électrons(réduction) <i>cathode</i>	• il y a une perte d'électrons(oxydation) <i>anode</i>
• arrive habituellement à un oxydant	• arrive habituellement à un réducteur
• il y a réaction si l'ion positif est un oxydant (à gauche du tableau)	• il y a réaction si l'ion négatif est un réducteur (à droite du tableau)

## Électrolyse des solutions aqueuses

	Énoncé d'évaluation	Obj. Spéc.
19.2.1	Prédire et expliquer la nature des produits formés au cours de l'électrolyse de solutions aqueuses.	3
19.2.2	Déterminer les quantités relatives de produits formés au cours de l'électrolyse.	3
19.2.3	Décrire l'utilisation de l'électrolyse dans la galvanoplastie.	2

Lors de l'électrolyse d'un sel fondu, les produits sont facile à prédire, l'ion positif va se faire réduire à l'électrode négative(cathode) et l'ion négatif va se faire oxyder à l'électrode positive(anode), mais lors de l'électrolyse d'un sel en solution aqueuse, les produits formés à chaque électrode peuvent provenir des ions du sel ou de l'eau.

- Le facteur principal influençant la nature des produits formés par l'électrolyse de solutions aqueuses est la position du couple redox dans le tableau. Ensuite les facteurs suivants peuvent influencer les produits:
  - nature de l'électrode (galvanoplastie)
  - concentration de la solution

Pour déterminer les produits, il faut :

1° Faire 2 colonnes (électrode positive et électrode négative) et inscrire dans chaque colonne les espèces chimiques qui seront attirées par cet électrode. N'oublie pas l'eau à chaque électrode.

2° Trouve et place en ordre croissant du potentiel standard des demi-réaction de chacune des espèces trouvées en 1°.

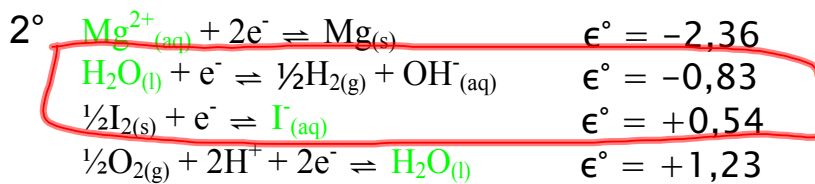
3° le meilleur réducteur de l'électrode positive (plus petite valeur de  $\varepsilon^\circ$ ) est responsable du produit à cette électrode.

4° le meilleur oxydant de l'électrode négative (plus grande valeur de  $\varepsilon^\circ$ ) est responsable du produit à cette électrode.

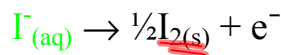
Ex.1 : Détermine les produits formés à chaque électrode de carbone lors de l'électrolyse d'une solution d'iodure de magnésium à  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .  
 Dessine un schéma bien étiqueté de la pile électrolytique utilisée en prenant soin de préciser :

- la polarité des électrodes
- l'anode et la cathode
- l'oxydant et le réducteur (ou l'oxydé et le réduit)
- les demi-réactions d'oxydation et de réduction
- l'équation globale de la réaction

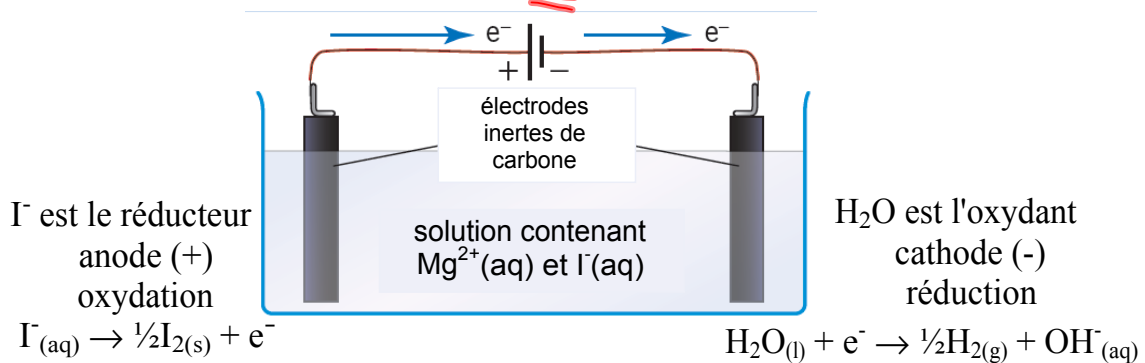
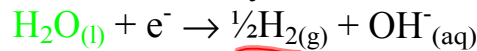
1° électrode + électrode -  
 $\text{I}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$



