

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

Universitaire de Relizane

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

Electrochimie

Filière « Chimie »

Licence «Chimie Fondamentale»

Chapitre 1 Conduction de Courant

Définition de l'électrochimie

Le mot électrochimie est issu des termes électricité et chimie. Ce mot est utilisé non seulement pour désigner une science mais également pour désigner un secteur d'industrie. Dans les dictionnaires usuels, l'électrochimie est définie comme une science qui décrit les relations mutuelles entre la chimie et l'électricité, ou qui décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. Les applications sont vaste :

- piles électrochimiques.
- stockage d'énergie (batteries et accumulateurs),
- électrolyse (production d'hydrogène et l'oxygène. Chlore, la soude.....)
- dépôts sélectifs de métaux.....).

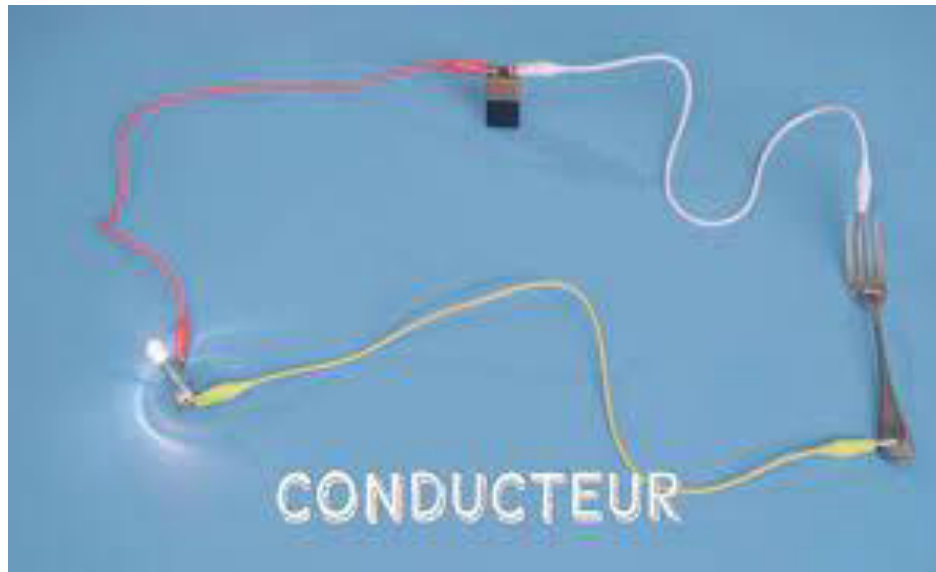
Conducteurs électriques et conducteurs électrolytiques.

Conducteur électrique

C'est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. On distingue deux types des conducteurs :

conducteurs électronique lorsque les particules chargées sont des électrons

conducteurs ionique lorsque les particules sont des ions.



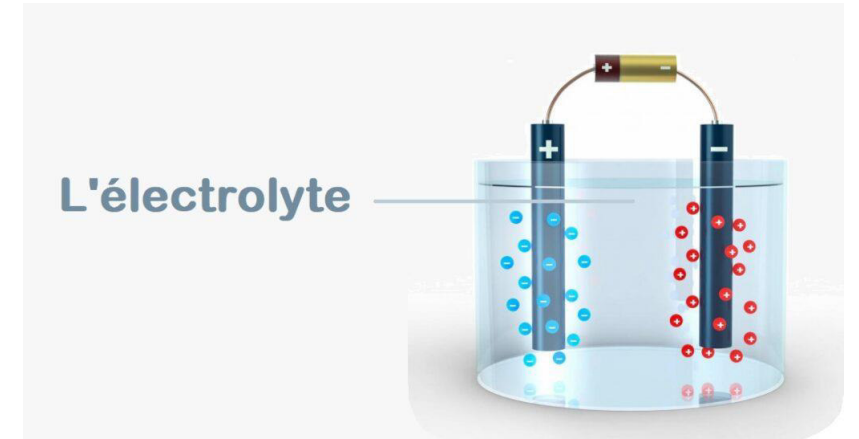
Conductivité électrique

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique

Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les **métaux** (comme le cuivre, l'aluminium, etc.) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres ».



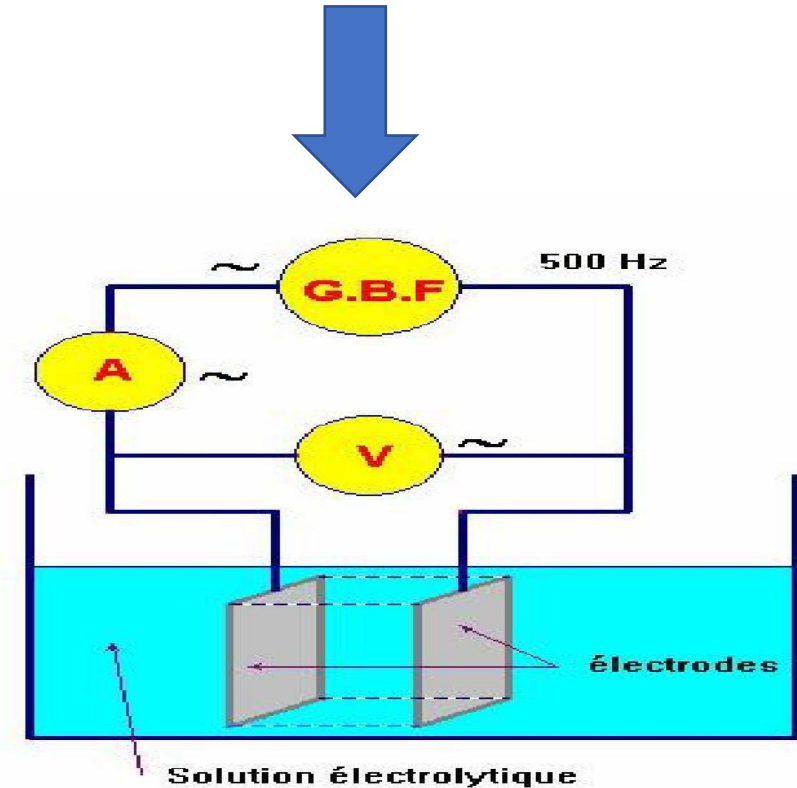
Dans le cas des solutions **électrolytes** le passage du courant est assuré par les ions. La conductivité de ces solutions dépend de la nature des ions présents et de leurs concentrations.



Elle peut être mesurée à l'aide d'un **conductimètre** . Cet appareil est essentiellement constitué d'une cellule de mesure formée d'un corps rigide sur lequel sont fixées deux plaques parallèles de surface S , distantes de L .

$$\sigma = k G \quad \left\{ \begin{array}{l} G \text{ est la conductance, } (S) \text{ ou } (\Omega^{-1}). \\ k \text{ est la constante de cellule d'unité } (m^{-1}) \\ \sigma \text{ est la conductivité d'unité } (S \, m^{-1}) \end{array} \right.$$
$$k = \frac{L}{S} \quad \left\{ \begin{array}{l} L \text{ est la distance entre les plaques } (m) \\ S \text{ est la surface des plaques } (m^2) \end{array} \right.$$

Lorsque la conductivité σ tend vers l'infini, c'est-à-dire que ce matériau n'oppose aucune résistance (ou presque) au passage du courant alors le conducteur parfait.



La résistance

La résistance est l'aptitude d'un matériau conducteur à ralentir le passage du courant électrique. Elle dépend de sa forme géométrique. La résistance d'un conducteur filiforme est définie par la loi d'Ohm

$$U = R I$$

$$R = \frac{U}{I}$$

R : La résistance du matériau Ohm (Ω)

U : Différence de potentiel entre les bornes du matériau Volt (V)

I : Intensité du courant électrique Ampère (A)

L'inverse de la résistance est la conductance (symbole G) elle s'exprime en Siemens (S) ou bien (Ω^{-1}).

