

République Algérienne Démocratique et Populaire

***Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique***

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Polycopié

Electrochimie

Cours, 3^{ème} année Licence Chimie Analytique

Dr. Berarma Khadidja (MC.B)

Année universitaire : 2020/2021

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....1**Chapitre I: Solutions et phénomène de solubilisation****1. Rappels de quelques définitions2**

1. Etude des solutions.

1. 1 .Définition:

1.2. Caractères des solutions

2 - Ionisation et constante de dissociation.....3

2.1 . La dissociation ionique:

2.1.1. Dissolution d'un solide ionique dans un solvant polaire(l'eau) .

▶ Première étape : Dissociation du solide ionique.

▶ Deuxième étape : Hydratation des ions.

▶ Troisième étape : La dispersion des ions.

2.1. 2 Équation d'une réaction de dissolution dans l'eau d'un solide ionique.

2 .2. L'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau :

2.3.La constante de dissociation

3.Concentrations et activités9

3.1. La concentration

3.1.1.Expressions se fondant sur un rapport masse/volume (m/v)

3.1.2 Expressions se fondant sur un rapport masse/masse (m/m)

a) Partie par million (ppm) :

b) Molalité (concentration molale)

c) Pourcentage massique

3.2. L'activité chimique

4. La conductivité dans les électrolytes.....13

5. Solutions moléculaires et ioniques.....13

Chapitre II: Réactions d'oxydo-réduction

1- Rappel et définitions, Nombre d'oxydation, Équilibrage des réactions d'oxydoréduction.....15

1.1. Notion d'oxydation et de réduction

1.2. Degré d'oxydation (nombre d'oxydation NO)

1.3. Écriture des réactions d'oxydo-réduction

2. Potentiels d'oxydo – réduction.....16

2.1 Potentiel normal (standard)

2.2 Equation de Nersnt :

2. 3.Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

3-Différents paramètres influençant le potentiel redox d'un système.....18

3. 1. Influence de la précipitation

3.2. Influence de la complexation

3.3.1. -Variation du pouvoir oxydant en fonction du pH.

3.3.2- Principe de construction des diagrammes E-pH

-Diagramme E-pH de l'eau

- Diagramme du fer :

4. Prévion du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction ...28

4.1. Réaction d'oxydo-réduction

| | |
|---|-----------|
| 4.2 Calcul de la constante d'équilibre | |
| 4.3. Dosage d'oxydo-réduction | |
| 5. Piles électrochimiques..... | 31 |
| 5.1. Définition et conventions | |
| 5.2.. Etude expérimentale d'une pile : la pile Daniell | |
| 5.3. Interprétation thermodynamique de la fem d'une pile. | |
| Chapitre III : Electrolyse | |
| 1. Modes de transport des espèces en solution..... | 35 |
| 1.1.La diffusion | |
| 1.2.La migration | |
| 1.3.La convection | |
| 2. Prévision des réactions qui se produisent aux électrodes..... | 37 |
| 2.1.Principe de l'électrolyse | |
| 3. La différence de potentiel à appliquer aux bornes de la cellule électrolytique (Tension de décomposition : ddp)..... | 39 |
| 3.1.Condition de l'électrolyse | |
| 3.2. Loi quantitative de Faraday. | |
| 3.4.Rendement faradique | |
| 3.4.Rendement énergétique | |
| 4. La surtension (η) | 43 |
| 5. Les applications des cellules électrolytiques..... | 43 |
| Chapitre IV :Solutions électrolytiques | |
| 1. Solutions électrolytiques..... | 45 |
| 2. Conductance et conductivité de l'électrolyte..... | 46 |
| 3. Conductivité molaire et conductivité équivalente..... | 48 |

3.1. Conductivité ionique molaire

3.2. Conductivité équivalente

4. Variation de la conductivité équivalente avec la concentration.....50

4.1. Conductivité équivalente limite. Loi de Kohlrausch.

4.2. Lois d'additivité de Kohlrausch

4.3. La conductivité ionique des électrolytes faibles

4.4. Relation de la conductivité et la dissociation d'un acide faible

4. La force ionique54

5. Théorie de Debye- Hückel.....55

5.1. Définition du coefficient moyen d'activité

5.2. Expression du coefficient d'activité moyen

Chapitr V: Mobilité et nombre de transport

1. Notion de mobilité59

- Facteurs influençant la valeur de la mobilité

2. La relation entre la mobilité ionique u_i et la conductivité ionique λ_i61

3. Nombre de transport des ions63

4. Détermination expérimentale des nombres de transport par la méthode Hittorf63

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'électrochimie fait partie de la chimie physique axée sur l'étude de la thermodynamique et processus cinétiques dans les solutions d'électrolytes, et dans les processus liés à l'électrolyse et ceux qui se produisent dans les cellules galvaniques.

Le domaine de l'électrochimie peut être défini comme l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques impliqués par le passage d'un courant électrique dans un conducteur ionique. Ces phénomènes impliquent d'utiliser des électrodes caractérisées par au moins une interface commune à deux conducteurs de nature différente. Ils se manifestent de diverses façons dans des réacteurs électrochimiques constitués de deux conducteurs électroniques ou électrodes séparées par un milieu conducteur ionique.

L'objectif de ce cours est de connaître et comprendre, les principes d'électrochimie et distinguer entre le processus chimique et le processus électrochimique. Aussi s'avoir les applications de cette branche de chimie. Des Connaissances préalables recommandées en chimie fondamentale concernant les réactions chimiques et surtout les réactions redox. Et quelques connaissances en physique (électricité)

Chapitre I

Solutions et phénomène de solubilisation

1. Rappels de quelques définitions :

1. Etude des solutions.

1. 1 Définition:

Une solution est définie comme un mélange homogène d'espèces chimiques différentes constitué par un solvant liquide en grande quantité et un ou plusieurs composés appelés solutés, dissous en petites quantités. L'espèce chimique mise en solution (soluté) peut être constituée de :

- molécules (solide moléculaire, liquide ou gaz)
- ions (solides ioniques).

Une **solution aqueuse** s'obtient en dissolvant, avec des proportions variables, un ou plusieurs solutés (gazeux, liquides ou solides) dans de l'eau qui constitue le solvant. Dans une solution, les solutés (sous forme solide, liquide ou gaz) sont usuellement présents en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très largement majoritaire

Exemples

- Dissolution du sucre (le glucose) dans l'eau: on obtient une solution sucrée qui est une solution aqueuse qui contient des molécules de glucose.
- Dissolution du permanganate de potassium dans l'eau: on obtient une solution aqueuse colorée qui contient des ions permanganate et des ions potassium.
- Dissolution de chlorure de sodium dans l'eau: on obtient une solution aqueuse salée qui contient des ions chlorure et des ions sodium.

1.2 Caractères des solutions

La solution obtenue par interaction du solvant et du composé dissous doit répondre à des critères bien précis.

1°) Absence de réaction chimique entre solvant et soluté : Par évaporation, le corps qui a été dissous se retrouve intact. Il a été dispersé physiquement dans la solution. En revanche, la dissolution de carbonate de calcium dans une solution chlorhydrique aqueuse

est une réaction irréversible qui conduit non à une solution de carbonate de calcium mais de chlorure de calcium.

2°) Homogénéité de la solution : Au moins au niveau macroscopique, la solution doit être homogène, c'est-à-dire qu'elle doit contenir la même proportion de solvant et de soluté en tout point. Ceci n'est pas en contradiction avec l'hétérogénéité évidente à l'échelle moléculaire (microscopique), comme le cas des solutions

1.3 Dissolution

Le phénomène de dissolution est une **dispersion** de solutés dans un solvant sous forme d'ions, de molécules ou de groupes de molécules solvatés. Ce phénomène est limité : au-delà d'une certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissout plus; on dit alors que la **solution est saturée**.

2 - Ionisation et constante de dissociation.

2.1 . La dissociation ionique:

La dissociation en chimie et biochimie est un processus général dans lequel des molécules (ou composés ioniques tels que des sels, ou complexes) se dissocient ou se séparent en des particules plus petites telles que des atomes, ions ou radicaux, de manière souvent réversible. Ainsi, quand un acide se dissout dans de l'eau, une liaison covalente entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène est rompue par hétérolyse, ce qui donne un ion hydronium (H^+) et un ion négatif. La dissociation est la réaction opposée à l'association et la recombinaison.

La dissociation des sels par solvation dans une solution, par exemple aqueuse, correspond à la séparation en anions et cations. Le sel peut être récupéré par évaporation du solvant.

Un électrolyte est une substance qui contient des ions libres et peut servir de milieu conducteur électrique. Dans un électrolyte faible, la plupart du soluté ne se dissociera pas, tandis que dans un électrolyte fort, il y aura un rapport plus élevé de soluté dissocié pour former des ions libres.

Un électrolyte faible est une substance dont le soluté existe dans une solution principalement sous forme de molécules, avec une petite fraction sous forme ionique. Ce n'est pas parce qu'une substance ne se dissout pas immédiatement que cela en fait un électrolyte faible. L'acide acétique (CH_3COOH) et l'ammonium (NH_4^+) sont de bons

exemples. L'acide acétique, un acide faible, est extrêmement soluble dans l'eau ; en solution aqueuse, le taux d'ions CH_3COO^- et H^+ est très faible. La plupart des composés se dissolvent principalement en molécules, en faisant des électrolytes faibles. Des bases faibles et des acides faibles font généralement des électrolytes faibles.

Un électrolyte fort est un soluté qui existe dans une solution complètement ou presque sous forme d'ions. Encore une fois, la force d'un électrolyte est définie par le pourcentage de soluté sous forme d'ions au lieu de molécules. Plus le pourcentage est élevé, plus l'électrolyte est fort. Ainsi, même si une substance n'est pas très soluble, mais se dissocie complètement en ions, la substance est alors par définition un électrolyte fort. La même logique s'applique à l'électrolyte faible.

2.1.1. Dissolution d'un solide ionique dans un solvant polaire(l'eau) .

L'eau étant le solvant le plus utilisé en chimie des solutions, il est nécessaire de préciser quelques propriétés de ce liquide.

- La molécule d'eau est coudée. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, la molécule d'eau est polaire (*figure 1*) ; son **moment dipolaire est élevé** : $p(\text{H}_2\text{O})$ (ou μ) = 1,85 D à 20 °C (*Le debye, de symbole D, est l'unité de moment dipolaire utilisée en Chimie : 1,00 D \approx 3,33. 10⁻³⁰ C. m*).

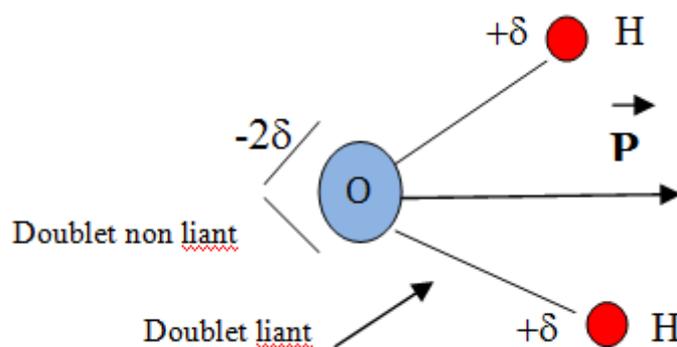
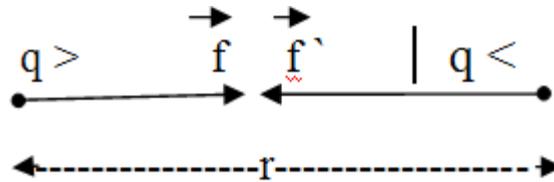


Figure 1: polarité de la molécule d'eau

- Le pouvoir ionisant du solvant est d'autant plus grand que p est élevé et son pouvoir dissociant croît avec la **constante diélectrique** ϵ_r .
- L'eau possède également une **constante diélectrique élevée**, à 20 °C : $\epsilon_r \approx 80$; cela

signifie, par exemple, que la force électrostatique entre un anion et un cation est environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide.



La loi de Coulomb dans le vide et dans un solvant de constant diélectrique, ϵ_r

dans le vide

$$|\vec{f}_V| = |\vec{f}'_V| = \frac{|q_1 q_2|}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

dans un solvant

$$|\vec{f}_S| = |\vec{f}'_S| = \frac{|q_1 q_2|}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} = \frac{|\vec{f}_V|}{\epsilon_r} \quad (2)$$

- Dans l'eau, les ions s'entourent de molécules d'eau : on dit qu'ils sont **solvatés** ou, plus précisément ici, **hydratés**. Le nombre de molécules d'eau entourant un ion est d'autant plus élevé que celui-ci est petit et fortement chargé (*Les ions en solution aqueuse* seront généralement notés sans la précision (aq) par souci de simplification).
- En assimilant les molécules d'eau à des dipôles électrostatiques, il est possible d'interpréter : la dissolution d'un solide ionique, l'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau.

Comment l'eau, mise en contact avec un solide soluble, le dissout-elle ?

Exemple : dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

Un **solide (cristal) ionique** est un assemblage régulier des cations et d'anions (*figure 2*). La cohésion de l'édifice est due aux attractions électrostatiques. La stoechiométrie est telle que l'ensemble est électriquement neutre.

- D'une part le chlorure de sodium est un solide ionique. C'est un empilement compact et ordonné d'ion sodium et d'ions chlorure, d'autre part, l'eau est un solvant polaire.
- La dissolution du cristal se fait en plusieurs étapes :

► **Première étape : Dissociation du solide ionique.**

- Les ions sodium sont attirés par les pôles négatifs des molécules d'eau et les ions chlorure sont attirés par les pôles positifs des molécules d'eau.
- Ce phénomène entraîne la diminution des interactions entre les cations et les anions du cristal.
- Les ions sodium et chlorure se dissocient du cristal ionique.

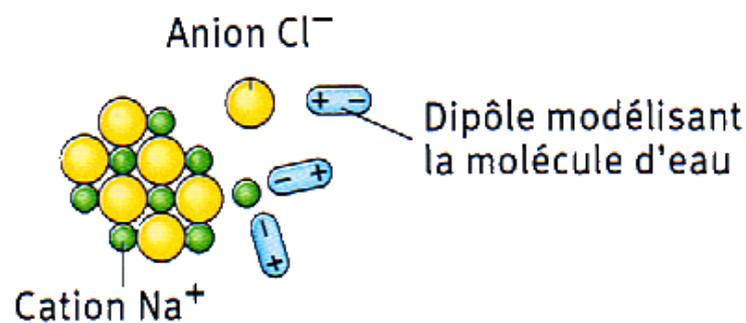


Figure 2 : Dissociation du solide ionique

► **Deuxième étape : Hydratation des ions.**

- Les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- s'entourent d'un cortège de molécules d'eau, Ils sont hydratés.

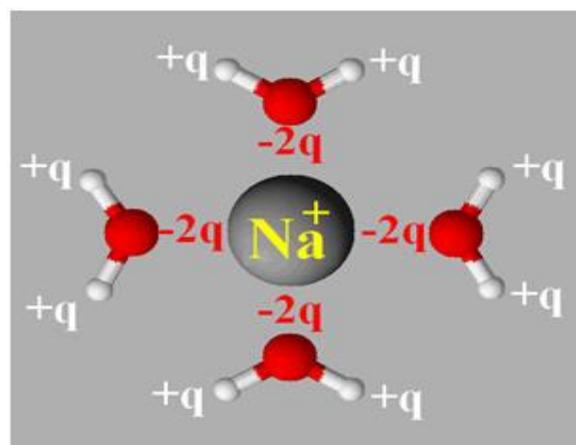


Figure 3 : Hydratation des ions

► **Troisième étape : La dispersion des ions.**

- Les ions hydratés se déplacent dans le solvant et s'éloignent sous l'effet de l'agitation thermique. Ils se dispersent dans l'eau avec leur cortège respectif de molécules d'eau. Ce cortège masque en partie la charge portée par les ions et empêche l'agrégation des ions.