3°  $\text{I}^-$  est le meilleur réducteur de l'électrode +



4°  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  est le meilleur oxydant à l'électrode -



Pour que la réaction se passe il faudrait fournir un courant

supérieur à 1,37V ( $\epsilon^\circ = 0,54 - (-0,83) = 1,37$ ) et

l'équation globale est :  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{I}^-_{(aq)} \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_{2(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

Ex.2 : a) Détermine les produits formés à chaque électrode de carbone lors de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre(II) et de bromure de zinc à 1 mol dm<sup>-3</sup> chacune.

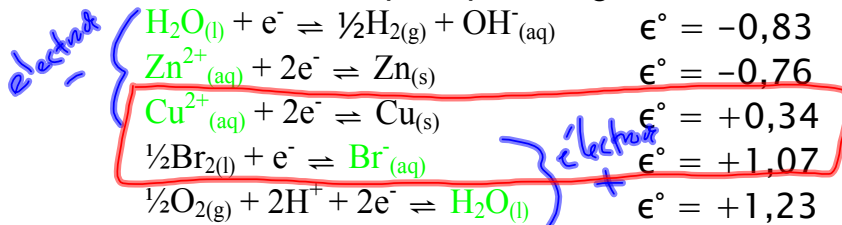
Dessine un schéma bien étiqueté de la pile électrolytique utilisée en prenant soin de préciser :

- la polarité des électrodes
- l'anode et la cathode
- l'oxydant et le réducteur (ou l'oxydé et le réduit)
- les demi-réactions d'oxydation et de réduction
- l'équation globale de la réaction

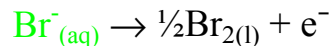
b) Que se passera-t-il avec les produits formés après une certaine période de temps?

1° électrode +  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$                       électrode -  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$

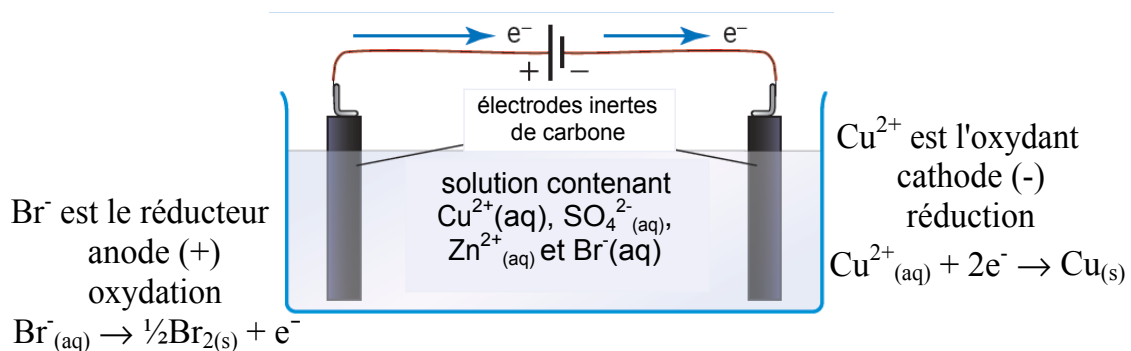
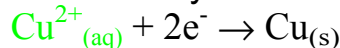
2° NB :  $\text{SO}_4^{2-}$  ne peut pas réagir à l'électrode + (oxydant)



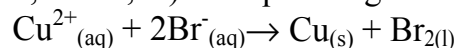
3°  $\text{Br}^-$  est le meilleur réducteur de l'électrode +



4°  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  est le meilleur oxydant à l'électrode -



Pour que la réaction se passe il faudrait fournir un courant supérieur à 0,73V ( $\epsilon^\circ = 1,07 - 0,34 = 0,73$ ) et l'équation globale est :



b) Après un certain temps, il n'y aura plus d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  pour la réduction à la cathode. À ce moment-là, c'est le 2° meilleur oxydant qui se fera réduire et ainsi, le zinc sera produit à la cathode suivi de  $\text{H}_2$ .