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

La résistivité est l'inverse de la conductivité

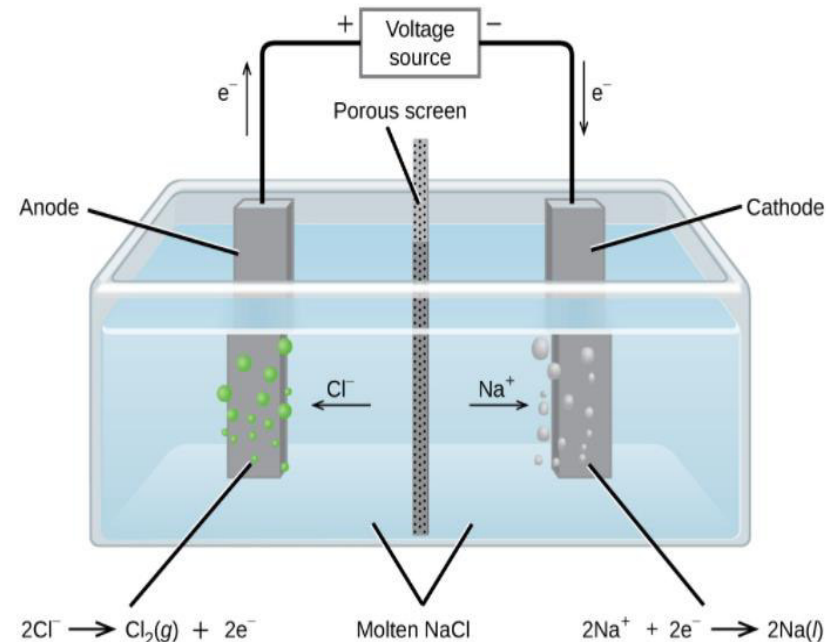
$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

Métal	$\sigma \cdot 10^6$ (S/m)	$\rho \cdot 10^{-8}$ ($\Omega \cdot m$)
Argent	62,1	1,6
Cuivre	58,7	1,7
Or	44,2	2,3
Aluminium	36,9	2,7
Molybdène	18,7	5,34
Zinc	16,6	6,0
Lithium	10,8	9,3
Laiton	15,9	6,3
Nickel	14,3	7,0

Electrolyse

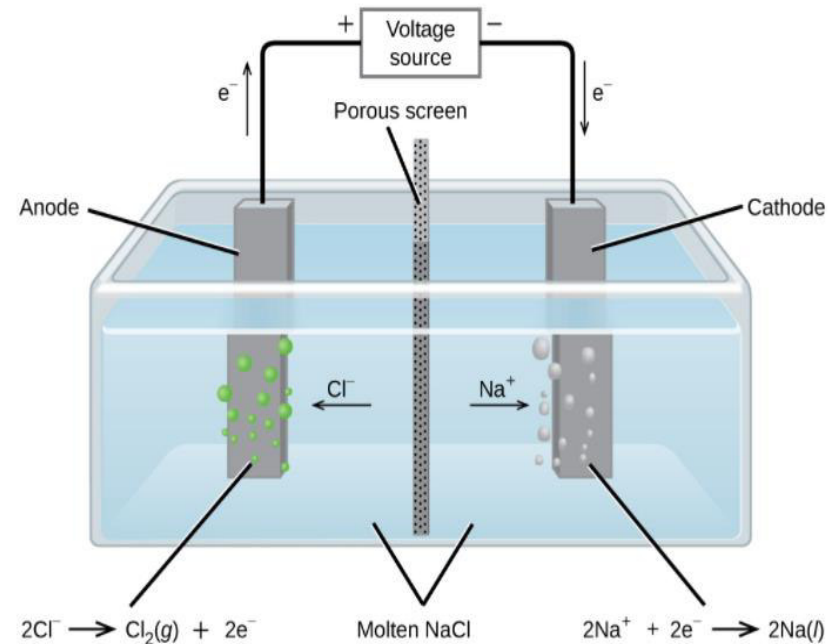
L'électrolyse est un processus d'échange au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. La réaction a lieu dans une solution d'eau salée: l'électrolyte. Les ions doivent pouvoir circuler librement dans l'eau pour passer d'une électrode à l'autre. Les deux électrodes sont reliées par l'électrolyte et par un générateur de courant électrique.

Si l'on applique un courant électrique entre les deux électrode, les ions positifs (**cations**) migrent jusqu'à la cathode pendant que les ions négatifs (**Anions**) se déplacent en direction de l'anode.



- Les cations sont capables, en raison de leur valence, de capter des électrons. Lors du contact entre les cations et la cathode ces derniers redeviennent un élément stable en perdant des électrons.
- Les anions réagissent de manière opposée: en cas de contact avec l'anode ils vont céder leur électrons pour devenir un élément stable. Au niveau de l'électrode les cations sont réduits et les anions oxydés. Selon la nature des ions.

le produit formé peut se dégager ou se déposer sur l'électrode.



L'électrolyse peut être utilisée pour séparer une substance en ses composants/éléments d'origine et c'est grâce à ce processus qu'un certain nombre d'éléments ont été découverts et sont toujours produits dans l'industrie d'aujourd'hui. Dans l'électrolyse, un courant électrique est envoyé à travers un électrolyte et en solution afin de stimuler le flux d'ions nécessaires pour exécuter une réaction autrement non spontanée. Les processus impliquant l'électrolyse comprennent : l'électro-raffinage, l'électro-synthèse et le processus chloro-alcali.

- La quantité de courant circuler dans une cellule électrolytique est liée au nombre de moles d'électrons qui peut être lié aux réactifs et aux produits en utilisant la stœchiométrie. La charge totale (Q , en coulombs) est donnée par :

$$Q = I \times t = n \times F$$

t est le temps en secondes, n le nombre de moles d'électrons et F est la constante de Faraday (96485,33 C mol⁻¹).

Electrolyte

Un électrolyte est une substance qui se dissocie dans l'eau en particules chargées positifs (cations) aux négatifs (anions). Simplement, un électrolyte est une substance qui peut conduire un courant électrique lorsqu'elle est fondue ou dissoute dans l'eau. Les électrolytes généralement sont des solutions d'[acides](#), [bases](#) ou de [sels](#). Dans le corps humain, Les électrolytes sont essentiels au bon fonctionnement de système nerveux, les muscles et à l'équilibre avec environnement interne. En distingue deux types d'électrolyte forts et faible.

- **Un électrolyte fort** est une solution dans laquelle une grande partie du soluté dissous existe sous forme d'ions. Les composés ioniques, et certains composés polaires, sont complètement décomposés en ions et conduisent donc très bien un courant, ce qui en fait des électrolytes puissants. Les électrolytes forts se répartissent en trois catégories : les acides forts, les bases fortes et les sels. (Les sels sont parfois aussi appelés composés ioniques, mais les bases vraiment fortes sont également des composés ioniques.)
- **Les électrolytes faibles** est une solution dans laquelle seule une petite fraction du soluté dissous existe sous forme d'ions. L'équation montrant l'ionisation d'un électrolyte faible utilise une double flèche indiquant un équilibre entre les réactifs et les produits. Les électrolytes faibles comprennent les acides faibles et les bases faibles.

Électrolytes forts	Électrolytes faibles
<u>Acides forts</u> : HCl, HBr, HI, HNO ₃ , HClO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄	<u>Acides faibles</u> : HF, HC ₂ H ₃ O ₂ (acide acétique), H ₂ CO ₃ (acid carbonique), H ₃ PO ₄
<u>Bases forts</u> : NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	<u>Bases faibles</u> : NH ₃ C ₅ H ₅ N
<u>Sels</u> : NaCl, KBr, MgCl ₂	

Activité des électrolytes.