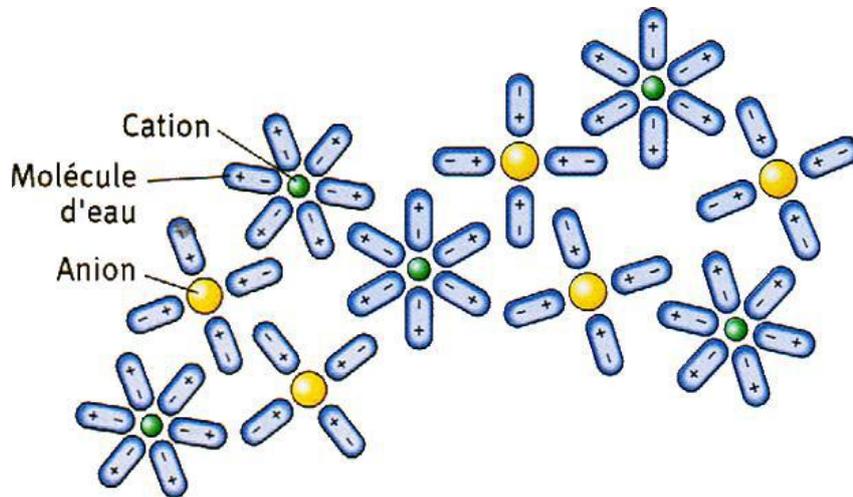


Figure 4: La **dispersion des ions hydratés**

Remarque : Les solides ioniques sont très solubles dans les solvants polaires.

L'importance de la dissociation ionique est fonction du pouvoir dissociant du solvant, ce pouvoir pouvant être caractérisé par la constante diélectrique ϵ_r . Plus la constante diélectrique ϵ_r est grande, plus elle empêche les interactions électrostatiques entre ions de charge opposée.

Les solvants peuvent donc être classés en solvants :

- dissociants ($\epsilon_r > 40$, la dissociation ionique est partielle ou totale):
 $\epsilon_r = 80$ pour H_2O
- non dissociants ($\epsilon_r < 15$, la dissociation ionique est nulle): $CHCl_3$, CH_3COOH .

2.1.2. Équation d'une réaction de dissolution dans l'eau d'un solide ionique.

► Exemple : la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

- La formule du cristal : $NaCl$ (s)
- Formule des ions hydratés : on utilise la notation simplifiée suivante :
- Na^+ (aq) et Cl^- (aq)

- On ne précise pas le nombre de molécules d'eau qui entoure chaque ion.
- Équation de dissolution :

eau

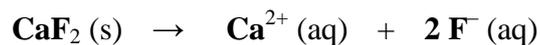


Règles de conservation :

- L'équation de dissolution doit respecter la conservation des éléments chimiques et la conservation de la charge.

Exemple : On dissout de la fluorine (fluorure de calcium CaF_2) dans l'eau., l'équation de dissolution. :

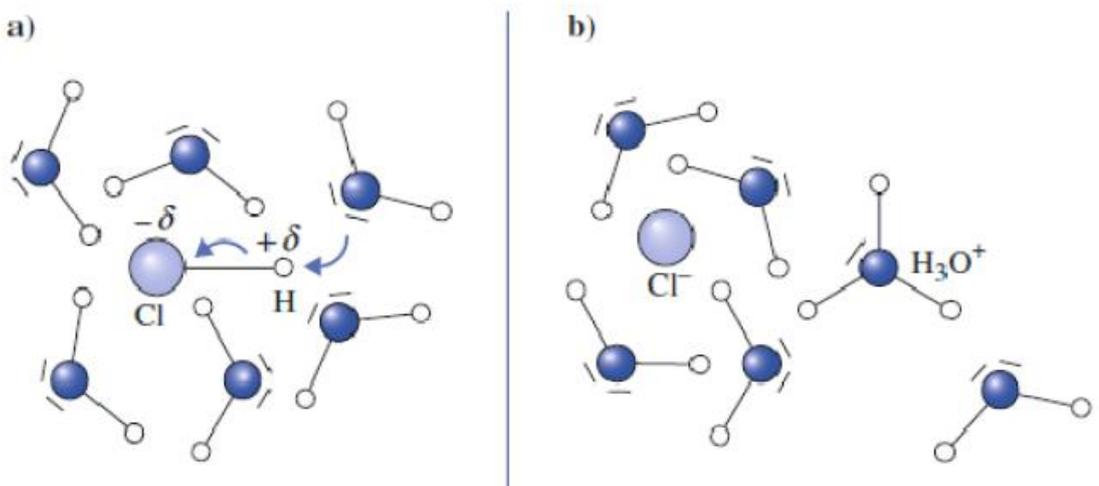
eau



2. 2. L'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau :

La dissolution d'un composé moléculaire dans l'eau, par exemple HCl s'opère en deux étapes :

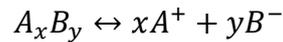
L'eau et le chlorure d'hydrogène étant des molécules polaires, elles interagissent **(a)**; il se forme alors deux ions solvatés (ici Cl^- et H_3O^+). L'eau ayant une constante diélectrique élevée ($\epsilon_r \approx 80$), ces ions, sous l'effet de l'agitation thermique, se séparent et les ions hydratés se dispersent **(b)**



En conclusion, grâce à son **moment dipolaire** et à sa **constante diélectrique élevée**, l'eau est un solvant *hydratant, ionisant, dissociant et dispersant*.

2.3. La constante de dissociation

La **constante de dissociation** est la constante de réaction associée à la dissociation d'un composé chimique. Si un composé de formule A_xB_y se dissocie selon la réaction



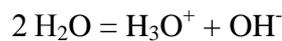
alors la constante de dissociation K_d est

$$K_d = \frac{[A^+]^x \times [B^-]^y}{[A_xB_y]} \quad (3)$$

On définit aussi le pK_d comme étant

$$pK_d = -\log K_d \quad (4)$$

La constante de dissociation de l'eau, notée K_e est la constante de réaction associée à la réaction chimique d'autoprotolyse de l'eau



Les produits de cette réaction sont les ions oxonium et hydroxyde. À l'équilibre, et pour des solutions diluées, le K_e est égal au produit des concentrations en ions oxonium et hydroxyde.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Dans les conditions normales de température et de pression:

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (6)$$

et

$$pK_e = -\log(K_e) = 14 \quad (7)$$

3. Concentrations et activités.

La composition d'une solution est toujours donnée par une **grandeur intensive**.

3.1. La concentration

La concentration de la solution est déterminée par la connaissance de la concentration en soluté (s) qui est la quantité relative de soluté par rapport à la quantité de solvant ou de solution.

3.1.1. Expressions se fondant sur un rapport masse/volume (m/v)

a) Molarité (concentration molaire, C_M) : C'est le nombre de moles du soluté considéré par litre de solution (ou par unité de volume de solution).

La molarité est égale au rapport :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (8)$$

n : nombre de moles du soluté (mol),

V : volume de la solution en litre (L)

Application 1 :

Calculer la concentration molaire (C_M) des solutions contenant :

5.85 g /L de chlorure de sodium

72.1 mg/cm³ de sulfate disodique de sodium

22g de phosphate trisodique dodécahydraté dans 500 mL

b) Normalité (N) : La normalité est le nombre d'équivalent-gramme d'un soluté (i) présent dans un litre de solution. Une solution normale (ou une fois normale) contient un équivalent-gramme par litre.

Normalité (N) et concentration molaire (C_M) sont reliées par la relation suivante :

$$N = nC_M \quad (9)$$

n : nombre de protons échangés au cours des réactions acido-basiques ou d'électrons dans le cas des réactions d'oxydoréduction.

Application 2:

Quelle est la normalité d'une solution d'acide sulfurique contenant 12.25 g d'acide par 500 cm³.

c) Pourcentage masse / volume % (m/v) : C'est le nombre de gramme d'un soluté dans 100 ml (ou 100 cm³) de solution.

Exemple : Une solution de 50 % (m/v) de H_2SO_4 , signifie qu'une telle solution contient 50 g de H_2SO_4 dans 100 ml d'eau.

Remarque : le volume des liquides variant avec la température, les titres définis plus haut dépendent donc de la température.

3.1.2 Expressions se fondant sur un rapport masse/masse (m/m)

Les titres ainsi définis ne dépendent pas de la température.

a) Partie par million (ppm) : La concentration en ppm (parties par million) représente le nombre de portions de soluté dissoutes dans 1 million de parties de solution :

$$1\text{ppm} = 1 / 10^6$$

Cette concentration est souvent utilisée pour quantifier des traces (c'est-à-dire en quantités trop faibles) de solutés contenues dans une solution quelconque.

Une partie par million correspond aussi à un milligramme par kilogramme ($1\text{mg}/\text{Kg}$) ou un milligramme par un litre de solution ($1\text{mg}/\text{L}$).

Application :

Calculer, en ppm, la concentration d'une solution aqueuse de NaCl de concentration égale à $26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Corrigé :

Rappelons : $1 \text{ ppm} = 1 \text{ partie par million} = 1 \text{ mg par million de mg} = 1\text{mg}/\text{Kg}$

NaCl a une masse molaire de : $M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}} = 23 + 35.5 = 58.5 \text{ g/mol}$

Une solution $26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ contient donc $26 \times 10^{-4} \times 58.5 = 0.152 \text{ g/L}$

Si l'on assimile qu'un volume de 1 L de solution de NaCl vaut 1 Kg en masse, alors cela implique

que la solution NaCl contient 0.152 g/Kg , c'est-à-dire : $152 \text{ mg/Kg} = \mathbf{152 \text{ ppm}}$

b) Molalité (concentration molale) : C'est le nombre de moles de soluté considéré par kilogramme de solvant . Elle donnée par la relation suivante :

$$\text{molalité} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \quad (10)$$

Application :

On dispose d'une solution aqueuse d'acide acétique à 856 g d'acide par litre et de masse volumique 1.07 Kg/L . Quelle est la molalité de cette solution ?

Corrigé :

Masse du soluté $\text{CH}_3\text{COOH} = 856 \text{ g}$

Masse molaire du soluté = 60 g/mol

Nombre de moles d'acide contenues dans un litre de solution :

$$n_{\text{soluté}} = m_{\text{soluté}} / M_{\text{soluté}} = 856 / 60 = \mathbf{14.26 \text{ mole}}$$

1 litre de solution pèse 1070 g :

$$\text{masse d'eau} = \text{masse solution} - m_{\text{soluté}} = 1070 - 856 = \mathbf{214 \text{ g}} = \mathbf{0.214 \text{ Kg}}$$

$$\text{molalité} = n_{\text{(soluté)}} / m_{\text{(eau)}} = 14.26 / 0.214 = \mathbf{66.63 \text{ mol/Kg}}$$

c) **Pourcentage masse / masse (% m/m)(% pourcentage massique)** : C'est le nombre de gramme d'un soluté quelconque contenus dans cent grammes de solution.

Exemples : Une solution de 15% *m/m* de *KOH*, signifie qu'une telle solution contient 15 g de *KOH* dans 100 g d'eau.

3.2. L'activité chimique

La structure d'une solution obtenue après dissolution d'un solide résulte d'un compromis entre les forces qui tendent à la structurer comme un solide et l'agitation thermique qui tend à la désorganiser. Lorsque l'on dissout un soluté dans un solvant, ses molécules sont solvatées, c'est à dire entourées de molécules de solvant. Les molécules du soluté peuvent être partiellement ou totalement dissociées en ions qui sont eux aussi solvatés. Dans ce cas, la solution qui contient ces ions est appelée solution électrolytique ou électrolyte.

Dans les électrolytes faiblement concentrée, les ions et les molécules solvatés sont très éloignés les uns des autres à l'échelle atomique et peuvent se déplacer indépendamment.

Lorsque la solution est plus concentrée, les ions ou les molécules présentant une dissymétrie de charge (molécule polarisées) peuvent s'attirer ou se repoussent ce qui modifie leurs mobilités.

Le comportement de la solution n'est plus celui que l'on peut calculer à partir des concentrations d'espèces en solution supposées pouvoir se déplacer librement. Les ions ne réagissent alors plus proportionnellement à leur concentration mais proportionnellement à leur activité qui rend compte de leurs interactions avec les autres espèces chargées de la solution.

Dans le cas de calculs approchés, ou pour des électrolytes très dilués dans les quels les concentrations des différentes espèces sont inférieures à $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, on peut confondre l'activité $a_{c,i}$ d'une espèce avec sa concentration (c_i). Lorsque la concentration des espèces ioniques en solution est supérieure à cette valeur, il est nécessaire d'évaluer l'activité de ces espèces.

En thermodynamique, l'activité chimique (a_i), ou activité, d'une espèce chimique exprime l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce dans un état standard à la même température. Ainsi, les activité et les concentrations des espèces i , exprimées en molarité C_i , en molalité m_i ou en fraction molaire x_i , sont respectivement reliées par les relations :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (11)$$

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (12)$$

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (13)$$

Le coefficient d'activité (γ_i) exprime l'écart entre le potentiel chimique (μ_i) d'un corps dans un mélange réel et le potentiel chimique (μ_i) de ce corps dans la solution idéale aux mêmes pression, température et composition, dans la même phase (gaz, liquid ou solide) :

- γ_i : coefficient d'activité (terme correctif de la concentration). Il est compris entre 0 et 1.
- Il est égal à 1 pour les solutions idéales.
- Pour les solutions diluées (inférieure à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), l'activité est proche de la concentration.
- Pour les corps purs et le solvant, l'activité est égale 1.
- L'activité est toujours inférieure à la concentration molaire ($a < C$) sauf à dilution infinie ou $a \approx C$.

4. La conductivité dans les électrolytes

La conductivité d'une solution est une mesure de la capacité d'un soluté à transporter une charge, la conductivité d'un électrolyte résulte de la mobilité des ions à l'intérieur de la solution. Le courant électrique, induit par une différence de potentiel, résulte du déplacement d'électrons dans les métaux et d'ions dans les solutions. La conductivité d'une solution est déterminée en mesurant sa résistance électrique R .

5. Solutions moléculaires et ioniques.

Selon la nature moléculaire ou ionique du soluté, la solution obtenue a des propriétés différentes

On classe les solutions en deux grandes types de solutions aqueuses:

- ✓ Solution ioniques
- ✓ Solution moléculaires

1- La solution est ionique si la solution obtenue est formée d'ions parmi des molécules d'eau.

C'est le cas de la solution aqueuse de sulfate de cuivre **II**. La solution contient des ions cuivre **II** et des ions sulfate. Lors de la réalisation de la solution avec le cristal ionique, le soluté réagit avec l'eau.

2- La solution est moléculaire si elle contient des molécules de soluté (soluté moléculaire) et des molécules d'eau.

C'est le cas de la solution aqueuse de sacrose. La solution contient des ions cuivre **II**

- Une solution électrolytique (solution ionique) est une solution qui contient des ions. Elle conduit le courant électrique alors qu'une solution moléculaire est isolante

Chapitre II

Réactions d'oxydo-réduction

1- Rappel et définitions, Nombre d'oxydation, Équilibrage des réactions d'oxydoréduction

1.1. Notion d'oxydation et de réduction

Dans les réactions d'oxydo - réduction, il y a échange d'électron entre espèces chimiques :

Un oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.



(le système (Ox/red) est le couple redox.

1.2. Degré d'oxydation (nombre d'oxydation NO)

C'est la charge fictive portée par un élément dans un composé chimique. Le degré d'oxydation est lié à l'électronégativité d'un élément, c'est à dire à la tendance de cet élément à attirer vers lui les e^- de la liaison chimique.

❖ Calcul du nombre d'oxydation

Cas particulier :

1) le nombre d'oxydation des éléments dans un composé simple est nul.

Exemple : H_2 : N.O (H) = 0 , O_2 : N.O (O) = 0, N_2 : N.O (N) = 0

2) la somme des N.O d'un composé chimique est égale à la charge portée par ce composé ;

Exemple : SO_4^{2-} : $\sum \text{N.O} = -2 = \text{N.O} (\text{S}) + 4 \text{N.O} (\text{O})$.

3) le nombre d'oxydation de O est égale à -2 sauf :

dans O_2 : N.O (O) = 0

dans OF_2 : N.O (O) = +1

dans les peroxydes (H_2O_2) N.O (O) = -1

4) Le N.O de H est égale à +1 sauf dans H_2 : N.O (H) = 0

MH : N.O (H) = -1

MH: Hydrures, M : Li, Na, K, Cs...

Exemple: Calcul du N. O dans les composés :

H_2O : N.O (O) = -2, N.O (H) = +1

NO_2 : N.O (O) = - 2 soit x le N.O de N alors : $x - 4 = 0 \Rightarrow x = 4 = \text{N.O (N)} = +4$.

NaCl : N.O (Na) = +1, N.O (Cl) = -1

KH : N.O (H) = -1, N.O (K) = +1.