La même chose se produira à l'anode, lorsqu'il n'y aura plus d'ions  $\text{Br}^-$  à oxyder, c'est l'eau qui sera oxydé et le produit de l'anode sera  $\text{O}_2$ .

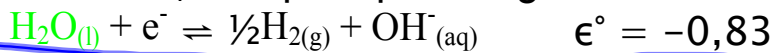
## Nature de l'électrode

On prend habituellement des électrodes inertes, c'est-à-dire qu'elles ne se réduiront pas ou ne s'oxyderont pas. Cependant, si on utilise le cuivre, dans une solution de sulfate de cuivre, il s'oxydera et le  $\text{Cu}^{2+}$  se fera réduire sur la cathode  $\rightarrow$  galvanoplastie (galvanisation : procédé par lequel on recouvre un métal d'une mince couche d'un même métal ou d'un autre métal)

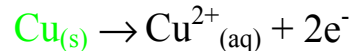
Ex.3 : Détermine les produits formés à chaque électrode lors de l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel à  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  effectuée à l'aide de 2 électrodes de cuivre.

1° électrode +  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{H}_2\text{O}$                       électrode -  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$

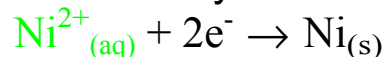
2° NB :  $\text{SO}_4^{2-}$  ne peut pas réagir à l'électrode + (oxydant)



3°  $\text{Cu}_{(s)}$  est le meilleur réducteur de l'électrode +



4°  $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$  est le meilleur oxydant à l'électrode -



Les produits seront donc :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  à l'électrode positive (anode) et du  $\text{Ni}_{(s)}$  à l'électrode négative (cathode) sous forme d'une fine couche de zinc sur l'électrode de cuivre.

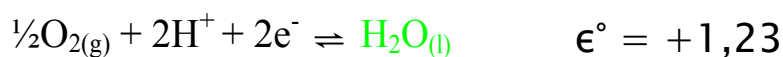
## Concentration de la solution

Ex.4 Si on effectue l'électrolyse de NaCl(aq) à 1 mol/L, quels seront les produits?

Les demi-réactions possible sont  
à la cathode(-)



et à l'anode



À la cathode, clairement  $\text{H}_{2(\text{g})}$  sera produit et en théorie  $\text{O}_{2(\text{g})}$  sera produit à l'anode. En réalité, il y a aussi du  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  de formé à l'anode dans les conditions standards. Ainsi, si la solution de NaCl est concentrée, le  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  sera produit à l'anode et si la concentration est diluée, c'est  $\text{O}_{2(\text{g})}$  qui y sera produit.

\* L'électrolyse de solutions saturées de NaCl(appelée saumure) est un processus important en industrie. En effet, on produit ainsi  $\text{H}_{2(\text{g})}$  et  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  à l'aide de l'eau salée et un courant électrique et la solution résultante est du  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ .



## L'électrolyse et la galvanoplastie

galvanoplastie : Ensemble des procédés permettant de déposer, par électrolyse, une couche d'un métal sur un support métallique ou non.

synonymes de galvanoplastie : électroplacage ou placage

### Composition de la pile électrolytique pour la galvanoplastie

- l'électrolyte doit contenir les ions du métal avec lequel on plaque.
- la cathode est l'objet qui sera plaqué
- l'anode est souvent fait du métal à plaquer aussi pour 2 raisons possibles
  1. pour s'assurer de garder des ions dans l'électrolyte
  2. si le but c'est la purification, anode et cathode sont faits du même métal, l'impur à l'anode

### Raisons pour la galvanoplastie

- purification (ex. : cuivre)
- but décoratif (ex. : coutellerie plaquée argent)
- protection contre la corrosion, rouille (ex. : acier inoxydable)

### Les aspects quantitatifs de l'électrolyse

- Faraday a observé que la masse d'un produit formé à une électrode est directement proportionnelle à la quantité d'électricité transférée à l'électrode
- la charge (en coulombs, C) = courant (en ampères, A) × durée (en secondes, s):
- La charge d'une mole d'électrons est 1 F (un faraday)  
 $1F = 96\,500 \text{ C/mol}$

Pour plus de renseignements : voir Chimie 12 p. 538 à 541

## Facteurs influençant la quantité relative de produit formé au cours de l'électrolyse

1. La quantité d'électrons transférés.

a) le courant (mesuré en ampères, A)

Si le courant est 2 fois plus puissant pendant 10 minutes de l'électrolyse 1 produisant du Na que pendant 10 minutes de l'électrolyse 2 produisant le même Na, il y aura 2 fois plus de Na formé en 1 qu'en 2.

b) la durée de l'électrolyse

Si l'électrolyse 1 (à 3 ampères produisant du Na) dure 2 fois plus longtemps que l'électrolyse 2 (à 3 ampères produisant du Na), il y aura 2 fois plus de Na formé en 1 qu'en 2.

2. La charge de l'ion

Comparons la formation de sodium à celle de calcium par électrolyse.

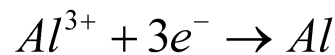


Donc, pour une même quantité d'électrons obtenus (courant et temps), il se formera 2 fois plus de sodium que de calcium.

## Les aspects quantitatifs de l'électrolyse

- 1° courant  $\times$  durée = quantité d'électricité (en C)
- 2° trouve la quantité d'électrons (1 mol = 96 500 C)
- 3° trouve la quantité du produit (rapports stoechiométriques)
- 4° trouve la masse du produit (masse molaire)

Ex<sub>1</sub>. calcule la masse de Al produite par l'électrolyse du chlorure d'aluminium, si un courant de 500,0 mA passe pendant 1,50h.



$$m Al = 0,5000 A \times 1,50 h \times \frac{3600 s}{1 h} \times \frac{1 mol e^{-}}{96500 C} \times \frac{1 mol Al}{3 mol e^{-}} \times \frac{26,98 g Al}{1 mol Al}$$

$$m Al = 0,25162694... \rightarrow 0,252 g$$

Ex. b) Si on décide de changer le courant à 1 ampère pendant 3h, quelle sera alors la masse d'aluminium produite?

courant:  $\frac{1 A}{0,5} = 2$     temps:  $\frac{3h}{1,5} = 2$

Masse  $\times 2 \times 2 \Rightarrow 0,252 g \times 4 = 1,008 g Al$

- Exemple<sub>2</sub>: Un courant de 0,452 A passe durant 1,50 heure dans une cellule électrolytique de  $\text{CaCl}_2$  fondu. Calcule la quantité de calcium produite. (en grammes)

$$\begin{array}{l}
 \text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}_{(s)} \\
 \frac{0,452 \text{ A} \times 1,50 \text{ h} \times 3600 \text{ s/h}}{96500 \text{ C/mol}} = 0,02529 \dots \text{ mol} \\
 0,02529 \dots \text{ mol} \times \frac{1 \text{ Ca}}{2 e^-} \times 40,08 \text{ g/mol} = \boxed{0,507 \text{ g}}
 \end{array}$$

## Devoir

Chimie 12 : p. 534-535 n<sup>os</sup> 17,18 et 20 *Santaneite*  
p. 531 n<sup>os</sup> 13 à 16 *Prévisim des produits  
électrolyse*  
p. 541 n<sup>os</sup> 21 à 24  
*↳*  
*Quantitatif  
d'électrolyse*

potentiel d'électrode standard.pdf