Lorsque on mesure la concentration d'une espèce ionique, on considère qu'il est une solution diluée, donc elle pas t d'interactions énergétiques que de la part des molécules de solvant qui l'entourent. Mais dans les conditions réelles il existe des interactions électrostatiques entre les ions. Le coefficient d'écart à l'idéalité est appelé le coefficient d'activité (γ_i). L'activité d'une solution ionique est reliée à la concentration par la relation

$$a_i = \gamma_i \times C_i \quad \left\{ \begin{array}{l} a_i \text{ est l'activité,} \\ \gamma_i \text{ est le coefficient d'activité} \\ C_i \text{ est la concentration} \end{array} \right.$$

- Pour des solutions diluées avec de concentration comprise entre $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$, le coefficient d'activité est donné par Equation de Debye Huckel :

$$\log \gamma_i = -A Z_i^2 I$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

A est un constante dépend de la température ($0,5 \text{ mole}^{-1/2} \cdot I^{1/2}$)

Z_i est la charge de l'ion

I est la force ionique

C_i est la concentration

Pour des solutions concentrations avec $C > 10^{-2}$, le coefficient d'activité est donné par la relation :

$$\log \gamma_i = \frac{-A Z_i^2 I^2}{1 + B a I^2}$$

B est une Constante $B = 0,33.108 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1/2} \cdot I^{1/2}$,
a est la distance minimale d'approche de l'ion considéré
ou rayon ionique 3.10^{-8} cm (3Å)
La force ionique $I \sim 0,1 \text{ M}$ à $0,2 \text{ M}$

Chapitre 2 : Conductibilité des ions

1. Vitesse des ions.

La vitesse des réaction électrochimique est la vitesse des réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent à l'interface entre une électrode (conducteur électronique) et un électrolyte. Pour déterminer la vitesse des ions au des électrons (charge ponctuelle) il faut étudie le mouvement de cette charge dans la solution électrolyte.

Les charge ponctuelle (ions au des électrons) assimilé comme une sphère de rayonne (r) et de charge (q), se déplaçant avec une vitesse (v) entre les deux électrodes comme indiqué dans le figuier, la charge subit à l'effet de trois forces :

La force de gravité

La force électrique

La force de frottement

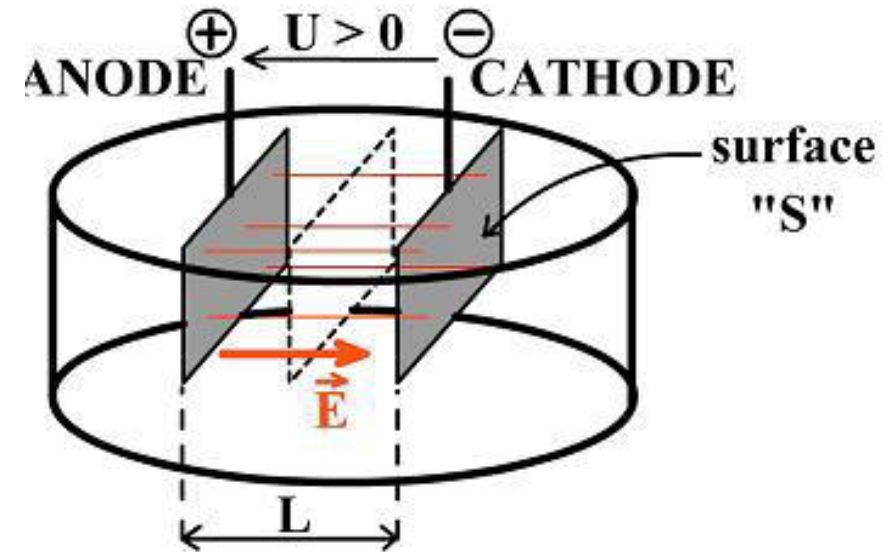
- La force de gravité est dirigée vers le centre de la terre
- La force électrique de même sens de champ électrique si la charge est positive et de sens opposé de champ électrique si la charge est négative.

$$\vec{F}_e = q \vec{E}$$

- Le champ électrique dirigée de l'anode vers la cathode (pole positive vers le pôle négative).
- La force de frottement (force de stocks) de sens contraire de mouvement.

$$F_{frt} = 6\pi \eta r v_{lim}$$

$$\vec{P} = m \vec{g}$$



Est comme la masse des ions est négligeable devant la force électrique, alors les ions est soumis à deux forces de sens opposées F_e et F_{frt} :

$$F_e = F_{frt}$$

$$q E = 6\pi \eta r v_{lim}$$

$$v_{lim} = \frac{q E}{6\pi \eta r}$$

La mobilité des ions u_{ion} d'unité ($m^2 v^{-1} s^{-1}$) comme la vitesse par rapport au champ électrique est donné par la formule :

$$u_{ion} = \frac{v_{lim}}{E} = \frac{q}{6\pi \eta r}$$

Dans une solution électrolyte on trouve des cation et des anions, alors ont défini la vitesse pour chaque des deux espèces :

$$u_{cat} = + u_{cat} E$$

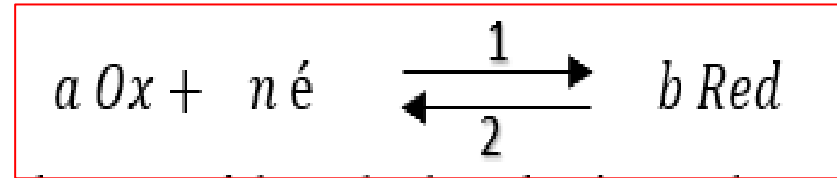
$$u_{ani} = - u_{ani} E$$

La mobilité (u) dépende de:

- la concentration des anions et cations,
- la taille et la viscosité du solvant.

Cations	u (cm ² s ⁻¹ V ⁻¹)	Anions	μ (cm ² s ⁻¹ V ⁻¹)
H ⁺	33	OH ⁻	18
Li ⁺	3.5	Cl ⁻	6.8
Na ⁺	4.6	Br ⁻	6.6
K ⁺	6.7	NO ₃ ⁻	6.5
Fe ⁺	4.6	MnO ₄ ⁻	5.6

Dans la réaction électrochimique globale, on trouve deux demi-réactions (oxydation et réduction)



$$\left\{ \begin{array}{l} v = v_c - \frac{1}{a} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} \\ v = v_a - \frac{1}{b} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{a} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} v_c = \frac{1}{n} \frac{dn_{\text{é}}}{dt} \\ v_a = \frac{1}{n} \frac{dn_{\text{é}}}{dt} \end{array} \right.$$

Et comme

$$Q = I t = n F$$

Dance :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_c = -\frac{dQ}{nFdt} = -\frac{I}{nF} \\ v_a = \frac{dQ}{nFdt} = \frac{I}{nF} \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} v_c = -\frac{I}{nF} \\ v_a = \frac{I}{nF} \end{array} \right.$$

2. Densité de courant qui traverse l'électrolyseur.

L'électrolyse est une opération chimique pour but de décomposer différentes matières. Par exemple, lorsqu'on plonge une anode et une cathode reliée avec un générateur électrique dans un bain contenant une solution électrolyte, alors le passage de courant dans le bain permet de déclencher des réactions chimiques (oxydo-réduction) conduites à la décomposition des espèces chimiques.

L'intensité électrique (I) est proportionnelle à la surface de l'électrode, il est donc préférable de raisonner en termes de la densité de courant (j) d'unité A/m^2 .

$$\left\{ \begin{array}{l} j_c = \frac{I}{A_c} \\ j_a = \frac{I}{A_a} \end{array} \right.$$



$$\begin{array}{l} v_c = -\frac{j_a}{nF} \\ v_a = \frac{j_c}{nF} \end{array}$$



$$\begin{array}{l} J = J_a + J_c \\ J = nF(v_a - v_c) \end{array}$$

A l'équilibre : $v_a = v_c$

3. Conductivité et conductivité équivalente.

3.1. Conductivité molaire

Le transport du courant électrique dans la solution électrolytique est assuré par un intermédiaire qui les ions (cations et anions), la conductivité dépendra essentiellement de la concentration et la nature des ions lui-même

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{C_i}$$

Λ_m est exprimé en (S cm⁻² mol⁻¹)

σ est exprimé en (S cm⁻¹)

C_i est exprimé en (mol cm⁻³) ,

$$\Lambda_m = 1000 \frac{\sigma}{C_m}$$

Λ_m est exprimé en (S cm⁻² mol⁻¹)

σ est exprimé en (S cm⁻¹)

C_i est exprimé en (mol cm⁻³) ,

Alors on obtienne la Loi de Kohlrausch

$$\sigma = \sum 10^{-3} \Lambda_m C_m$$

3.2. Conductivité molaire équivalente

La conductivité ionique équivalente (Λ) en ($\text{S cm}^2 \text{ eqg}^{-1}$) , Il est la conductivité ionique relative à une équivalent-gramme d'électrolyte contenu entre deux électrodes de mesure la conductivité cellulaire.

$$\Lambda = 1000 \frac{\sigma}{C_{eq}}$$

Avec : $C_{eq} = z C$

$$\sigma = \sum 10^{-3} C_m |z_i| \Lambda$$

Λ : la conductivité équivalente ionique ($\text{S cm}^2 \text{eqg}^{-1}$).
 C_i : la concentration de l'ion en (mol L^{-1}).
 Z_i : La charge de l'ion.

$$\sigma = \sum C_m |z_i| \Lambda$$

Λ : la conductivité équivalente ionique ($\text{S cm}^2 \text{eqg}^{-1}$).
 C_i : la concentration de l'ion en (mol cm^{-3}).
 Z_i : La charge de l'ion.