Cu : N.O (Cu) = 0, Cu^{2+} : N.O(Cu) = +2, Fe^{3+} : N.O (Fe) = +3

1.3. Écriture des réactions d'oxydo-réduction

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction s'appuient sur :

- La conservation des électrons
- La conservation des atomes
- La neutralité électrique des solutions.

1) Reconnaître les éléments dont le DO varie au cours de la réaction, indiquer le DO initial, le DO final; évaluer la variation en tenant compte du nombre d'atomes oxydés ou réduits. Placer les coefficients convenables exprimant que ces variations se compensent.

2) La somme des charges doit être la même dans les deux membres de l'équation réactionnelle. A cet effet ajouter en milieu acide des ions H^+ , en milieu basique des ions OH^- , du coté déficitaire pour établir l'égalité des charges.

3) Respecter la conservation des hydrogènes en ajoutant le nombre nécessaire de H_2O .

4) Enfin vérifier la conservation des atomes d'oxygène.

2. Potentiels d'oxydo - réduction

2.1 Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé par son potentiel redox E^0 , E^0 est mesuré dans les conditions normales de température et de pression ($P = 1\text{atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$) Notation : $E^0(\text{Ox/red})$.

Par convention: $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{ V}$.

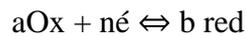
Toutes les valeurs de E^0 sont alors repérées par rapport à $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$.

Exemple :

$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44\text{ V}$, $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{ V}$, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{ V}$.

2.2 Equation de Nersnt :

Soit la réaction :



Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E° mais aussi des concentrations en solution selon la relation de Nernst :

$$E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})} + \frac{0.059}{n} \text{Log} \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right) \quad (1)$$

n : nombre d'électrons mis en jeu

Exemples :



$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0.059}{1} \text{Log} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (2)$$



$$E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = E^\circ_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} + \frac{0.059}{2} \text{Log} \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) \quad (3)$$



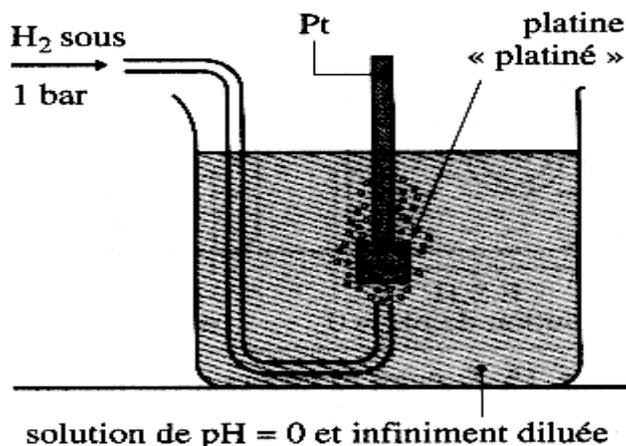
$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + \frac{0.059}{5} \text{Log} \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \quad (4)$$

2. 3. Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

Seules des différences de potentiel (d.d.p.) sont mesurables. Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence.

L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène (E.N.H.) qui met en jeu le couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ dans les conditions standards.

L'E.N.H. est constituée d'un fil de platine platiné (recouvert de platine pulvérulent) plongeant dans une solution de $\text{pH} = 0$ mais se comportant comme une solution infiniment diluée, et dans laquelle barbote dihydrogène gazeux, à la pression $P^\circ = 1\text{ bar}$



L'E.N.H. est représentée par la demi-pile : $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}_3\text{O}^+ ||$

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox, aussi appelé **potentiel d'électrode** ou **potentiel rédox** est égal à la f.e.m. d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'E.N.H.

Le potentiel rédox ainsi défini est relatif puisqu'il est relié à l'E.N.H. C'est une **grandeur algébrique**. $E_{(\text{Ox}/\text{Red})}$ représente le **potentiel du couple Ox/Red**. Si les constituants de la demi-pile sont dans leur état standard la f.e.m. est le potentiel rédox standard du couple Ox/Red noté $E^\circ_{(\text{Ox}/\text{Red})}$.

Exemples :

$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V à } 25^\circ\text{C} \quad , \quad E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

Les principales valeurs des E° sont tabulées à 25°C .

De cette définition il résulte que : $E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$

3. Différents paramètres influençant le potentiel redox d'un système

3. 1. Influence de la précipitation

On a vu que la relation de Nernst, en solution aqueuse faisait intervenir les concentrations des constituants.

Si des réactions de complexations ou de précipitations ont lieu, la concentration d'un oxydant ou d'un réducteur varie. donc la concentration en solution aqueuse influence le potentiel redox.

Nous allons étudier l'influence de la précipitation à travers un exemple.

Soit le couple Ag^+/Ag de potentiel standard $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.8\text{V/ENH}$.

La demie -équation est : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06\text{Log}[\text{Ag}^+] \quad (5)$$

En présence d'ions chlorure, les ions argent forment un précipité très peu soluble

Selon: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$

de produit de solubilité: $K_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 10^{-10}$ à 25°C . (6)

$$(1) \quad \text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- : \quad [\text{Ag}^+] = K_s/[\text{Cl}^-]$$

$$(2) \quad \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06\text{Log}[\text{Ag}^+]$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06\text{Log}K_s / [\text{Cl}^-]$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06\text{Log}K_s - 0.06\text{Log} [\text{Cl}^-] \quad (7)$$

$$(1) \quad + (2) \quad \text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$$

$$E = E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Cl}^-)} + 0.06\text{Log} 1/[\text{Cl}^-] \quad (8)$$

Par identification de (7) et (8) :

$$E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06\text{Log}K_s = 0.8 + 0.06\text{Log}10^{-10} = 0.2\text{V/ENH} \quad (9)$$

Finalement, le couple Ag^+/Ag a été substitué par le couple AgCl/Ag .

La diminution du potentiel standard traduit la diminution de la force oxydante de l'argent .

De manière générale , la précipitation de l'oxydant du couple diminue le potentiel standard , alors que la précipitation du réducteur l'augmente.

3.2. Influence de la complexation

On retrouve la même tendance que pour la précipitation. Si des espèces complexent avec l'oxydant, le nouveau couple aura son potentiel standard abaissé. Par contre, si l'on complexe le réducteur, on augmente le potentiel du nouveau couple.

Par exemple, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent former des complexes avec les ligands cyanures CN^- en solution aqueuse.

Si on part d'une solution équimolaire, le potentiel du couple vaut:

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ + 0.06 \text{Log} [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = \mathbf{0.77V /ENH}$$

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = \mathbf{0.77V /ENH}$$

Si on ajoute un excès d'ions CN^- , les réaction de complexation suivantes ont lieu:



$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{CN}^-]^6 K_1 \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / [\text{CN}^-]^6 K_2$$

La valeur du potentiel devient donc :

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.06 \text{Log} ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cdot K_2 / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \cdot K_1)$$

$$\mathbf{E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.06 \text{Log} K_2 / K_1 + 0.06 \text{Log} ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])}$$

(10)

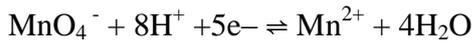
$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.06 \text{Log} K_2 / K_1$: potentiel standard apparent du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
 et le potentiel standard du couple $([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])$ $E_{0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} =$
 $\mathbf{0.41V/ENH}$

Le pouvoir oxydant du couple diminue avec la complexation par les ions CN^- .

3.3. Influence du pH sur le potentiel d'un système:

Dans le cas où les ions H^+ participent à la réaction rédox le potentiel est affecté par la concentration des ions H^+ .

Soit la réaction



$$E = E^\circ + (0.06/5) \text{Log} ([\text{H}^+] \times [\text{MnO}_4^-]) / ([\text{Mn}^{2+}])$$

$$E = E^\circ - (8/5)0.06\text{pH} + (0.06/5)\text{log}[\text{MnO}_4^-] / ([\text{Mn}^{2+}])$$

On pose $E_0 = E^\circ - (8/5)0.06\text{pH}$ que nous appellerons potentiel d'équiactivité ou d'isoactivité

$$E = E_0 + (0.06/5) \text{Log} [\text{MnO}_4^-] / ([\text{Mn}^{2+}]) \quad (11)$$

On voit que si E est supérieur à E_0 , $[\text{MnO}_4^-]$ est supérieur à $([\text{Mn}^{2+}])$ et inversement

$$E = 1.51 + 0,096 \text{ pH} + 0,012 \text{ log}[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]$$

E_0 : potentiel standard apparent = $1,51 + 0,096 \text{ pH}$

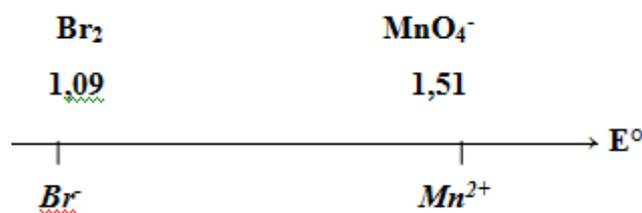
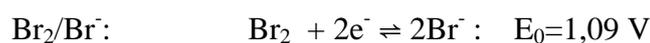
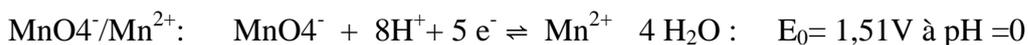
$E_0 = f(\text{pH})$ une droite de pente = 0,096

à **pH = 0** : $E_0 = E^\circ = 1,51 \text{ V}$

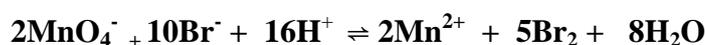
à **pH = 7** : $E_{0\text{pH}=7} = 1.51 + 0.096 \times 7 = 0,84 \text{ V}$

3.3.1. Variation du pouvoir oxydant en fonction du pH.

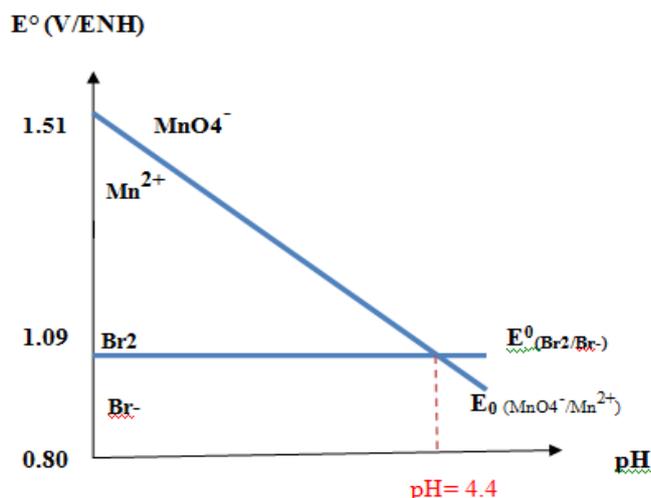
Considérons les 2 couples suivants :



à **pH = 0** : MnO_4^- est capable d'oxyder Br^- suivant la réaction :



• La réaction est impossible à $\text{pH} = 7$ $E_{0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = 0,84\text{V}$ et $E_{0(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} = 1,09 \text{ V}$



3.3.2- Principe de construction des diagrammes E-pH :

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphique représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (place en ordonne) et du pH (place en abscisse). Il fait donc figurer des domaines d'existence ou de prédominance de ces espèces, séparés les uns des autres par des frontières verticales, obliques ou horizontales.

1ère étape : Identifier les espèces mises en jeu, et déterminer le nombre d'oxydation de l'élément dans chacune d'entre elles.

Remarques : Les espèces sont placées sur la diagramme par nombre d'oxydation croissant selon l'axe des potentiels croissants (« plus le n.o est élevé, plus l'espèce est en haut »).

Deux espèces au même n.o seront séparés par des frontières verticales.

2ème étape : Identifier le type d'équilibre existant entre les différentes espèces :

Les équilibres de *solubilité et acido-basiques* feront apparaître des *frontières verticales* dans le diagramme. Les équilibres d'oxydo-réduction feront apparaître des frontières horizontales ou obliques dont l'équation est donnée par la loi de Nernst.

On peut à ce stade du raisonnement, tracer un diagramme potentiel-pH.

3ème étape : Choix des conventions frontières : Les conventions de traces sont fixés par l'énoncé.

Lorsqu'on écrit la loi de Nernst ou lorsqu'on étudie les équilibres de solubilités, il convient de connaître

les concentrations de certaines espèces .

- La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à une valeur fixée (énoncé).
- La pression partielle de chaque gaz (souvent 1bar)
- La frontière entre deux espèces en solution implique l'équi-répartition de l'élément (égalité des concentrations à la frontière).

4ème étape : Examiner les équilibres un par un pour établir l'équation des différentes frontières.

Pour chaque couple oxydant-réducteur, on suivra la méthode suivante :

- annonce du couple oxydant/réducteur étudié
- écriture de la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple
- écriture de l'équation de Nernst pour le couple étudié
- application des principales conventions fixant l'activité des différentes substances intervenant dans l'équation de Nernst.
- Exprimer E en fonction du pH

-Diagramme E-pH de l'eau

Données : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00\text{V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$

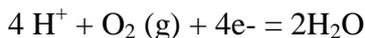
Convention de trace : $\text{PH}_2 = \text{PO}_2 = 1\text{bar}$.

- Tracer le diagramme de l'eau à 298K en suivant la méthode précédente.

Espèces des couples de l'eau et n.o :

On peut déjà dire que H_2 sera en bas dans le diagramme, H_2O sera au milieu (espèce amphotère) et O_2 en haut.

Etude du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



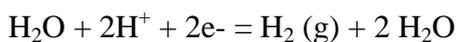
$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,064 \log([\text{H}^+]^4 / \text{PO}_2)$$

or $\text{PO}_2 = 1\text{bar}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,06 \log([\text{H}^+])$$

$$\mathbf{E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}}$$

la frontière est donc une droite, de pente -0,06 et d'ordonnée à l'origine 1,23V.

Etude du couple H_2O/H_2 :

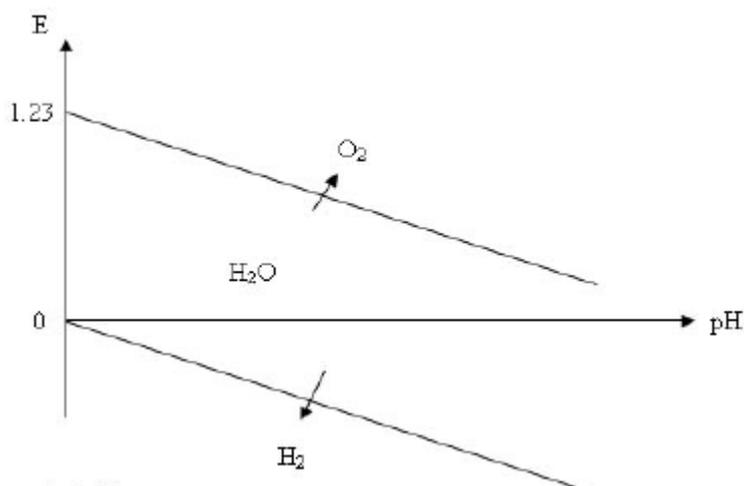
(ce couple de l'eau correspond en réalité à H^+/H_2 : $2H^+ + 2e^- = H_2$)

$$E = E^\circ_{(H_2O/H_2)} + (0,06/2) \log([H^+]^2 / PH_2)$$

$$\text{or } E^\circ_{(H_2O/H_2)} = 0,00V$$

$$E = - 0,06 \text{ pH}$$

la frontière est une droite de pente -0,06, d'ordonnée à l'origine 0,00V.

**- Diagramme du fer :**

Considérons l'élément fer sous les formes suivantes :



Conventions de trace : $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Données : $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$ et $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$

$pK_s(Fe(OH)_2) = 15,1$ et $pK_s(Fe(OH)_3) = 37,0$

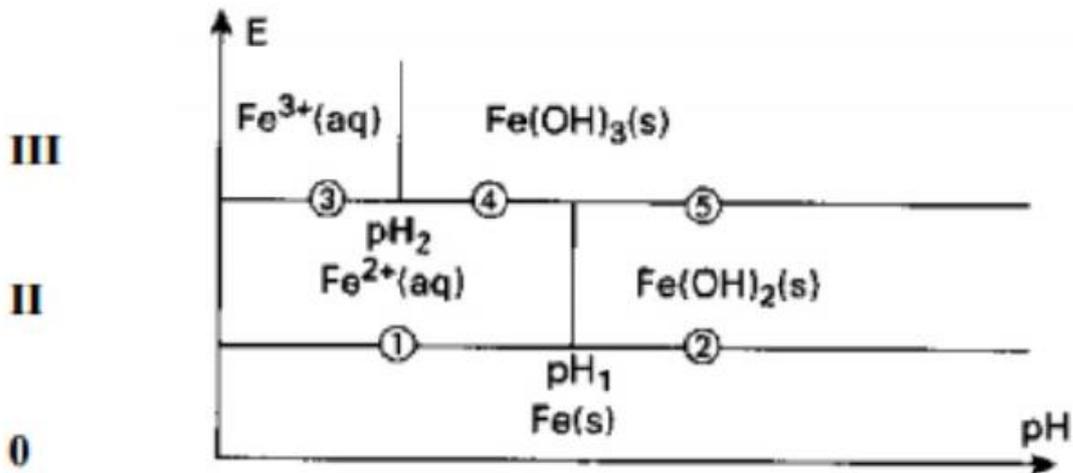
1- Déterminer les n.o du fer dans les différentes espèces chimiques. Anticiper les équilibres mis en jeu entre les espèces. Anticiper qualitativement la place des différentes espèces sur le diagramme (on peut tracer un diagramme de situation).

n.o +III : Fe^{3+} et $Fe(OH)_3(s)$ → tout en haut dans le diagramme, frontière verticale entre les deux. $Fe(OH)_3(s)$ est un hydroxyde, donc espèce qui se forme en milieu basique : il sera à droite

n.o + II : Fe^{2+} et $Fe(OH)_2(s)$ → au milieu, $Fe(OH)_2$ à droite

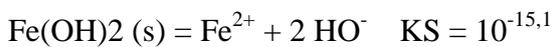
n.o 0 : Fe : tout en bas

n.o



2- Frontières verticales : A partir de la condition de précipitation d'une espèce, déterminer pour quel pH Fe²⁺ commence à précipiter sur forme Fe(OH)₂ (s). Même question pour Fe(OH)₃ (s).

Précipitation de Fe²⁺ en Fe(OH)₂ (s) :



Il y a précipitation si cette réaction a lieu dans le sens indirect, donc si $Q > K_S$:

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > K_S$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} > \frac{K_S}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$[\text{H}^+] < K_e \sqrt{\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K_S}}$$

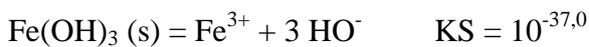
$$\text{pH} > \text{p}K_e - \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \log [\text{Fe}^{2+}])$$

Application numérique : **pH > 7,45**

Pour pH supérieur à 7,45, c'est donc l'hydroxyde Fe(OH)₂ (s) qui prédomine.

Précipitation de Fe³⁺ en Fe(OH)₃ (s) :

On fait exactement le même raisonnement :



précipitation si $Q > K_S$

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 > K_S$$

$$[OH^-]^3 = \frac{K_e^3}{[H^+]^3} > \frac{K_s}{[Fe^{3+}]}$$

$$[H^+] < K_e \left[\frac{[Fe^{3+}]}{K_s} \right]^{1/3}$$

$$pH > pK_e - \frac{1}{3}(pK_s - \log [Fe^{3+}])$$

3- Il y a 5 frontières horizontales ou obliques. Déterminer l'équation de chaque frontière. On utilisera le fait que le potentiel est continu à chaque frontière verticale pour déterminer les potentiels standards qui ne sont pas donnés dans l'énoncé.) Tracer le diagramme.

a- Frontière Fe^{3+}/Fe^{2+} (notée 3)

b- Frontière Fe^{2+}/Fe (s) (notée 1)

c- Frontière $Fe(OH)_3$ (s) / Fe^{2+} (notée 4)

d- Frontière $Fe(OH)_3$ (s) / $Fe(OH)_2$ (s) (notée 5)

e- Frontière $Fe(OH)_2$ (s)/ Fe (s) (notée 2)

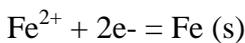
a- Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :



$E_3 = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ (égalité des concentrations à la frontière)

E3 = 0,77 V : frontière horizontale (jusqu'à pH = 2,33 car après Fe^{3+} n'est plus majoritaire)

b- Couple Fe^{2+}/Fe :

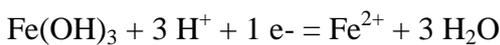


$$E_1 = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,062 \log [Fe^{2+}]$$

$$E_1 = -0,44 + 0,062 \log 10^{-2}$$

E1 = -0,50 V frontière horizontale (jusqu'à pH = 7,45)

c- Couple $Fe(OH)_3$ (s) / Fe^{2+} :



$$E_4 = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe^{2+}) + 0,06 \log ([H^+][Fe^{2+}])$$

$$E_4 = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe^{2+}) - 0,06 [Fe^{2+}] - 0,06 \times 3 pH$$

$$E_4 = C - 0,18 pH$$

Avec C une constante ($C = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe^{2+}) - 0,06 \log [Fe^{2+}]$) que l'on va déterminer en utilisant que le potentiel est continu a pH = 2,33.

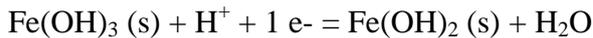
$$E_3(pH=2,33) = E_4(pH=2,33)$$

$$\rightarrow 0,77 = C - 0,18 \times 2,33$$

$$\rightarrow C = 0,77 + 0,18 \times 2,33 = 1,19V$$

D'où : $E_4 = 1,19 - 0,18 \text{ pH}$ droite décroissante

d- Couple $Fe(OH)_3(S)/Fe(OH)_2(S)$:



$$E_5 = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) + 0,06 \log [H^+]$$

$$E_5 = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) - 0,06 \text{ pH}$$

Le potentiel est continu a pH = 7,45 : $E_4(pH=7,45) = E_5(pH=7,45)$

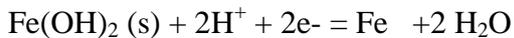
$$1,19 - 0,18 \times 7,45 = E_5 = E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) - 0,06 \times 7,45$$

$$E^\circ(Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2) = 1,19 - 0,18 \times 7,45 + 0,06 \times 7,45 = 0,30V$$

Donc le potentiel de la frontière 5 est :

$$E_5 = 0,30 - 0,06 \text{ pH} \text{ (droite décroissante)}$$

e- Couple $Fe(OH)_2(S) / Fe$:



$$E_2 = E^\circ(Fe(OH)_2 / Fe) + (0,06 \log [H^+])$$

$$E_2 = E^\circ(Fe(OH)_2 / Fe) - 0,06 \text{ pH}$$

Pour trouver $E^\circ(Fe(OH)_2/Fe)$, on utilise la continuité du potentiel a pH = 7,45 :

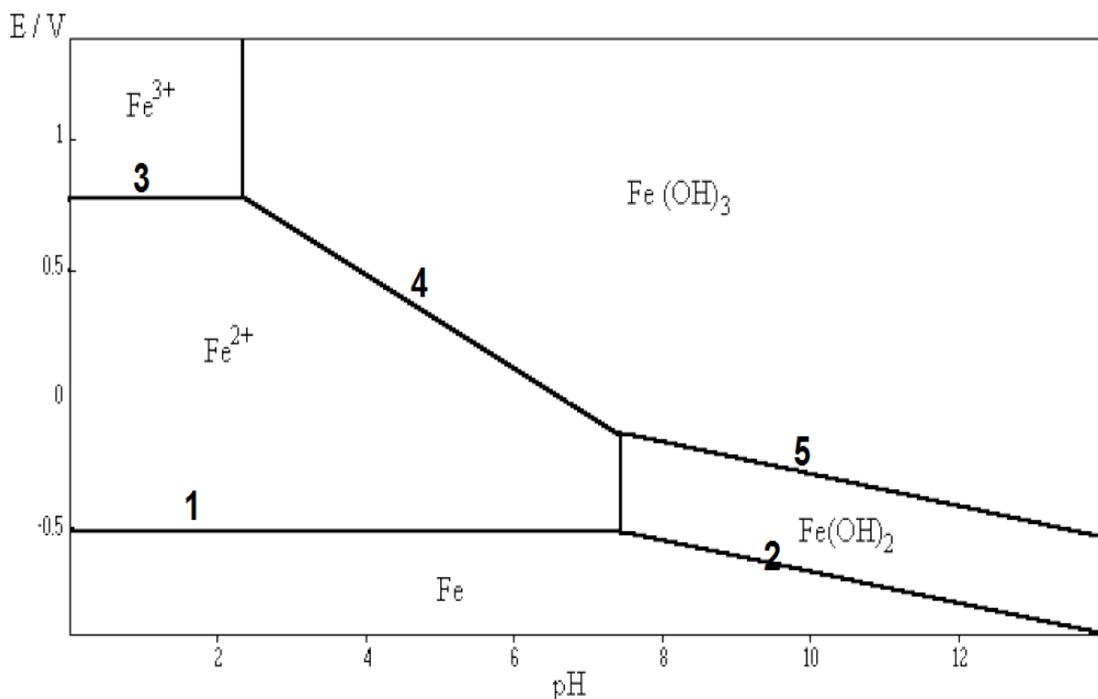
$$E_2(pH=7,45) = E_1(pH=7,45)$$

$$-0,50 = E^\circ(Fe(OH)_2 / Fe) - 0,06 \times 7,45$$

$$E^\circ(Fe(OH)_2 / Fe) = -0,50 + 0,06 \times 7,45$$

$$E^\circ(Fe(OH)_2 / Fe) = -0,053V$$

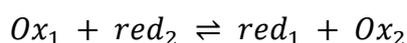
Donc : $E_2 = -0,053 - 0,06 \text{ pH}$



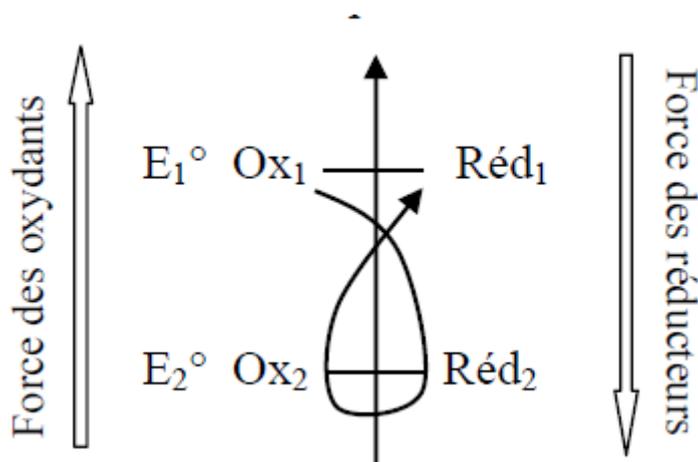
4. Prédiction du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction

4.1. Réaction d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant Ox_1 (Ox_1/red_1) et un réducteur red_2 (Ox_2/red_2) :



Afin de prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction, il est nécessaire de comparer les potentiels associés aux deux couples redox. Ils sont classés par ordre croissant, plus le potentiel est élevé plus la forme oxydée a tendance à accepter les électrons. En pratique on utilise la règle du gamma. L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort (règle du γ).



En toute rigueur, la prévision du sens d'une réaction d'oxydo-réduction doit se faire sur la comparaison des E et non des E° . Cependant, comme le terme $\ln ([\text{Ox}]/ [\text{Red}])$ présent dans la formule de Nernst est généralement faible, les E° donne une bonne indication de prévision.

Si $E_1 = E_2$ le système est à l'équilibre et il n'y a pas d'évolution du système.

La constante d'équilibre dans ce cas est donnée par la relation:

$$\text{LogK} = n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0) / 0.06 \quad (12)$$

4.2 Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples rédox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

demi réaction de réduction: $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

demi réaction d'oxydation : $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1e^-$

la réaction globale : $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Question : La réaction est-elle totale?

On calcul le rapport k_Q en fin de réaction

$$K_{\text{eq}} = [\text{Ce}^{3+}] [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]$$

Les équations de Nernst pour les deux couples redox :

$$\text{Pour } (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) : E_1 = E^\circ_1 + 0,06 \log [\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]$$

$$\text{Pour } (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) : E_2 = E^\circ_2 + 0,06 \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \Delta E^\circ + 0,06 \log ([\text{Ce}^{4+}] \times [\text{Fe}^{2+}] / ([\text{Ce}^{3+}] \times [\text{Fe}^{3+}]))$$

lorsque la réaction est achevée, $\Delta E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2 \Rightarrow \Delta E^\circ = 0,06 \log K_{\text{eq}} \Rightarrow$

$$K_{\text{eq}} = 10^{\Delta E^\circ / 0,06} = 1,47 \cdot 10^{11} \text{ est très grande donc la réaction est totale dans le sens (1)}$$

La mesure de ΔE° constitue un bon moyen de calculer la constante d'équilibre de la réaction

4.3. Dosage d'oxydo-réduction

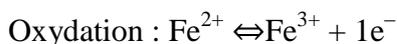
Les réactions d'oxydo-réduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages.

L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur. A l'équivalence on a la relation : $\text{NoxVox} = \text{NredVred}$

Normalité : la concentration des solutions d'oxydants ou de réducteurs est exprimée en normalité. Une solution normale d'un oxydant ou d'un réducteur contient par litre la quantité correspondant à la mise en jeu d'une mole d'électrons dans la réaction d'oxydoréduction à laquelle il doit participer.

Exemple: Dosage d'une solution de MnO_4^- par une solution d'ions ferreux en milieu acide.

Réactions du dosage :



Remarque: On a besoin de H_2SO_4 car MnO_4^- est un oxydant en milieu acide.

Point d'équivalence: la 1^{ère} goutte de MnO_4^- qui donne la coloration violette.

$$\text{NoxVox} = \text{NredVred} \Rightarrow 5\text{CoxVox} = \text{CredVred} \quad (13)$$

$\text{Cred} = 5\text{CoxVox}/\text{Vred}$, Vred : volume versé au point d'équivalence.

5- Piles électrochimiques

5.1. Définition et conventions

Demi-pile et électrode

Une **demi-pile** est l'ensemble constituée par deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et un conducteur ionique(électrolyte) en contact avec un conducteur électronique (métal ou semi-conducteur) . Le conducteur électronique peut être l'une des espèces Ox ou Red considéré.

Exemples :

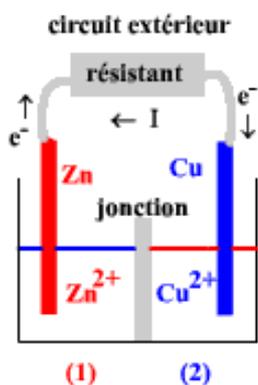
- lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (Ag^+/Ag)
- Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)
- lame de platine plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle barbote du dihydrogène (H^+/H_2)

On appelle **électrode** le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur. Par extension certaines demi piles sont appelées électrodes.

Une électrode siège d'une oxydation est une **anode**. (oxydation à l'anode)

Une électrode siège d'une réduction est une **cathode**.(réduction à la cathode)

5.2.. Etude expérimentale d'une pile : la pile Daniell



c'est une oxydation donc Zn est l'anode
il apparait un excès d'électrons, Zn est le pôle négatif



c'est une réduction, Cu est donc la cathode
il apparait un déficit d'électrons, Cu est le pôle positif

Réalisons le montage d'une pile Daniell. Lorsqu'on ferme le circuit, on constate qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc.

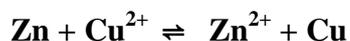
Il est possible de mesurer une tension $U = 1,1 \text{ V}$.

La plaque de cuivre constitue la borne (+). Les électrons arrivent donc sur cette plaque et se combinent aux ions en solution :



La plaque de zinc constitue la borne (-). Les électrons partent de cette plaque, il proviennent de la réaction : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (oxydation).

Il y a donc un transfert d'électrons du zinc métallique vers les ions cuivre (II) :



Une pile est constituée par l'association de 2 demi-piles (appelées également cellules ou éléments), séparées et reliées entre elles par un pont conducteur (appelé aussi pont salin ou pont ionique) ou une membrane perméable à certains ions (paroi poreuse).

Ce pont permet la circulation d'un courant électrique par déplacement de charges.

Les charges sont recueillies par deux électrodes plongeant dans chaque cellule : l'une est l'**anode** l'autre est la **cathode**

Le courant électrique est dû à une migration d'ions en solution entre les deux demi-piles et un déplacement d'électrons dans les fils (il n'y a jamais d'électrons libres dans la solution).