Dans la relation précédente et on pose :

$$\Lambda = u_i F$$

$$\Lambda_+ = u_+ F$$

$$\Lambda_- = u_- F$$



$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_- = F(u_+ + u_-)$$

$$\sigma = F \sum C_m |z_i| u_i$$

C_i : la concentration de l'ion en (mol cm⁻³).

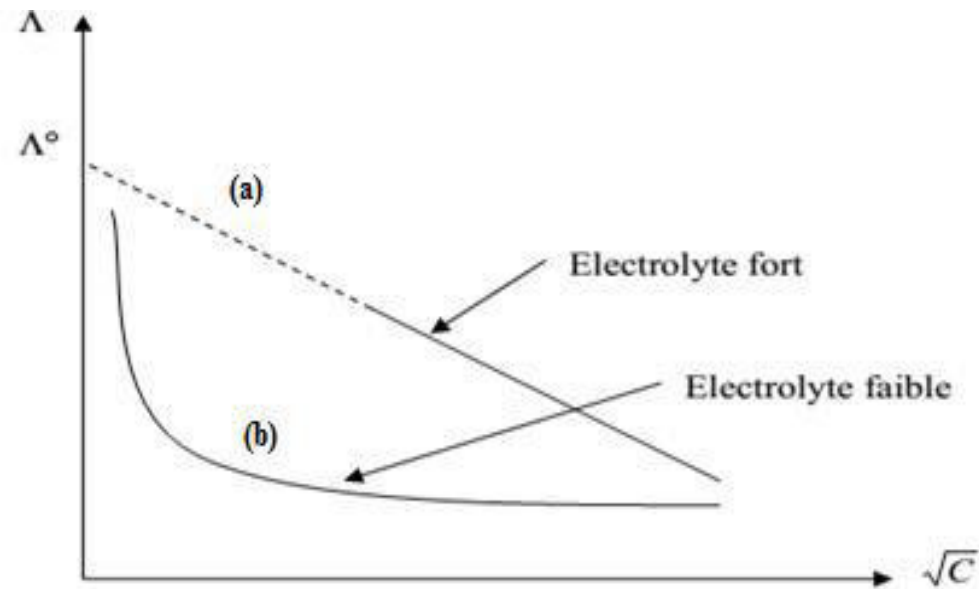
$$\sigma = 10^{-3} F \sum C_m |z_i| u_i$$

C_i : la concentration de l'ion en (mol L⁻¹).

Pour une solution électrolyte aqueuse, la conductivité de cette solution est la somme des conductivités de l'électrolyte des ensembles des ion constituants de la solution et celle du solvant comme le cas de l'eau.

$$\sigma = \sigma_{\text{électrolyte}} + \sigma_{\text{eau}}$$

L'étude de la variation de la conductivité équivalente de électrolytes en fonction de la concentration des électrolytes donne deux types de variation (étude de KOHLRAUSCH) :



- Les électrolytes forts comme les acides forts, les bases fortes, les sels solubles, Le trace de la conductivité équivalente en fonction de la racine de concentration ($\sigma = f(\sqrt{c})$) conduisent à des droites sont ceux qui se dissocient totalement en eau.

$$\Lambda = \Lambda_0 + \beta\sqrt{c}$$

Avec Λ_0 est la conductivité équivalente ionique limite, β est une constante dépend de la nature d'électrolyte. On peut déterminer graphiquement Λ_0 , lorsque C tend vers 0, $\Lambda = \Lambda_0$.

Λ_0 Est la somme des activité limite ionique des anions et cations présentent dans la solution

$$\Lambda_0 = \sum \lambda_i^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Ou λ_i^0 est la conductivité ionique limite en ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$) ou ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

Chapitre 3 : Tension d'électrode

1. L'électrode

Une électrode est un conducteur électrique ou ionique qui entre en contact avec les parties de circuit non métalliques d'un circuit, comme un électrolyte, un semi-conducteur ou un vide. Dans une cellule électrochimique, électrode est également connu comme une anode ou une cathode. L'anode est une électrode dans laquelle les électrons quittent la cellule et l'oxydation se produit à ce stade. Les électrons pénètrent dans la cellule par la cathode, où un processus de réduction se produit.

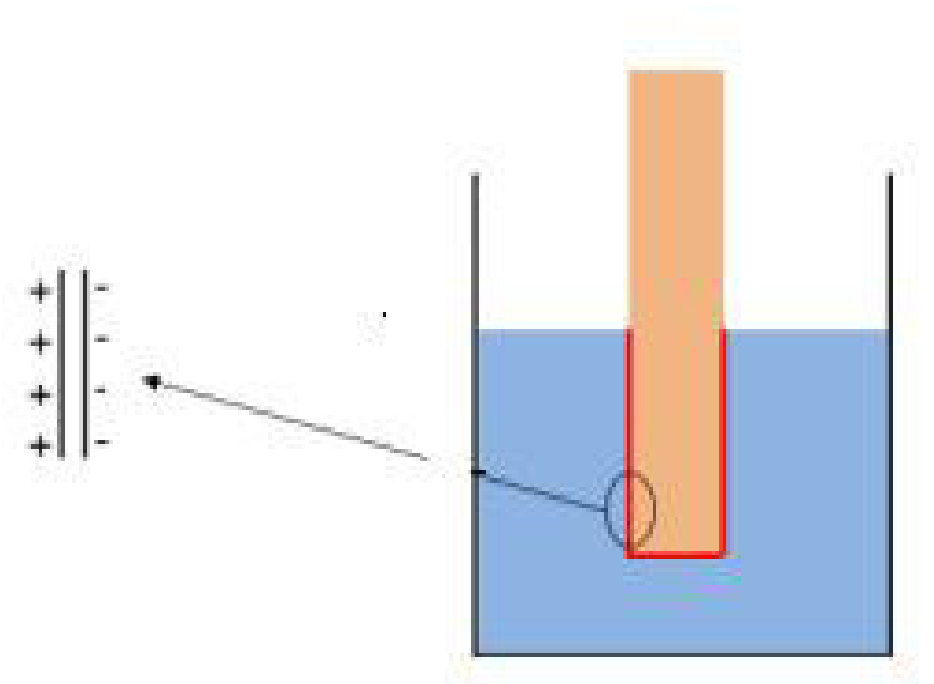
L'utilisation principale des électrodes est de générer du courant électrique et de le faire passer à travers des objets non métalliques pour les modifier essentiellement de plusieurs manières. Les électrodes sont également utilisées pour mesurer la conductivité. Sont utilisées aussi dans différents types de batteries, la galvanoplastie et l'électrolyse, le soudage, la protection cathodique, l'assemblage d'électrodes à membrane, pour l'analyse chimique et l'arme à électrochocs Taser. Dans le domaine médical, les électrodes sont également utilisées dans l'ECG, l'ECT, l'EEG et le défibrillateur. Les électrodes sont en outre utilisées pour les techniques d'électrophysiologie dans la recherche biomédicale.

2. Tension d'électrode

Dans une cellule électrochimique ou une électrode (métal) est plongée dans une solution électrolytes, il existe une différence interfaciale égale à la différence de potentielle d'électrode et la solution électrolyte.

$$ddp = \Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$$

La différence de potentiel est déterminée à l'interface électrode-électrolyte sur une courte distance ou l'interface de solide et de la solution sont chargé opposé.



3. Tension d'électrode.

Soit une réaction d'oxydo-réduction dans une cellule électrochimique (une électrode plongée dans une solution électrolyte)



$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$K = \frac{a_{Red}^b}{a_{ox}^a}$$

Pour des faible concentration, l'activité est assimilable à la concentration on obtient :

$$K = \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

L'enthalpie libre de la réaction est devenue :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

Pour des équilibres électrochimiques :

$$\Delta G_r = -nFE$$

$$\Delta G_r^0 = -nFE^0$$

On combine ces trois équations on obtient la relation de NERNST qui mesure le potentiel d'une électrode

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

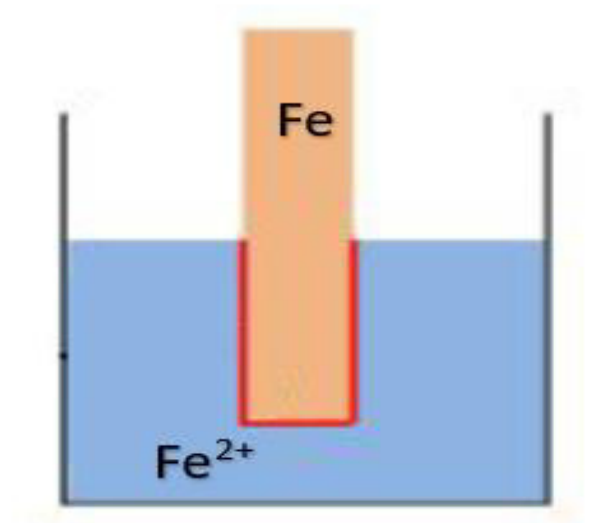


$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

3. Divers types d'électrode.

a. Electrode de première espèce

L'électrode du premier type est une simple électrode métallique immergée dans une solution contenant son propre ion (par exemple, de l'argent immergé dans une solution de nitrate d'argent). Le potentiel d'équilibre de cette électrode est fonction de la concentration (plus correctement de l'activité) du cation du métal de l'électrode dans la solution.



L'équation oxydo-réduction dans une électrode de première espèce s'écrit comme suite :



$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.06}{n} \operatorname{Ln} \frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

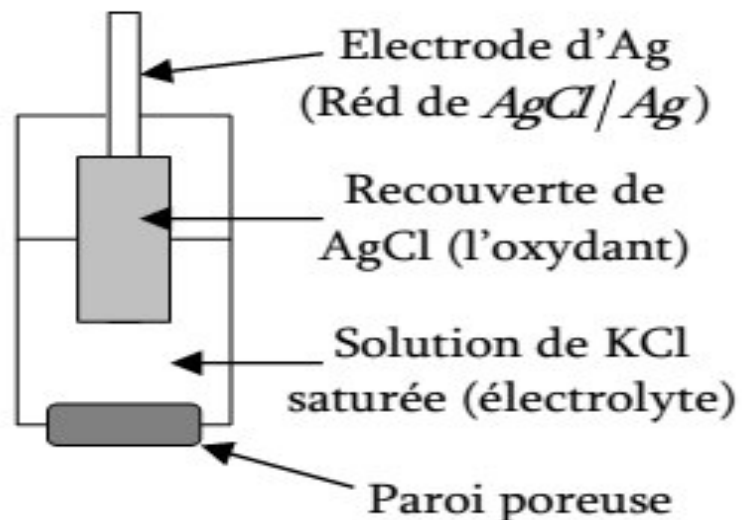


$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.06}{n} \operatorname{Ln}[M^{n+}]$$

b. Electrode de seconde espèce

Les électrodes du second type sont des assemblages d'électrodes métalliques avec un sel solide du même métal immergé dans par l'intermédiaire dans une solution électrolyte contenant un sel à anion du même métal. Le potentiel d'équilibre est en fonction de la concentration d'un anion dans la solution.

Electrode de 2nde espèce à l'Ag



Le potentiel d'équilibre est en fonction de la concentration d'un anion dans la solution. Le potentiel du métal est contrôlé par la concentration de son cation dans la solution, mais celle-ci, à son tour, est contrôlée par la concentration en anions dans la solution via le produit de solubilité du sel métallique légèrement soluble.



$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[Ag^+]}{[Ag]}$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0.06}{n} \ln [Ag^+]$$

La concentration de Ag^+ est contrôlée par le produit de solubilité (K_s) de $AgCl$



$$K_s = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} \longrightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

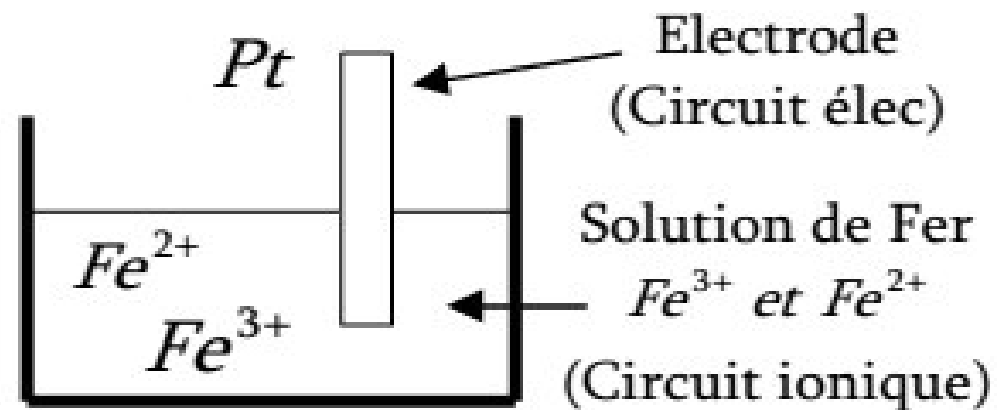
$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.06 \ln \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

Le potentiel de l'électrode est dépendu de la température et de la concentration des anion Cl^- , par simplification cette électrode est nommée électrode au chlorure d'argent, notée $Ag|AgCl_{(s)}|Cl^-$

d. Electrode de troisième espèce

L'électrode du troisième type est un ensemble d'électrodes métalliques peut réducteur comme le platine (Pt) plongés dans une solution contenant deux sels peu solubles (les deux sels ayant un anion commun) deux composantes d'un couple rédox par exemple, (FeCl_3 et FeSO_4).

Electrode de 3^{ème} espèce au Pt



Le potentiel du métal est contrôlé par la concentration de des couple rédox, mais celle-ci est contrôlée à travers le produit de solubilité du sel métallique légèrement soluble. Ces électrodes sont très lentes et instables en raison d'une série d'équilibres à établir pour produire un potentiel stable

La réaction d'oxydoréduction dans la cellule électrochimique est :



Le potentielle d'électrode est donnée par la relation de NERNST :

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$
$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.06 \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

La concentration de Fe^{3+} et Fe^{2+} sont contrôlée par le produit de solubilité de $FeCl_3$ et $FeSO_4$



$$K_{s(FeCl_3)} = \frac{[Fe^{3+}] [Cl^-]^3}{[FeCl_3]}$$

$$K_{s(FeCl_3)} = [Fe^{3+}] [Cl^-]^3$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_{s(FeCl_3)}}{[Cl^-]^3}$$



$$K_{s(FeSO_4)} = \frac{[Fe^{2+}] [SO_4^-]}{[FeSO_4]}$$

$$K_{s(FeSO_4)} = [Fe^{2+}] [SO_4^-]$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_{s(FeSO_4)}}{[SO_4^-]}$$

On remplace les concentrations de Fe^{3+} et Fe^{2+} dans l'équation de potentielle on trouve

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.06 \operatorname{Ln} \frac{K_{s(FeSO_4)}[Cl^-]}{K_{s(FeCl_3)}[SO_4^-]}$$