Chaque demi-pile contient les formes oxydée et réduite d'un couple rédox (d'autres espèces inertes vis à vis de Ox et Red peuvent bien sûr être présentes).

Ce montage permet donc de récupérer les électrons mis en jeu dans une transformation électrochimique et les faire circuler à travers un circuit externe.

Il s'ensuit l'apparition d'un courant électrique qui permet d'alimenter un appareil électrique symbolisé dans le circuit par la résistance R

Une telle cellule est appelée "cellule galvanique" (ou pile dans un contexte plus technologique). Elle joue le rôle de générateur.

Dans le cas où il s'agit du même couple rédox dans chaque demi-pile, la pile est appelée

« *pile de concentration* ».

-*Symbole normalisé d'une pile* : (-) $Red_1/Ox_1//Ox_2/Red_2$ (+)

Une simple barre indique l'existence d'une jonction solide/liquide et une double barre représente la séparation entre les deux compartiment (dans notre cas le pont salin).

Par convention, le pole négatif de la pile est toujours situé à gauche de l'écriture

Exemple : pile daniell (-) $Zn/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu$ (+)

Pile cuivre/argent (-) $Cu/Cu^{2+}//Ag^+/Ag$ (+)

5.3. Interprétation thermodynamique de la fem d'une pile.

Définition de la fem (Selon Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).

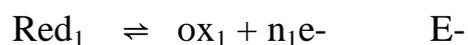
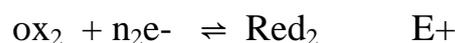
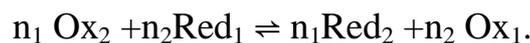
La fem d'une pile électrochimique est posée conventionnellement:

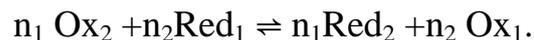
$$\mathbf{f.e.m. = E_+ - E_-} \quad (14)$$

lorsque la pile ne débite aucun courant.

Considérons la pile (-) $Red_1 / Ox_1 / // Ox_2, red_2 / (+)$.

Sachant que la variation d'enthalpie libre d'une réaction d'oxydo réduction est en relation aux potentiels d'équilibre des deux couples (Ox_1/red_1) et (Ox_2/Red_2)





$$\Delta G_r = -n_1 \cdot n_2 \cdot F(E_+ - E_-) \quad (15)$$

La réaction chimique caractérisant la pile doit être thermodynamiquement favorable

($\Delta G_r < 0$), donc ($E_{\text{réduction}} - E_{\text{oxydation}} > 0$)

On détermine la f.e.m. d'une pile en mesurant la différence de potentiel (d.d.p.) entre les deux électrodes à l'aide d'un voltmètre; cette d.d.p. correspond à la différence entre les deux potentiels d'électrodes : (La force électromotrice (f.e.m.) est la valeur maximale de cette d.d.p., et correspond à un courant nul (avant que la pile ne débite)..

Quand on atteint l' état d'équilibre la réaction chimique s'achève La pile ne débite plus. On a alors $\Delta G_r = 0$ et par conséquent: $E(+) = E(-)$

Dans une pile électrochimique, il y a transformation d'énergie chimique en énergie électrique.

Exemples de piles usuelles :

| Appellation courant | Type | Anode/cathode | f.e.m. |
|---------------------|------------|----------------------|--------|
| courante | | | |
| pile saline | Leclanché | Zn/MnO ₂ | 1,5 V |
| Piles alcalines | au mercure | Zn/HgO | 1,35 |
| Piles alcalines | à l'argent | Zn/Ag ₂ O | 1,6 |

Chapitre III

Electrolyse

1. Modes de transport des espèces en solution

Comment se déplacent les espèces en solution?

La cinétique d'une transformation électrochimique qui se produit à la surface d'une électrode peut, dans certains cas, être limitée par la vitesse < d'arrivée > des espèces à l'électrode. D'autre part, le passage du courant au sein d'une solution ne peut être assuré que par le déplacement d'espèces chargées (tandis que dans un circuit électrique, les électrons assurent le transfert de charge).

Ces deux constatations nous incitent à étudier les différents modes de transport que peuvent utiliser les espèces chimiques pour se déplacer en solution.

1.1. La diffusion : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode, Le phénomène de diffusion s'arrête lorsque le système est à l'équilibre. Ce premier mode de transport est un phénomène naturel car il ne nécessite pas d'intervention extérieure.

L'expression du flux de diffusion pour l'espèce A est donnée par:

$$\vec{J}_{A,d} = -C_A u_A \vec{\nabla} \mu_A \quad (1)$$

ou u_A est la mobilité molaire de l'espèce A, qui est liée à la mobilité électrique par la relation: $u_A = Z_A F u_A$; Z_A est le nombre de charge et F est la constante de Faraday.

Le potentiel chimique est lié à la concentration par la relation:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln C_A \quad (2)$$

Où μ_A est le potentiel chimique et C_A la concentration de A d'où:

$$\vec{J}_{A,d} = -u_A RT \vec{\nabla} C_A = -D_A \vec{\nabla} C_A \quad (3)$$

$D_A = u_A RT$ est le coefficient de diffusion d'espèce A, qui dépend de la température.

1.2. La migration : déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique ;

Lorsqu'une différence de potentiel existe entre deux électrodes, il se forme un champ électrique qui engendre l'apparition de forces électriques qui s'appliquent aux espèces chimiques chargées. Ainsi, en solution, lorsqu'un potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, un champ électrique apparaît, imposant aux espèces chargées un sens de déplacement.

Le flux des particules A est le champ vectoriel donné par le produit de la concentration C_A , de la mobilité électrique U_A et du champ électrique E existant dans la solution:

$$\vec{J}_{A,m} = -C_A U_A \vec{E} \quad (4)$$

Avec le champ électrique est le gradient du potentiel électrique:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (5)$$

D'où

$$\vec{J}_{A,m} = -C_A U_A \vec{\nabla}\Phi \quad (6)$$

Les espèces neutres ne sont pas influencées par le champ électrique, donc le flux de migration de celles-ci est nul.

- Les anions migrent vers l'anode.
- Les cations vers la cathode.

1.3. La convection : C'est un processus de transport macroscopique dans lequel les substances dissoutes ou les ions sont entraînés par le mouvement d'ensemble du fluide. Elle est principalement provoquée une par agitation mécanique de la solution (convection forcée).

Le flux de convection pour une espèce A s'exprime par le produit de la concentration C_A et de la vitesse de déplacement du fluide V_f .

$$\vec{J}_{A,c} = C_A V_f \quad (7)$$

Pour trouver le flux total de transport d'une espèce A il faut faire la somme des flux de migration, diffusion et convection:

$$\vec{J}_A = \vec{J}_{A,m} + \vec{J}_{A,d} + \vec{J}_{A,c} \quad (8)$$

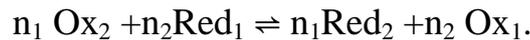
$$\vec{J}_A = C_A V_f - D_A \vec{\nabla}C_A - Z_A F u_A C_A \vec{\nabla}\Phi \quad (9)$$

En remplaçant les flux par les expressions présentées ci-dessus, on obtient le flux total ou relation de Nernst-Planck:

$$\vec{J}_A = C_A V_f - D_A \vec{\nabla} C_A - Z_A F u_A C_A \vec{\nabla} \Phi \quad (10)$$

2. Prédiction des réactions qui se produisent aux électrodes

Soit la réaction:



Avec $E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)} > E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}$

$$\Delta G_r = -n_1 \cdot n_2 \cdot F (E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)} - E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}) \quad (11)$$

La réaction chimique caractérisant la pile est thermodynamiquement favorable

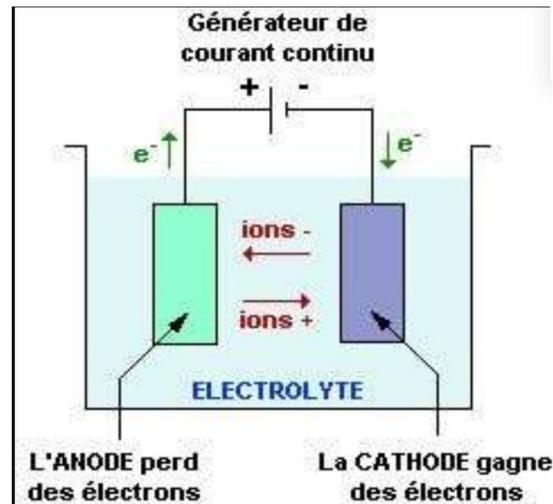
($\Delta G_r < 0$).

La réaction peut être forcée en installant un générateur extérieur qui permet ainsi de recharger la pile.

Grace au générateur de tension extérieur, on impose le sens de déplacement des e^- pour permettre la réduction du moins bon oxydant (Ox_1) et l'oxydation du moins bon réducteur (Red_2) ; autrement dit réaliser les réactions chimiques dans le sens non spontané ($\Delta G > 0$). L'énergie électrique est donc transformée en énergie chimique.

Il s'agit d'une cellule d'électrolyse.

Un électrolyseur est constitué de deux électrodes plongeant dans une solution conductrice (ou deux solutions séparées par un pont salin), reliées à un générateur électrique extérieur permettant d'imposer le sens du passage du courant.

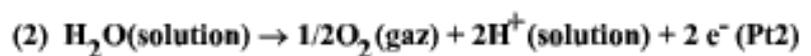
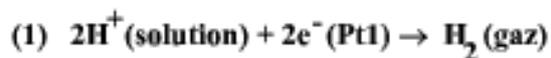
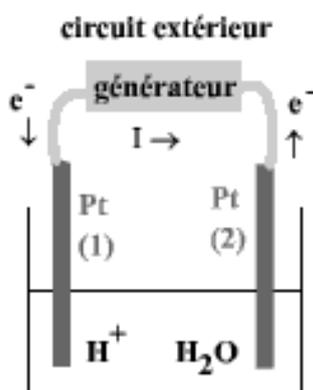


Dans une électrolyse, il y a transformation d'énergie électrique en énergie chimique.

Elle n'est possible que grâce à l'énergie fournie par le générateur. Le générateur extérieur joue le rôle de « pompe à électrons » et permet de réaliser des réactions électrochimiques aux électrodes, non naturelles, autrement dit réaliser les réactions chimiques dans le sens non spontané ($\Delta G > 0$). L'énergie électrique est donc transformée en énergie chimique. On remarque que les deux compartiments jouent des rôles inversés par rapport au cas de la cellule galvanique: anode pour le pôle positif, cathode pour le pôle négatif.

Les définitions de l'anode et de la cathode et les réactions qui s'y déroulent sont les mêmes que pour une cellule galvanique (le courant entre dans l'électrolyseur par l'anode), mais les rôles des électrodes sont inversées lors d'une électrolyse par rapport au fonctionnement en mode générateur. Lors d'une électrolyse, les cations se dirigent vers la cathode tandis que les anions migrent vers l'anode.

La figure présente l'exemple de l'électrolyse de l'eau :



L'électrode, négative, qui reçoit des électrons est le siège d'une réduction.
L'autre électrode, positive, est le siège d'une oxydation.

Le bilan global de la réaction est : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$

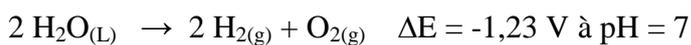
qui n'est pas le sens spontané de l'évolution de la réaction chimique correspondante.

Une telle cellule est une "cellule d'électrolyse". Elle joue le rôle de récepteur.

3. La différence de potentiel à appliquer aux bornes de la cellule électrolytique (Tension de décomposition : ddp)

Pour contraindre une réaction à se dérouler dans le sens non spontané, lors de l'électrolyse, la source de courant extérieure doit fournir une différence de potentiel supérieure à la f.é.m. que produirait la réaction inverse spontanée.

Par exemple, pour réaliser la réaction non spontanée,



une tension, d'au moins 1,23 V, doit être appliquée, à partir d'une source extérieure, pour surmonter la «force motrice» naturelle de la réaction dans le sens opposé.

Lorsqu'on connaît les potentiels standards des couples à chaque électrode, on peut calculer la f.é.m.

Pour les réactions spontanées, nous avons calculé la f.é.m. selon :

$$\Delta E = E (\text{cathode}) - E (\text{anode}) \quad (12)$$

Dans le cas de l'électrolyse, la tension minimum à appliquer aux bornes du générateur sera donnée par

$$\Delta E = E (\text{anode}) - E (\text{cathode}) \quad (13)$$

Remarque:

En pratique, la différence de potentiel appliquée doit être nettement supérieure à la f.é.m. de la pile pour inverser la réaction spontanée.

La tension à appliquer aux bornes de l'électrolyseur est la somme d'un certain nombre de termes :

$$U_{AC} = E_{\text{eq}}^{\text{anode}} - E_{\text{eq}}^{\text{cathode}} + \eta_a + |\eta_c| + (R_{\text{circuit}} + R_{\text{cellule}}) i \quad (14)$$

où $E_{\text{eq}}^{\text{anode}}$ et $E_{\text{eq}}^{\text{cathode}}$ sont les potentiels rédox d'équilibre des couples envisagés à l'anode et à la cathode,

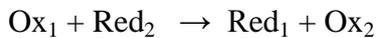
η_a et η_c sont les *surtensions à l'anode et à la cathode* (ces surtensions s'interprètent à partir de courbes dites intensité-potential et rendent compte de problèmes cinétiques aux électrodes),

R circuit est la résistance totale du circuit extérieur à l'électrolyseur (fils +générateur),

R_{cellule} est la résistance de l'électrolyseur (encore appelé cellule électrolytique).

3.1. Condition de l'électrolyse

On considère deux électrodes. À l'électrode (1) se trouvent en présence l'oxydant et le réducteur conjugués du couple Ox_1 / Red_1 et à l'électrode (2) ceux du couple Ox_2 / Red_2 . Les potentiels d'électrode (à l'équilibre thermodynamique) vérifient $E_1 > E_2$, c'est-à-dire que la réaction se fait spontanément dans le sens

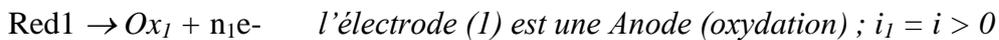


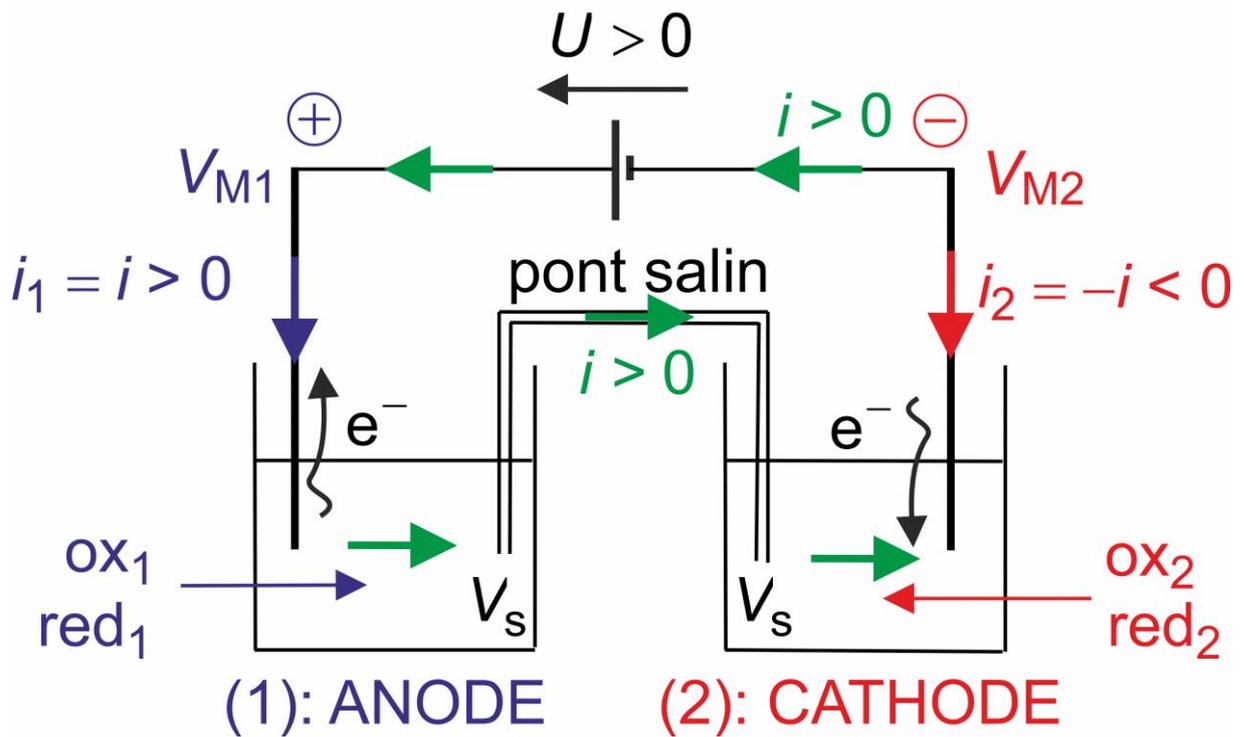
On **impose** à l'aide d'un générateur la tension $U = V_{M1} - V_{M2} > 0$.

Le but est d'obtenir la réaction **inverse de la réaction spontanée** :



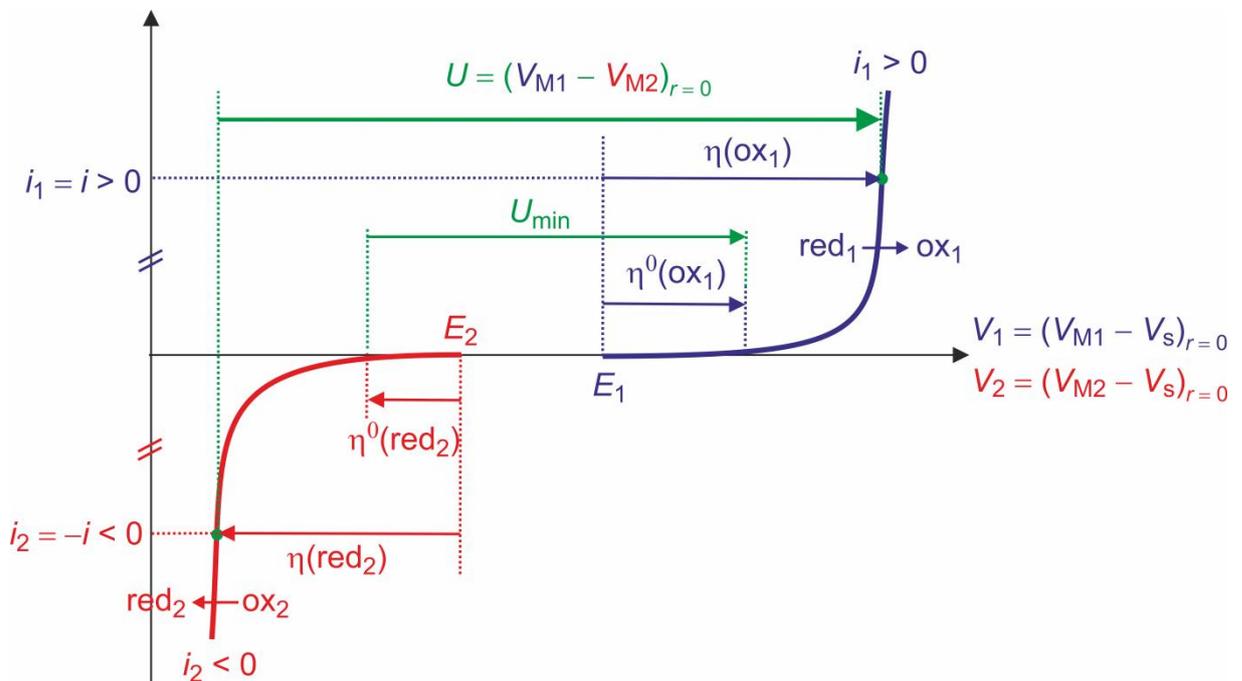
Si $i > 0$, on a les réactions suivantes :





À quelle condition sur U a-t-on $i > 0$?

Les courbes intensité-potential permettent de trouver cette condition



3.2. Loi quantitative de Faraday.

La loi de Faraday permet d'établir les bilans molaires, massiques ou énergétiques pour une électrolyse, elle découle du bilan de matière associé à la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu. En fait, cette loi permet de calculer la quantité maximale de produits formés aux électrodes (la quantité réellement obtenue est plus faible).

Supposons qu'un courant continu *d'intensité constante* I circule dans l'électrolyseur pendant la *durée* Δt . Il a été donc transféré entre l'anode et la cathode la charge

$$Q = I \cdot \Delta t, \quad (15)$$

correspondant au passage de Q/F moles d'électrons, où F est la Faraday ($F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$).

Si la formation *d'une mole* d'un corps donné de *masse molaire* M à l'une des électrodes nécessite l'échange de z moles d'électrons, on pourra alors obtenir au plus n moles de ce corps avec :

$$n = Q/z \cdot F \quad (16)$$

soit encore une masse formée :

$$m = I \Delta t M/zF \quad (17)$$

(c'est la *loi quantitative de Faraday*).

3.3. Rendement faradique

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur ou la pile ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée, le rendement faradique est inférieur à 1 (à 100 %), on le définit comme suit :

$$\rho_F = \frac{P_r}{P_{th}} \quad (18)$$

Si on prend par exemple, le dépôt d'un métal :

P_r :: poids métallique réellement obtenu (g)

P_{th} : donné par la loi de Faraday (g) .

3.4. Rendement énergétique

On définit aussi le rendement énergétique de l'électrolyse :

$$\rho_w = \frac{W_{th}}{W_r} \quad (19)$$

$$W_{th} = \rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t \quad (20)$$

W_{th} = énergie théoriquement nécessaire pour réaliser l'électrolyse avec U_{th} différence de tension d'équilibre entre les deux électrodes.

$$W_r = E_F \cdot I \cdot t \quad (21)$$

$W_r = E_r \cdot I \cdot t$ énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse avec U_r différence réelle de potentiels aux bornes de l'électrolyseur lorsque le courant I passe dans le système.

4. La surtension (η)

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos un courant électrique traverse l'interface électrode/électrolyte.

La surtension représente l'écart entre le potentiel d'électrode ($I \neq 0$) et le potentiel réversible ($I = 0$) : $\eta = E(I \neq 0) - E(I = 0)$

- ✓ Si la surtension est positive on dit qu'elle est anodique : $E(I \neq 0) - E(I = 0) > 0$, elle indique qu'un courant anodique traverse l'interface,
- ✓ Si la surtension est négative on dit qu'elle est cathodique : $E(I \neq 0) - E(I = 0) < 0$, elle indique qu'un courant cathodique traverse l'interface.

- Surtension ohmique

Il peut être liée à la formation d'un film superficiel non conducteur ; solide (phénomène de passivation) ou gazeux ('dégagement d' O_2 d' H_2). Il apparaît donc une résistance supplémentaire au passage du courant.

Ce sont les termes de surtension et de chute ohmique qui coûtent cher à la production.

Une grande partie de la recherche sur les cellules électrochimiques essaye de réduire les surtensions et obtenir une valeur de $R_{cellule}$ la plus faible possible d'accroître leur efficacité. Or, $R = \rho(l/S)$. Il faut donc trouver des électrolytes dont la résistivité est faible, des électrodes de grande surface et de faible écart.

5. Les applications des cellules électrolytiques:

Parmi les applications les plus importantes des cellules électrolytiques on cite:

- ✓ Elaboration des métaux de haute pureté : Cu, Zn Ni (en solution aqueuse), Al, Na, Mg (en sel fondue).
- ✓ Synthèse en chimie organique.
- ✓ Raffinage électrolytique des métaux.
- ✓ Protection contre la corrosion: électrodéposition de couches minces de Zn, Cu, Ni, etc. à la surface des pièces métalliques.

Remarque :

Il existe un troisième type de cellule électrolytique. Il s'agit des accumulateurs. Ce sont des cellules qui peuvent fonctionner à la fois dans le sens galvanique (lors de la décharge de l'accumulateur) et dans le sens électrolytique lors de la recharge:

- ❖ Sens galvanique → décharge de l'accumulateur,
- ❖ Sens électrolytique → recharge de l'accumulateur.

L'exemple le plus courant des accumulateurs est celui au plomb qui est largement utilisé dans l'industrie automobile ($\text{Pb/PbSO}_4 \parallel \text{H}_2 \text{SO}_4 \parallel \text{PbSO}_4 / \text{PbO}_2 / \text{Pb}$)

Remarque : un élément de batterie automobile est une cellule galvanique, cependant quand la batterie est déchargée une électrolyse permet de la recharger.

Chapitre IV

Solutions électrolytiques

1. Solutions électrolytiques

Selon la nature moléculaire ou ionique du soluté, la solution obtenue a des propriétés différentes

On classe les solutions en deux grandes types de solutions aqueuses:

- ✓ Solution ioniques
- ✓ Solution moléculaires

1- La solution est ionique si la solution obtenue est formée d'ions parmi des molécules d'eau.

C'est le cas de la solution aqueuse de sulfate de cuivre **II**. La solution contient des ions cuivre **II** et des ions sulfate. Lors de la réalisation de la solution avec le cristal ionique, le soluté réagit avec l'eau.

2- La solution est moléculaire si elle contient des molécules de soluté (soluté moléculaire) et des molécules d'eau.

C'est le cas de la solution aqueuse de saccharose. La solution contient des ions cuivre **II**

- Une solution électrolytique (solution ionique) est une solution qui contient des ions. Elle conduit le courant électrique alors qu'une solution moléculaire est isolante

Un électrolyte est défini comme une substance qui, une fois dissoute dans un solvant, produit des ions libres, ce qui permet le passage du courant. Lorsque l'électrolyte se retrouve en solution, il se dissocie en anions et cations et la force électrostatique entre ions de charge opposée est tellement grande qu'il est virtuellement impossible de préparer une solution ayant un déséquilibre de charges. L'influence de quelques charges en surplus devient négligeable et on pose que la quantité de charges de signes opposés est pratiquement égale dans la solution. Dans cette situation, le principe d'électroneutralité qui se formule comme ceci est vérifié

$$\sum_i C_i z_i = 0 \quad (1)$$

où Z_i est le nombre de charge de l'ion d'espèce i et C_i sa concentration.

Exemples des substances électrolytiques : les acides, les bases et les sels.

Une substance non électrolytique est une substance qui, lorsqu'elle est en solution, ne laisse pas passer le courant électrique.

Exemples des substances non électrolytiques : le sucre et l'alcool.

Il existe deux types d'électrolytes fort et faible :

- ✓ Electrolytes forts: des substances qui se dissocient complètement dans l'eau donnant des ions de bonnes conductivités électriques.

Exemples : acides forts, les bases fortes, les sels.

- ✓ Electrolytes faibles : des substances qui se dissocient partiellement dans l'eau donnant des ions de faibles conductivités électriques.

Exemples : Acides faibles et les bases faibles.

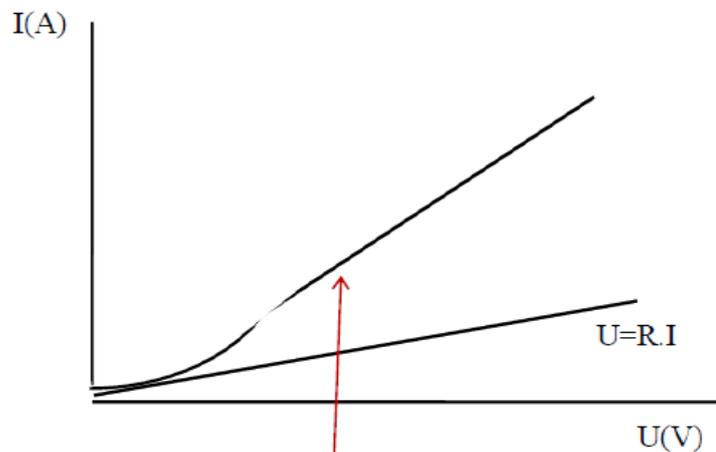
Les études relatives aux électrolytes, portent essentiellement sur deux types de phénomènes.

1) ceux liés aux interactions entre les ions et le solvant d'une part et ceux liés aux interactions entre ions et ions au sein de l'électrolyte.

2) ceux relatifs au déplacement des ions sous l'action d'un gradient de concentration ou sous l'action d'un champ électrique. C'est cet aspect que l'on développe dans ce qui suit en abordant la conductivité des électrolytes.

2. Conductance et conductivité de l'électrolyte

Si on applique une tension à un électrolyte l'allure de la courbe est modifiée. Cet écart de la loi d'Ohm est dû aux phénomènes de polarisation se produisant aux électrodes qui altèrent soit les électrodes, soit la solution.



La résistance s'établit comme la grandeur définie par la loi d'ohm

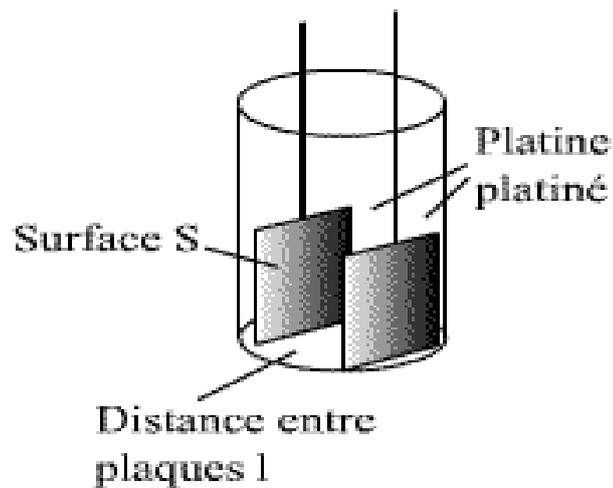
$$U = R.I. \quad (2)$$

La résistance peut s'exprimer, pour un matériau de longueur l et de section s , et en fonction de la résistivité :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (3)$$

Où R est en Ω et ρ est la résistivité en $\Omega.m$.

Pour définir la résistance R d'une solution, il faut la matérialiser à l'aide, par exemple, de deux électrodes fixes circulaires de section S , distantes de l cm. Dans ces conditions, la résistance se définit de la même façon que celle d'un conducteur métallique par l'équation (1)



On définit la conductance comme l'inverse de la résistance exprimée en Siemens: c'est une mesure de la capacité de la solution à transporter un courant électrique.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{l} \times \sigma = k \times \sigma \quad (4)$$

σ est la conductivité ionique de la solution, elle s'exprime en Siemens par mètre ($S.m^{-1}$).

$$\sigma = 1 / \rho \quad (5)$$

Le quotient $(\frac{l}{S})$, noté k , est une caractéristique de la cellule utilisée, il est appelé constante de cellule.

La conductance est influencée par

- ✓ la géométrie de la cellule (l et s),
- ✓ La nature de l'électrolyte,
- ✓ La température.

Le transport du courant dans une solution électrolytique étant assuré par l'intermédiaire de tous les ions, la conductivité d'une solution dépendra donc essentiellement :

i. du nombre d'ions présents, c'est-à-dire de la concentration ;

ii. des caractéristiques propres à chaque type d'ions à savoir leur charge et leur mobilité.

On doit donc s'attendre à ce que σ varie avec la concentration et dépende par ailleurs de la mobilité des ions et du degré de dissociation de l'électrolyte si celui-ci est faible.

3. Conductivité molaire et conductivité équivalente

3.1. Conductivité ionique molaire

Pour une solution ionique peu concentrée, la conductivité ionique σ de la solution est proportionnelle à sa concentration. , on peut penser à définir une conductivité s'affranchissant de la concentration en divisant la conductivité σ par la concentration molaire. On définit ainsi la conductivité ionique molaire Λ_m par

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{C} \cdot 1000 \quad (6)$$

Λ_m en $\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

où C concentration en moles par litre. On multiplie par 1000, car Λ_m concerne la conductivité d'un ml de solution.

Pour un ion i, la conductivité ionique molaire est donnée par :

$$\lambda_i = \sigma_i / C_i, \quad (7)$$

en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Remarque, dans cette formule, C_i est en mol.m^{-3} .