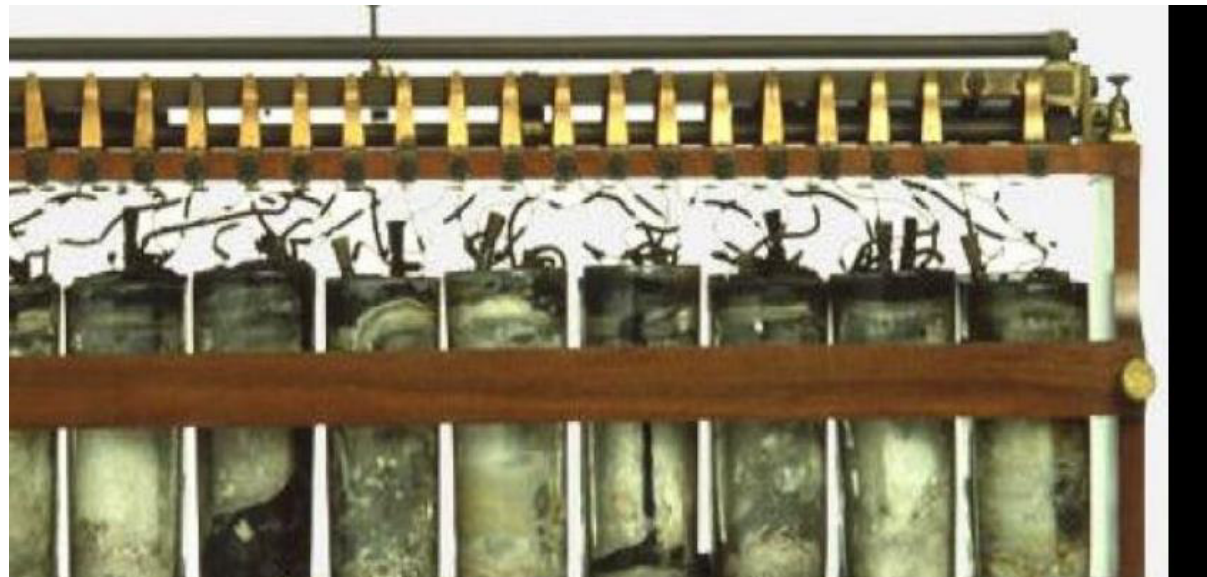
Chapitre 4 Piles électrochimiques

1. Généralité.

Il existe un énorme besoin de développer des systèmes avancés de stockage et de conversion d'énergie pour des applications à grande et petite échelle allant des appareils portables au réseau électrique. Ce cours discutera en détail de nombreux systèmes énergétiques électrochimiques disponibles qui peuvent potentiellement répondre à ces besoins.

2. Définition

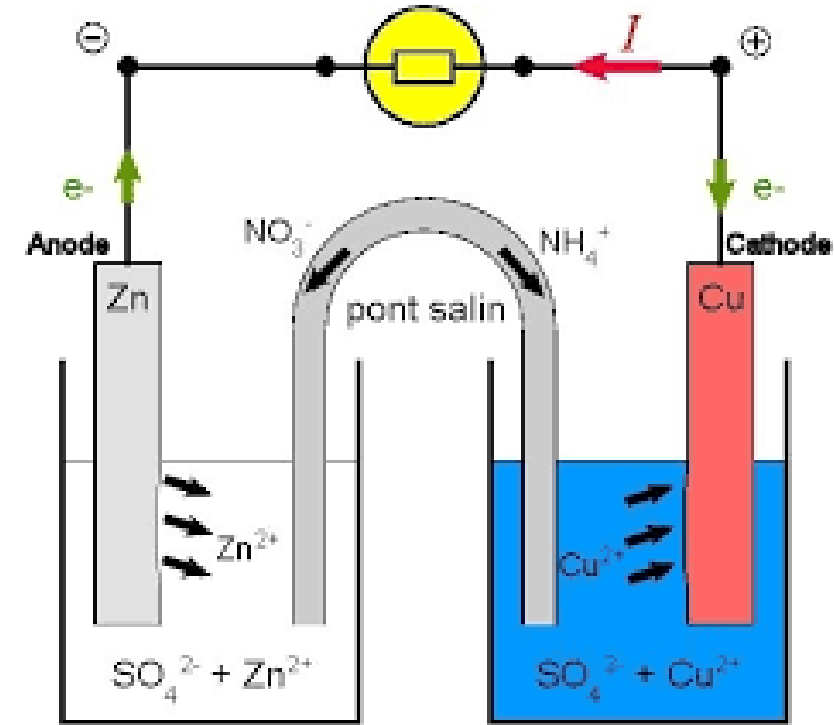
Les piles électrochimiques sont des appareils (générateur) qui transforment l'énergie chimique en énergie électrique sous l'effet des réactions oxydo-réduction. Une pile électrochimique est un siège des réactions d'oxydo-réduction spontanées entre deux couples Ox/Red (redox) qui permettent de convertir l'énergie chimique en énergie électrique par transfert indirect des électrons dans les réactions oxydo-réduction.



3. Composition d'une pile électrochimique

Les deux composants principaux des piles électrochimiques sont:

- Les électrodes qui sont constituées en matériaux conducteurs plongés dans des solutions électrolytiques
- Solutions électrolytiques au parfois plusieurs dans des gels (les ions nécessaires au fonctionnement peuvent être présents dans un gel).
- Un pont salin ou bien des parois poreuses qui assurent le transfert des électrons entre les deux compartiments des piles.



4. Forces électromotrices.

La tension a de nombreuses sources, dont quelques-unes sont illustrées à la figure. Tous ces appareils créent une différence de potentiel et peuvent fournir du courant s'ils sont connectés à un circuit. Un type particulier de différence de potentiel est connu sous le nom de force électromotrice (emf).

Il a été inventé par Alessandro Volta dans les années 1800, lorsqu'il a inventé la première pile, également connue sous le nom de pile voltaïque.



(a)



(b)



La force électromotrice (fem) de pile électrochimique est mesurée en volt. Elle représente la tension entre les deux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas. Pour la mesurer en branche le voltmètre avec les bornes de la pile sans les relier à un circuit. La force électromotrice (fem) alors est la valeur affichée par le voltmètre. La force électromotrice (fem) est calculée par la relation suivante

$$fem = E_{cathode} - E_{anode}$$

5. Fonctionnement de la pile

A- Polarité des pôles

La polarité des deux pôles de la pile électrochimique représente la nature de signe positive ou négative de l'électrode.

La cathode est Le pôle positive (+) est d'une pile est l'électrode de tension la plus élevée. C'est le siège d'une réaction de réduction ou un oxydant capté un électron au plus.



L'anode est Le pôle négative (-) d'une pile est l'électrode de tension la plus faible. C'est le siège d'une réaction d'oxydation ou un réducteur libéré un électron au plus.



Exemple : soit une pile de cuivre et au zinc.

On connait bien que $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34 V$ et $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 V$.

Comme $E^0_{Cu^{2+}/Cu} > E^0_{Zn^{2+}/Zn}$ alors :

La **cathode** est Le pôle **positive (+)** est l'électrode de **cuivre** c'est le siège de réaction de **réduction**



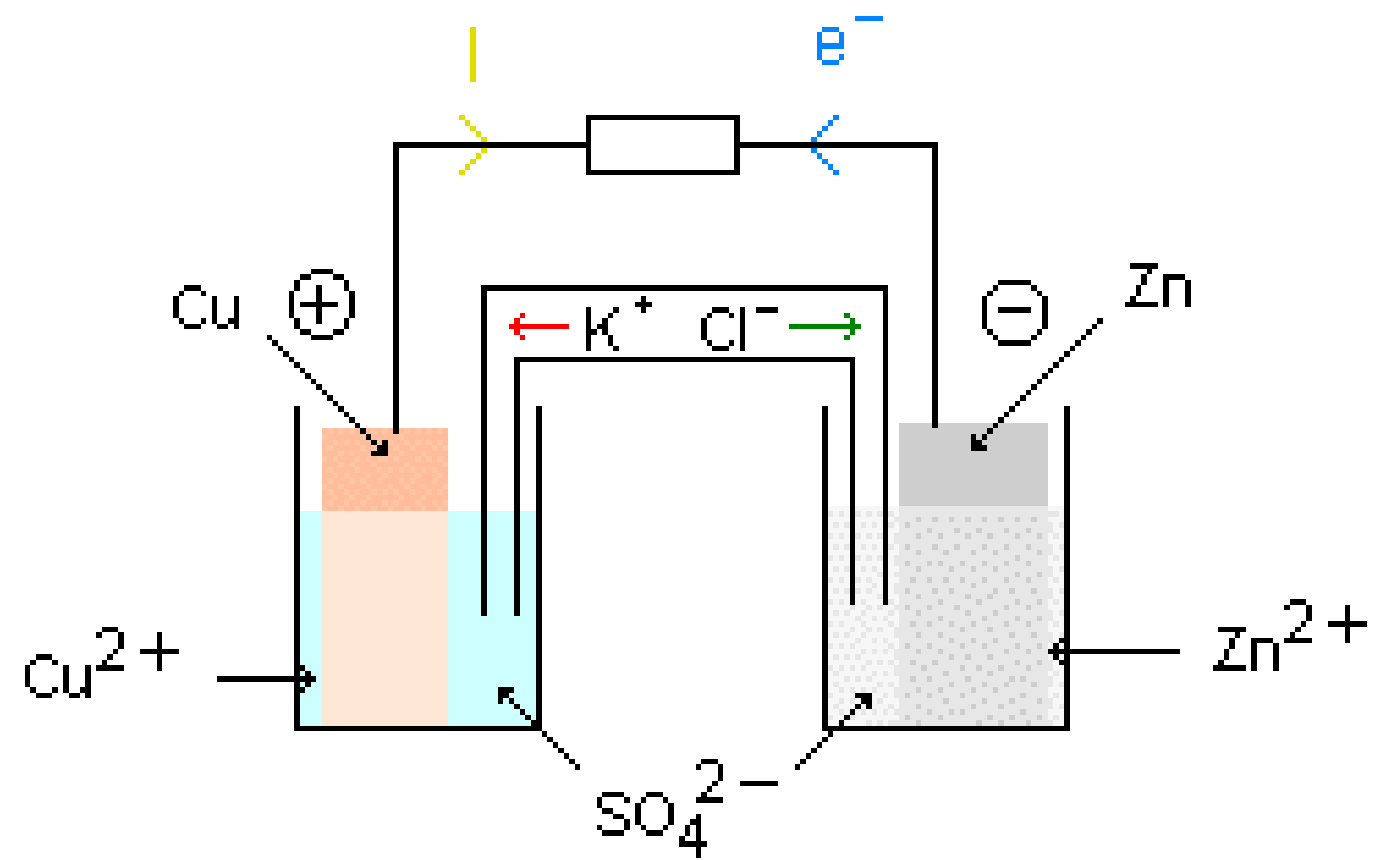
L'**anode** est Le pôle **négative (-)** est l'électrode de **Zinc** c'est le siège de réaction **d'oxydation**



Le billon global est :



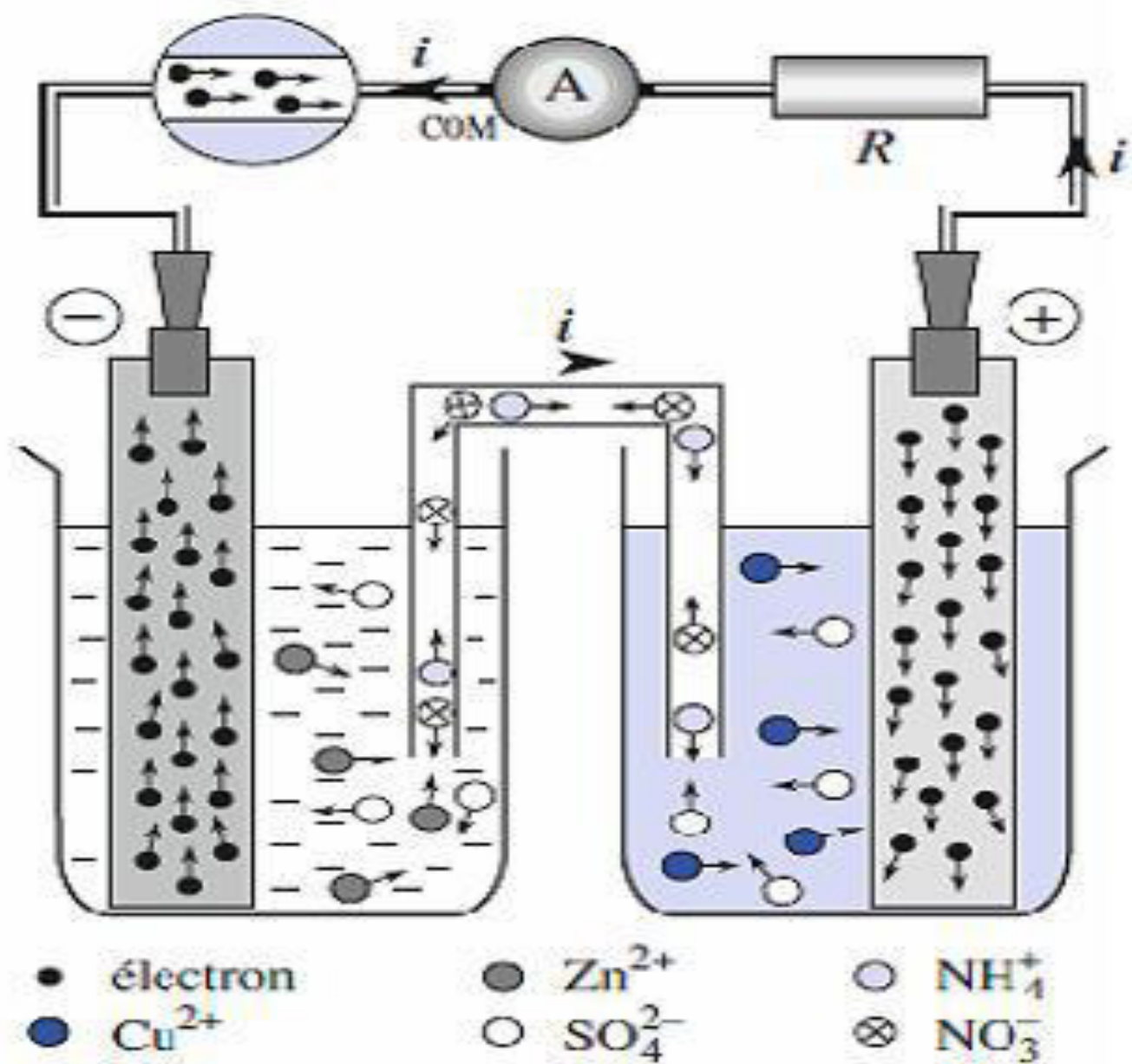
Oxydants les plus forts	E^0 (V)		Couple Oxydant / Réducteur
F_2	2,87	F^-	F_2 / F^-
H_2O_2	1,77	H_2O	H_2O_2 / H_2O
ion hypochlorite ClO^-	1,71	Cl^-	ClO^- / Cl^-
ion permanganate MnO_4^-	1,51	Mn^{2+}	MnO_4^- / Mn^{2+}
ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$	1,33	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$
O_2	1,23	H_2O	O_2 / H_2O
Br_2	1,07	Br^-	Br_2 / Br^-
ion nitrate NO_3^-	0,96	NO	NO_3^- / NO
Hg^{2+}	0,85	Hg	Hg^{2+} / Hg
Ag^+	0,80	Ag	Ag^+ / Ag
Fe^{3+}	0,77	Fe^{2+}	Fe^{3+} / Fe^{2+}
O_2	0,68	H_2O_2	O_2 / H_2O_2
Cu^+	0,52	Cu	Cu^+ / Cu
Cu^{2+}	0,34	Cu	Cu^{2+} / Cu
ion sulfate SO_4^{2-}	0,17	SO_2	SO_4^{2-} / SO_2
Cu^{2+}	0,16	Cu^+	Cu^{2+} / Cu^+
H_2O^+	0,00	H_2	H_2O^+ / H_2
Pb^{2+}	-0,13	Pb	Pb^{2+} / Pb
Sn^{2+}	-0,14	Sn	Sn^{2+} / Sn
Ni^{2+}	-0,23	Ni	Ni^{2+} / Ni
Fe^{2+}	-0,44	Fe	Fe^{2+} / Fe
Cr^{3+}	-0,74	Cr	Cr^{3+} / Cr
Zn^{2+}	-0,76	Zn	Zn^{2+} / Zn
H_2O	-0,83	H_2	H_2O / H_2
Al^{3+}	-1,67	Al	Al^{3+} / Al
Na^+	-2,71	Na	Na^+ / Na
Ca^{2+}	-2,87	Ca	Ca^{2+} / Ca
Cs^+	-3,02	Cs	Cs^+ / Cs
			Réducteurs les plus forts