Or :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (8)$$

On peut donc écrire :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i \quad (9)$$

3.2. Conductivité ioniques équivalente

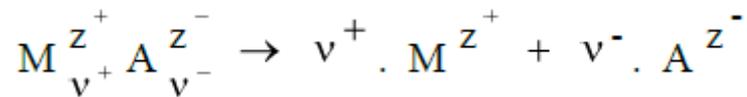
Pour s'affranchir de la charge des ions, on définira la conductivité équivalente Λ par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C \cdot z} \cdot 1000 \quad (10)$$

z charge commune

$$z = z^+ \cdot \nu^+ = |z^-| \cdot \nu^- \quad (11)$$

Pour un électrolyte de type



$$1 \text{ équivalent de } M_{\nu^+}^{z^+} A_{\nu^-}^{z^-} = \frac{1 \text{ mole } M_{\nu^+}^{z^+} A_{\nu^-}^{z^-}}{\nu^+ \cdot z^+} = \frac{1 \text{ mole } M_{\nu^+}^{z^+} A_{\nu^-}^{z^-}}{\nu^- \cdot |z^-|} \quad (12)$$

$$z = \nu^+ \cdot z^+ = \nu^- \cdot |z^-| \text{ et } \Lambda_m = z \cdot \Lambda \quad (13)$$

$$\text{Ou } \Lambda = \frac{\Lambda_m}{z} = \frac{\Lambda_m}{\nu^+ \cdot z^+} = \frac{\Lambda_m}{\nu^- \cdot |z^-|} \quad (14)$$

où $C \cdot z$ = nombre d'équivalents-g d'électrolyte par litre de solution, z étant la charge commune des ions dans la formule de l'électrolyte (ex : $z = 1$ dans KCl, $z = 2$ dans MgCl_2 , $z = 3$ dans FeCl_3).

La signification de Λ_m est donc la conductivité d'un cube de solution de 1 cm de côté contenant une mole d'électrolyte.

La conductivité ionique équivalente Λ correspond à la conductivité d'un cube de solution de 1 cm de côté contenant une mole de charges soit un équivalent-gramme d'électrolyte

4. Variation de la conductivité équivalente avec la concentration.

4.1. Conductivité équivalente limite. Loi de Kohlrausch.

Pour les acides forts, les bases fortes et les sels complètement dissociés dans l'eau, la conductivité équivalente devrait être une constante pour chaque solution, indépendante de la dilution. Cependant, les actions inter-ioniques qui diminuent avec la dilution donnent l'effet apparent d'un accroissement du degré de dissociation de la substance dissoute. Il en résulte que la conductivité équivalente décroît légèrement avec l'augmentation de concentration. On peut par extrapolation déterminer la valeur de la conductivité équivalente à dilution infinie 0 (figure .3.).

Cette limite est en général atteinte pour des concentrations de 10^{-3} à 10^{-4} éq-g par litre. La comparaison du Λ_0 des différents électrolytes à une même température élimine l'influence du facteur de concentration : c'est une grandeur caractéristique de l'électrolyte lui-même.

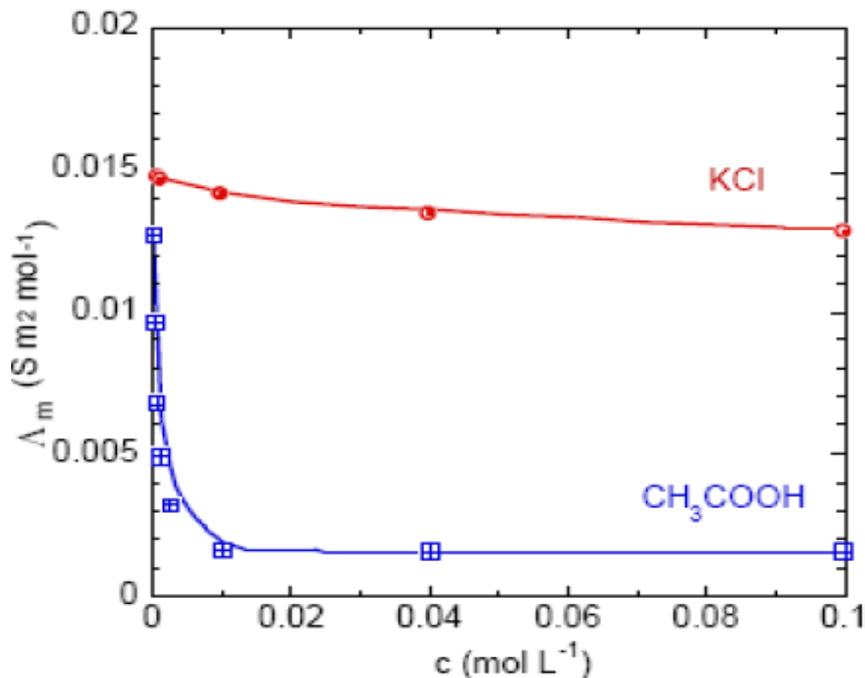


Fig.3

Les courbes $\Lambda_m = f(C)$ indiquent qu'il y a deux classes d'électrolytes :

- (1) électrolytes forts (KCL)
- (2) électrolytes faibles (CH₃COOH).

L'extrapolation à zéro concentration pour déterminer la conductivité à dilution infinie Λ_m^0 :

- Impossible pour CH_3COOH (faible)
- et grossière pour KCl (fort)

L'extrapolation est facile depuis que Kohlrausch (empiriquement) et Onsager (théoriquement) ont montré qu'aux valeurs de C assez faibles, il existe entre la conductivité équivalente à la concentration C , et la conductivité équivalente à dilution infinie Λ_0 , la relation :

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C} \quad (15)$$

Λ_0 = grandeur caractéristique de l'électrolyte lui-même pour $C \rightarrow 0$

où A est une caractéristique de chaque électrolyte. est donc une fonction linéaire de \sqrt{C} .

Cette variation avec la concentration vient de l'interaction entre les ions. Si la solution est concentrée, un ion devient moins mobile car les ions de signe contraire qu'ils croisent dans sa migration sont à une distance moyenne plus petite et ralentissent son mouvement.

Les mobilités (et donc la conductibilité équivalente) tendent à devenir indépendantes de la concentration à dilution infinie.

Interprétation

4.2.Lois d'additivité de Kohlrausch

La conductivité équivalente limite de tout électrolyte fort binaire est la somme de deux termes qui, pour un solvant et une température donnés, sont caractéristiques l'un de l'anion, l'autre du cation.

De plus pour $C \rightarrow 0$, le cation et l'anion se comportent de façon indépendante, les conductivités ioniques ne dépendent que de l'ion considéré. Il est par la suite facile de calculer la conductivité équivalente par additivité pour tout électrolyte, à partir des tables donnant conductivité ionique molaire limite de l'ion (λ_i^0), c'est la **loi d'additivité de Kohlrausch**.

On peut également écrire pour un électrolyte A_xB_y :



$$\Lambda = x \lambda_- + y \lambda_+ \quad (16)$$

Ou, à dilution infinie : $\Lambda^0 = x\lambda_-^0 + y\lambda_+^0$ **(17)**

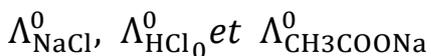
Conductivités ioniques limites à 25 °C de quelques ions sont rapportées dans le tableau suivant :

| Cations | λ_+^0 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$) | Anions | λ_-^0 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$) |
|------------------------------|---|---|---|
| H ⁺ | 350 | OH ⁻ | 122 |
| K ⁺ | 73,62 | Cl ⁻ | 75,5 |
| NH ₄ ⁺ | 73,40 | NO ₃ ⁻ | 70,6 |
| Li ⁺ | 38,70 | CHCOO ⁻ | 40,9 |
| Ag ⁺ | 61,90 | HC ₂ O ₄ ⁻ | 40,2 |

4.3.La conductivité ionique des électrolytes faibles

Puisque les électrolytes faibles ne sont que partiellement dissociés en solution, leur contribution à la conductivité est plus faible que celle des électrolytes forts. Il sera généralement difficile d'extrapoler la conductivité molaire d'un électrolyte faible afin d'obtenir la conductivité molaire à dilution infinie Λ^0 . En revanche, grâce à la propriété d'additivité, il est possible d'obtenir Λ^0 à partir des données pour des électrolytes forts. Par exemple, pour l'acide acétique

connaissant les conductivités limites des électrolytes forts:



En se basant sur la loi d'additivité de Kohlrausch:

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}}^0 = \lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \quad (\text{a})$$

$$\Lambda_{\text{HCl}}^0 = \lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0 \quad (\text{b})$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \quad (\text{c})$$

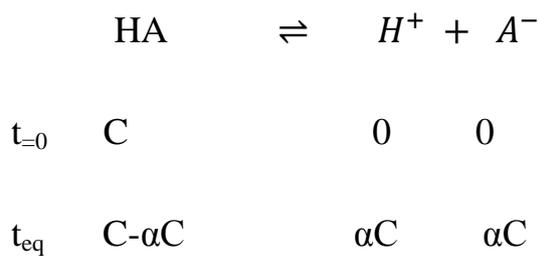
$$(\text{b}) + (\text{c}) - (\text{a})$$

$$\begin{aligned} (\text{b}) + (\text{c}) - (\text{a}) &= \Lambda_{\text{HCl}}^0 + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0 \\ &= \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0 \end{aligned}$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = \Lambda_{\text{HCl}}^0 + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0$$

4.5. Relation de la conductivité et la dissociation d'un acide faible

Soit un acide faible HA avec une constante d'acidité K_a



$$K_a = \frac{(\alpha C)^2}{C - \alpha C} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (18)$$

Pour un électrolyte faible

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (19)$$

donc

$$K_a = \frac{C(\Lambda/\Lambda^0)^2}{1 - (\Lambda/\Lambda^0)} \quad (20)$$

$$K_a(1 - (\Lambda/\Lambda^0)) = C(\Lambda/\Lambda^0)^2 \quad (21)$$

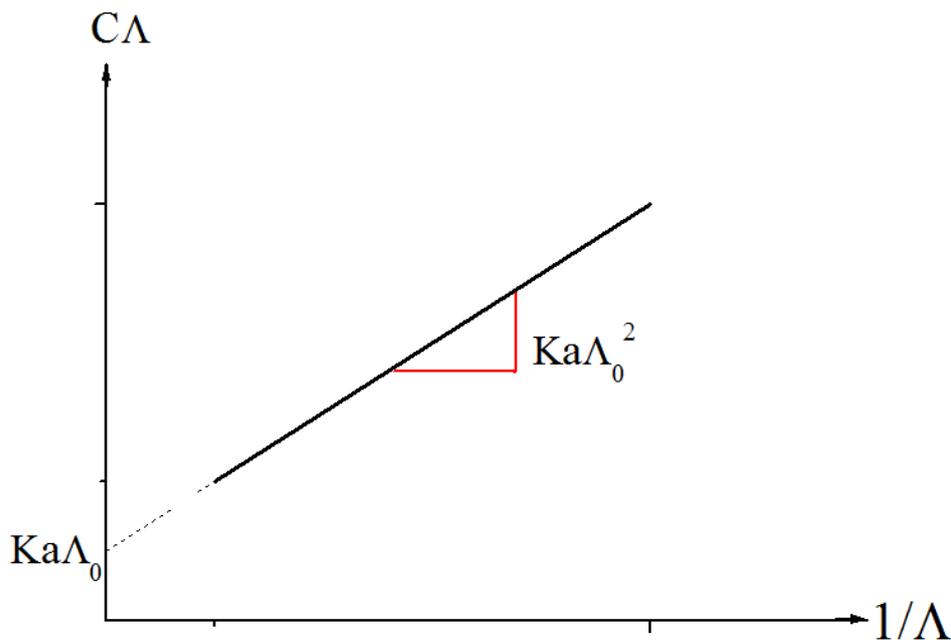
Après simplification

$$C \Lambda = K_a (\Lambda^0)^2 \left(\frac{1}{\Lambda}\right) - K_a \Lambda^0 \quad (22)$$

En posant : $y = C \Lambda$

$$\text{et } x = \frac{1}{\Lambda}$$

$C \Lambda = f\left(\frac{1}{\Lambda}\right)$ est une droite de pente $K_a (\Lambda^0)^2$ et l'extrapolation à l'origine $K_a \Lambda^0$ donne



5. La force ionique

La force ionique est la propriété la plus importante pour décrire la mobilité et l'activité d'une espèce en solution. En effet, la force ionique détermine la relation entre la différence de densité de charge et la différence de potentiel pour deux régions données :

$$\frac{\rho_2 - \rho_1}{\phi_2 - \phi_1} \approx - \frac{2F^2}{RT} I \quad (23)$$

Où :

- ϕ le potentiel électrostatique
- ρ densité de charge
- F la constante de Faraday et R la constante universelle
- La force ionique, notée I , que l'on écrit en concentration molaire, qui s'exprime en molL^{-1} et qui a pour expression :

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i^k c_i z_i^2 \quad (24)$$

- Où k est le nombre d'espèces ioniques présentes dans la solution.
- De manière similaire, la force ionique peut également être définie en molalité ou en fraction molaire.

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i^k m_i z_i^2 \quad (25)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i^k x_i z_i^2 \quad (26)$$

5. Théorie de Debye- Hückel

La théorie de Debye- *Hückel* évalue les interactions entre les ions présents dans un solvant en calculant la différence d'énergie potentielle chimique d'une espèce (i) contenue dans une solution réelle et une solution idéale. Cette différence a pour expression :

$$\mu_i^{\text{réelle}} - \mu_i^{\text{idéale}} = RT \ln \gamma_i \quad (27)$$

Elle est égale à la différence d'énergie potentielle résultant de l'interaction électrostatique des ions. Les ions sont assimilés à des sphères chargées dans un milieu diélectrique continu de constante diélectrique ϵ . L'énergie d'interaction électrostatique entre ions de signes opposés est proportionnelle à la charge des espèces et l'énergie globale d'interaction fait intervenir la somme des produits des concentrations des espèces par le carré de leurs charges.

En utilisant les relations de l'électrostatique et de la thermodynamique, Debye et Hückel ont obtenu une relation qui permet de calculer la valeur du coefficient d'activité γ_i d'un ion i à partir de la force ionique de l'électrolyte, de la constante diélectrique relative du solvant (ϵ) et de la température absolue T selon :

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1+Bd\sqrt{I}} \quad (28)$$

Dans cette relation d , qui s'exprime en mètre, est la distance minimale d'approche de deux ions de charges opposées et A et B des paramètres qui ont pour expressions :

$$A = 1.8246 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \quad (29)$$

$$B = 5.0299 \times 10^{11} (\epsilon T)^{-1/2} \quad (30)$$

Et qui s'expriment respectivement en $\text{mol}^{-1/2} \text{L}^{1/2}$ et en $\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1/2} \text{L}^{1/2}$ lorsque d est en mètre et I en molL^{-1}

Le tableau 3.1 donne les valeurs de A et de B dans les solutions aqueuses en fonction de la température.

| $\theta/^\circ\text{C}$ | ϵ | A | $B \times 10^{-9}$ |
|-------------------------|------------|--------|--------------------|
| 0 | 87,74 | 0,4918 | 3,249 |
| 5 | 85,76 | 0,4952 | 3,257 |
| 10 | 83,83 | 0,4989 | 3,265 |
| 15 | 81,94 | 0,5029 | 3,273 |
| 20 | 80,10 | 0,5071 | 3,282 |
| 25 | 78,30 | 0,5115 | 3,292 |
| 30 | 76,54 | 0,5162 | 3,302 |
| 35 | 74,82 | 0,5212 | 3,313 |
| 40 | 73,15 | 0,5262 | 3,323 |
| 45 | 71,51 | 0,5317 | 3,335 |

5.1. Définition du coefficient moyen d'activité

Les méthodes expérimentales ne permettent pas de mesurer le coefficient d'activité d'une seule espèce. Il est en effet impossible de préparer une solution contenant une seule espèce d'ion.