B- Mouvement des charges

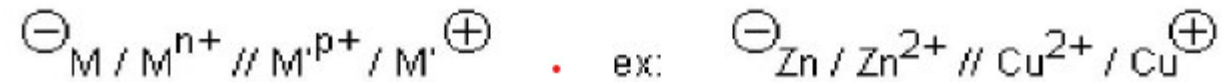
Lorsque reliée les deux bornes de la pile, la pile vas débiter, il y a deux types de porteurs de charge,

- Dans le circuit extérieur de la pile, les porteurs de charge sont **les électrons** qui circulent dans les fils conducteurs, se dirige de la **borne négative vers la borne positive**, alors ; le sens conventionnel du **courant** électrique est de la borne **positive vers la borne négative**.
- Dans les solutions électrolyte et le pont salin, les porteurs de charge sont les **ions** qui se déplacent. Le mouvement **des cations vers la cathode** et les anions vers **l'anode**, dans les solutions électrolyte et le pont salin restent électriquement neutre.

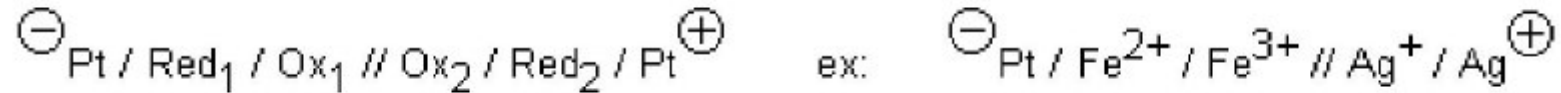


Représentation formelle d'une pile

Dans le cas où les couples mis en jeu sont tous les deux de la forme M^{n+} / M où M est un métal qui joue le rôle d'électrode alors :



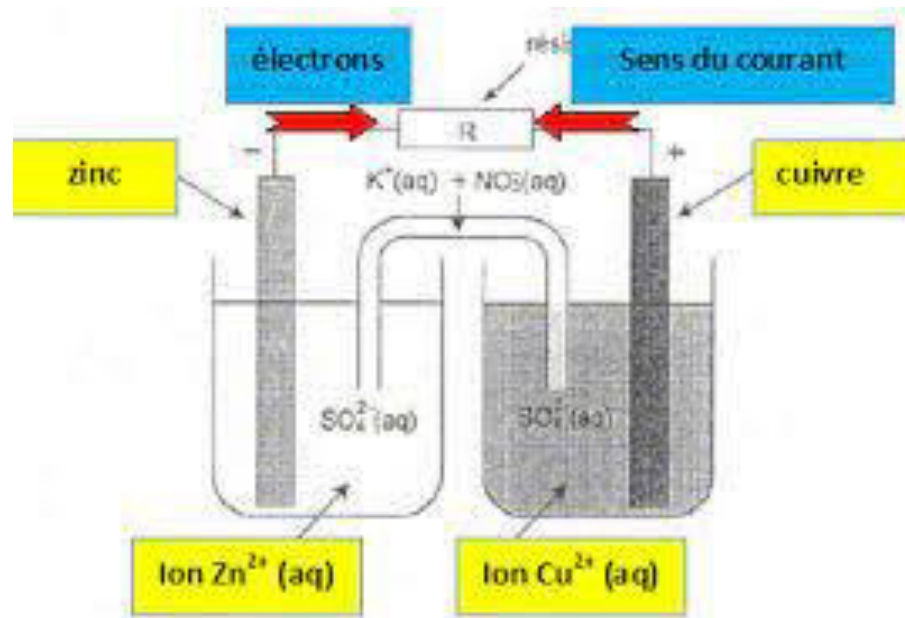
Cas où les couples mis en jeu ne font pas apparaître de métal. Les électrodes sont alors constituées d'un conducteur inerte (en général le platine Pt ou le carbone).



Différents types de piles électrochimiques

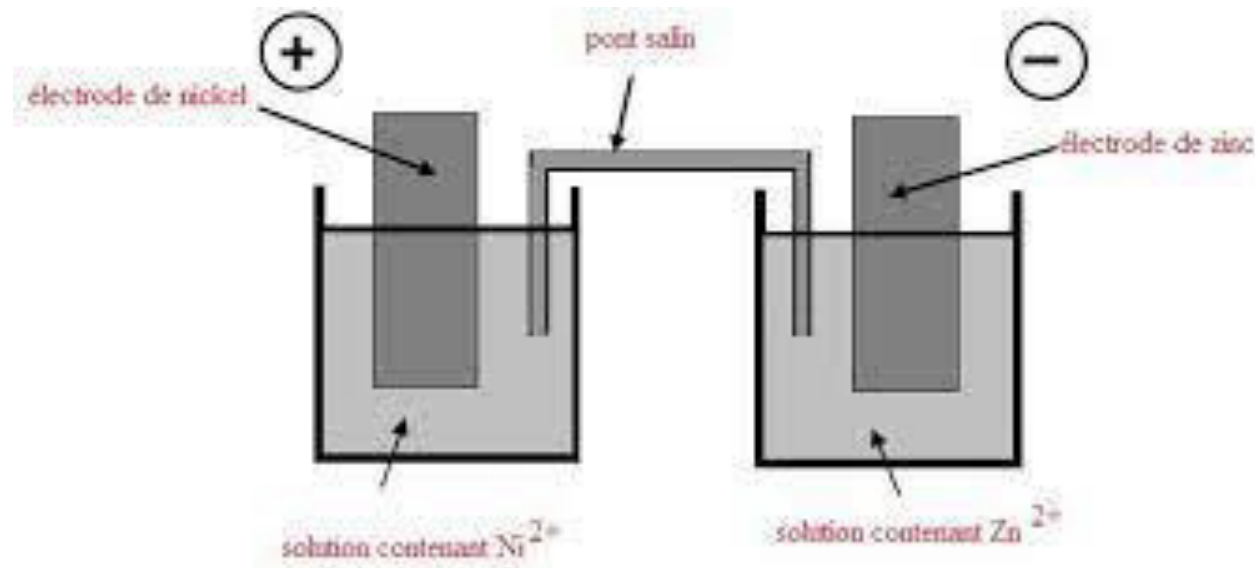
La pile Daniell

La pile Daniell est constituée de deux compartiments séparés (demi-piles) comportant chacun une électrode plongée dans une solution contenant des cations métalliques du même métal et reliés par une jonction électrochimique (pont ionique ou paroi poreuse perméable aux ions)



La pile à concentration

Contrairement au pile précédente, les piles de concentration reposent sur la tendance spontanée à l'égalisation des concentrations (ou pression) des espèces des deux demi- piles qui a l'origine d'une f.e.m



Quantité d'électricité

La quantité d'électricité générée par une pile est calculée par la relation

Quantité d'électricité
coulomb C

Intensité du courant
ampère A

$$Q = I \times \Delta t$$

Durée de la décharge ou de la charge
seconde s

$$1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$$

Energie électrique E stockée dans une batterie

La quantité d'Energie électrique stockée dans une pile est calculée par la relation

Energie stockée
Joule J

Tension de la batterie
volt V

$$E = U \times Q$$

Quantité d'électricité
coulomb C

$$1 \text{ W.h} = 3600 \text{ J}$$

Piles et grandeurs thermodynamiques

Pour l'analyse thermodynamique d'une pile, quelques équations sont nécessaires. Tout d'abord, le potentiel d'un équilibre chimique redox est donné par l'équation de Nernst :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

Il existe une relation entre l'énergie libre de Gibbs et le potentiel redox donnée par l'équation ci-dessous :

$$\Delta G = -n F f_{em}$$

$$\Delta G^0 = -n F f_{em}^0$$