Dans le cas pris par exemple, de la dissolution totale d'un composé solide de formule $A_{\nu_A} B_{\nu_B}$



Où la solution contient ν_A et ν_B moles d'espèces ioniques A^{z^+} et B^{z^-} respectivement il vient de la relation (18):

$$\mu_i^{\text{réelle}} - \mu_i^{\text{idéale}} = RT \ln \gamma_i$$

$$\mu_i^{\text{réelle}} = \nu_A \mu_{A^{z+}}^{\text{réelle}} + \nu_B \mu_{B^{z-}}^{\text{réelle}} \quad (31)$$

$$\mu_i^{\text{idéale}} = \nu_A \mu_{A^{z+}}^{\text{idéale}} + \nu_B \mu_{B^{z-}}^{\text{idéale}} \quad (32)$$

La différence d'énergie potentielle chimique entre une solution réelle et une solution idéale contenant les espèces A^{z+} et B^{z-} s'écrit alors :

$$\mu_i^{\text{réelle}} - \mu_i^{\text{idéale}} = (\nu_A \mu_{A^{z+}}^{\text{réelle}} + \nu_B \mu_{B^{z-}}^{\text{réelle}}) - (\nu_A \mu_{A^{z+}}^{\text{idéale}} + \nu_B \mu_{B^{z-}}^{\text{idéale}}) \quad (33)$$

Où

$$\mu_i^{\text{réelle}} = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i c_i) \quad (34)$$

$$\mu_i^{\text{idéale}} = \mu_i^\circ + RT \ln(c_i) \quad (35)$$

Des relations (33) à (35)

$$\mu_i^{\text{réelle}} - \mu_i^{\text{idéale}} = \nu_A RT \ln \gamma_+ + \nu_B RT \ln \gamma_- = RT \ln(\gamma_+^{\nu_A} \gamma_-^{\nu_B}) \quad (36)$$

Où γ_+ et γ_- sont respectivement les coefficients d'activité des espèces A^{z+} et B^{z-} .

De la mesure expérimentale de $(\mu_i^{\text{réelle}} - \mu_i^{\text{idéale}})$ on peut déduire celle du produit $(\gamma_+^{\nu_A} \gamma_-^{\nu_B})$ et la valeur du coefficient moyen d'activité défini selon :

$$(\gamma_{\pm})^{(\nu_A + \nu_B)} = \gamma_+^{\nu_A} \gamma_-^{\nu_B} \quad (37)$$

Expression qui s'écrit encore :

$$\gamma_{x\pm} = (\gamma_+^{\nu_A} \gamma_-^{\nu_B})^{\frac{1}{(\nu_A + \nu_B)}} \quad (38)$$

5.2.Expression du coefficient d'activité moyen

En prenant le logarithme décimal des deux termes de la relation (38), il vient :

$$\log \gamma_{\pm} = \log \left((\gamma_+^{\nu_A} \gamma_-^{\nu_B})^{\frac{1}{(\nu_A + \nu_B)}} \right) = \frac{\nu_A \lg \gamma_+ + \nu_B \lg \gamma_-}{\nu_A + \nu_B} \quad (39)$$

En utilisant la relation (28)

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}}$$

on obtient :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{\nu_A z_+^2 + \nu_B z_-^2}{\nu_A + \nu_B} \left(\frac{-A\sqrt{I}}{1+Bd\sqrt{I}} \right) \quad (40)$$

De la relation d'électro-neutralité électrique de la solution, qui s'écrit

$$\nu_A z_+ = \nu_B |z_-| = |z_+ z_-| (\nu_A + \nu_B) \quad (41)$$

Ce qui conduit à :

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1+Bd\sqrt{I}} \quad (42)$$

- Lorsque la solution est faiblement concentrée ($I \ll 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$), le terme $Bd\sqrt{I}$ devient négligeable devant l'unité et les relations de Debye-Huckel se simplifient en :

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 \sqrt{I} \quad (43)$$

$$\log \gamma_{\pm} = - A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (44)$$

(équation limite de Debye – Hückel)

- pour $10^{-2} \leq I \leq 0.5$

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (45)$$

$$\log \gamma_i = - \frac{A|z_i| \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (46)$$

Chapitr V

Mobilité et nombre de transport

1. Notion de mobilité

La conductivité molaire d'un électrolyte nous renseigne sur plus que la concentration d'ions en solution.

- Pour pouvoir interpréter les mesures de conductivités, nous devons savoir pourquoi les conductivités molaires des électrolytes forts sont différentes.

Exemple:

| Solution 0.1 M | Λ_m (S cm ² mol ⁻¹) |
|----------------|--|
| KCl | 128.96 |
| NaCl | 106.74 |
| HCl | 391.32 |

- Cette différence dans la conductivité molaire s'explique par une différence dans la mobilité des ions qui constituent chaque électrolyte.
- Par exemple, les ions H⁺ sont plus mobiles en solution que Na⁺ et K⁺.

La mobilité d'un ion est la vitesse de migration d'un ion dans un champ électrique.

- La notion essentielle est la suivante: bien que le déplacement des ions dans une solution est largement aléatoire, la présence d'un champ électrique influence leur trajectoire et l'on observe une migration nette en solution.

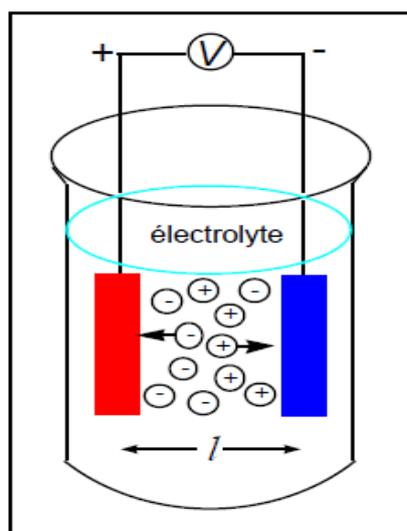


Fig .3

• Lorsqu'un potentiel ΔV est appliqué entre deux électrodes séparées par une distance l , les ions se trouvant dans la solution entre ces électrodes subissent l'effet d'un champ électrique d'une amplitude E définie par

$$E = \frac{\Delta V}{l} \quad (V/m) \quad (1)$$

Dans ce champ électrique, un ion de charge q subit une force Electrostatique

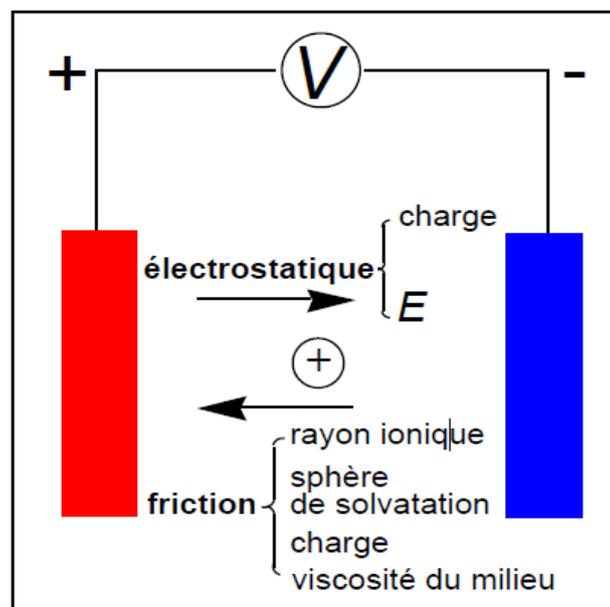
$$F_{el} = qE = \frac{q\Delta V}{l} \quad (2)$$

Le champ appliqué accélère le mouvement du cation (+) vers l'électrode (-) et celui de l'anion (-) vers l'électrode (+).

Par contre, durant son déplacement en solution, l'ion subit une force de friction (frottement) qui freine son accélération. Cette force de friction F_{fr} est proportionnelle à la vitesse de l'ion

$$F_{fr} = F_{viscosité} = -6.\pi.\eta.r.v = -k.v \quad (3)$$

où η est la viscosité du milieu, r le rayon de la particule, et v la vitesse de cette particule.



En régime stationnaire (vitesse constante) :

$$\Sigma \mathbf{F} = \mathbf{0} \quad (4)$$

Or :

$$\Sigma \mathbf{F} = \mathbf{F}_{el} + \mathbf{F}_{fr} \quad (5)$$

La vitesse est donc proportionnelle au champ électrostatique E :

$$v = |q| / k \cdot E \quad (6)$$

Selon le signe de q, v est dans le sens de E ou dans le sens opposé.

On peut donc définir comme grandeur caractéristique d'une espèce la mobilité :

$$\mu = |v / E| \quad (7)$$

la mobilité μ est exprimée en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Et on distingue les mobilités des anions et des cations, notés μ_+ pour les cations et μ_- pour les anions :

$$\mathbf{v}_+ = \mu_+ \cdot \mathbf{E} \quad (8)$$

$$\mathbf{v}_- = \mu_- \cdot \mathbf{E} \quad (9)$$

Λ et λ_i sont proportionnels aux mobilités ioniques.

$$\lambda_i = |z_i| \cdot F \cdot \mu_i \quad (10)$$

Facteurs influençant la valeur de la mobilité

- **Dimension de l'ion.** Plus l'ion est volumineux, moins il se déplace vite : μ est inversement proportionnel au rayon de l'ion.
- **La température.** Plus la température augmente, plus l'agitation moléculaire augmente, et plus le déplacement des ions est aisé : μ augmente avec la température.
- **La concentration.** A dilution infinie, μ tend vers une valeur limite

2.La relation entre la mobilité ionique u_i et la conductivité ionique λ_i :

$$\lambda_i = |z_i| \cdot F \cdot \mu_i \quad (11)$$

où z est la charge de l'ion et F est la constante de Faraday .

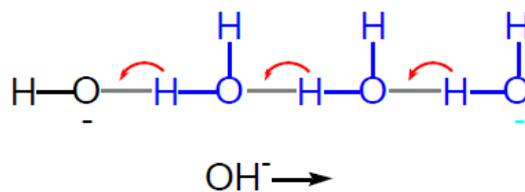
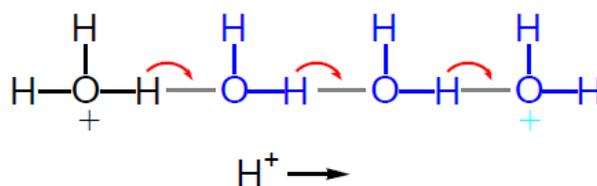
Mobilités ioniques, u° , et conductivités ioniques molaires, λ° , dans l'eau à 25°C

| Ion | λ° / $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ | u° / $10^{-8} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ |
|---------------------------|---|---|
| H^+ | 34.96 | 36.23 |
| Na^+ | 5.01 | 5.19 |
| K^+ | 7.35 | 7.62 |
| NH_4^+ | 7.35 | 7.63 |
| Cl^- | 7.64 | 7.91 |
| OH^- | 19.91 | 20.64 |
| SO_4^{2-} | 16.00 | 8.29 |
| CH_3COO^- | 4.09 | 4.24 |

Les ions H^+ et OH^- possèdent des mobilités beaucoup plus grandes que celles des autres ions.

Cela peut s'expliquer par le **mécanisme de Grotthuss**:

- Il existe un mouvement apparent d'un proton qui implique le réarrangement des liaisons à travers une longue chaîne de molécules d'eau.
- La conductivité est contrôlée par la vitesse de rotation de l'eau dans des orientations dans lesquelles ces molécules peuvent accepter ou donner des protons.



3. Nombre de transport des ions

Comme nous l'avons montré, le passage du courant dans la solution résulte du mouvement des différents ions et en première approximation ces mouvements peuvent être considérés comme indépendants (pour les solutions diluées).

Pour la caractérisation des mécanismes de conduction, essentielle dans les systèmes électrochimiques, outre les mesures de conductivité, il est aussi nécessaire de déterminer chacune des contributions lorsqu'il y a plusieurs porteurs de charge.

Certains ions contribuent plus au transport du courant et à la conductivité que d'autres.

On définit le nombre de transport t_i de chaque ion présent dans la solution, c'est la conductivité de l'ion divisée par la conductivité totale

$$t_i = \frac{|z_i|.C_i u_i}{\sum_j |z_j|.C_j u_j} \quad (12)$$

Chaque nombre de transport représente la contribution de chaque ion au transport du courant par migration,

$$t_i = \frac{i_{migration\ ion}}{i_{migration\ total}} \quad (13)$$

on a nécessairement :

$$\sum_i t_i = 1 \quad (14)$$

4. Détermination expérimentale des nombres de transport par la méthode Hittorf

Il existe deux techniques expérimentales pour la détermination des nombres de transport. La méthode de Hittorf est basée sur des mesures des changements de concentration ionique à proximité des électrodes. La méthode de la frontière mobile consiste à mesurer la vitesse de déplacement de la frontière entre deux solutions due à un courant électrique.

Méthode Hittorf

Dans la méthode Hittorf, l'électrolyse est réalisée dans une cellule à trois compartiments: anode, central et cathode . La mesure des changements de concentration dans les compartiments anodique et cathodique détermine les nombres de transport.

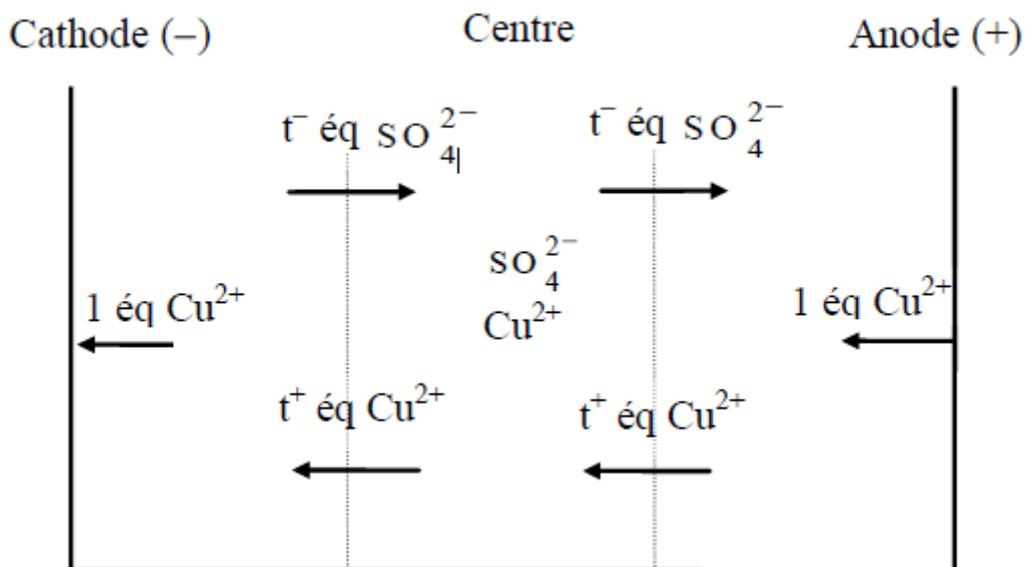
Cette cellule de Hittorf est également conçue pour récupérer de manière précise les contenus de ces compartiments de façon à titrer l'électrolyte anodique et l'électrolyte cathodique après électrolyse.

On contrôle par ailleurs le nombre de coulombs ayant traversé la cellule afin de connaître par l'application de la loi de Faraday la quantité d'électrolyte décomposé.

Le courant doit être suffisamment faible pour éviter tout échauffement ; il doit néanmoins permettre une modification de concentration suffisante pour un titrage précis et ceci dans le temps le moins long possible pour éviter l'intervention de la diffusion. On règle le courant entre 10 et 20 mA.

Pour l'électrolyse du sulfate de cuivre (II) aqueux (CuSO_4) à titre d'exemple, avec $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$,

- la réaction cathodique est la réduction $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$
- la réaction anodique est l'oxydation correspondante de Cu en Cu^{2+} .



Bilan cathodique



Références Bibliographiques

- [1] Chimie des solutions M. Roche, J. Desbarre, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, Tec et Doc Lavoisier(1990).
- [2] **Chimie analytique** ; Skoog, West, Holler ; traduction et révision scientifique de la 7e édition américaine par Claudine Buess-Herman, Josette Dauchot-Weymeers et Freddy Dumont (1997).
- [3] **Chimie tout en un PSI-PSI* Cours et exercices corrigés** ; Bruno FOSSET , Jean-Bernard BAUDIN , Frédéric LAHITÈTE , Valéry PRÉVOST ; Editeur : DUNOD (2008).
- [4] **De la chimie des solutions à l'électrochimie-Thermodynamique et cinétique électrochimiques** ; Emmanuel Briot , Didier Devilliers , Denise Krulic, Eric Mathé ; Editeur : ELLIPSES (2020).
- [5] **De l'oxydoréduction à l'électrochimie** ; Yvan Verchier, Frédéric Lemaitre ; Editeur : ELLIPSES (2006)
- [6] **Chimie** PSI PSI*, Pascal Frajman, Collection : Classe Prépa 2^{ème} édition , Editeur : NATHAN (2008).
- [7] **Chimie analytique des solutions** , M.Beljean-Leymarie, J.-P.Dubost, M. Galliot-Guilley ; Editeur : ELSEVIER-MASSON(2006).
- [8] **Cours de chimie physique** ;V.Kiréev ,Editions Mir.Moscou (1981)