

Matière : UEF1-Electrochimie

Contenu de la matière :

Chapitre I: Solutions et phénomène de solubilisation

- 1 - Ionisation et constante de dissociation.
- 2 - Concentrations et activités.
- 3 Conductibilité électrique.
- 4- Solutions moléculaires et ioniques.

Chapitre II : Oxydo-Réduction

1. Rappel Définitions, Nombre d'oxydation, Équilibrage des réactions d'oxydoréduction
2. Potentiel de réduction
3. Prévisions des réactions d'oxydoréduction
4. Electrode réversible à hydrogène
5. Fonctionnement d'une pile à oxydoréduction
6. F.E.M. d'une pile

Chapitre III : Electrolyse

1. Modes de transport
2. Prévision des réactions qui se produisent aux électrodes
3. Tension de décomposition
4. Surtension

Chapitre IV: Solutions Electrolytiques

1. Conductance et conductibilité.
2. Force ionique- lois de FICK.
3. Formule de KOHLRAUSCH.

Chapitre I: Solutions et phénomène de solubilisation

Introduction

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 solutes, dissous en petites quantités. L'espèce chimique mise en solution (solute) peut être constituée de :

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

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- Dissolution d'un solide ionique dans un solvant polaire.

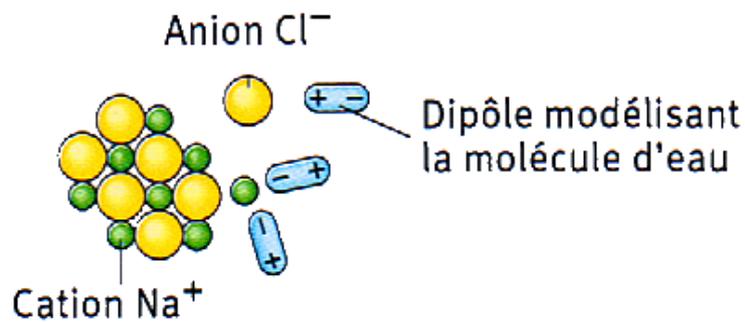
1.1 Dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

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

- 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 :

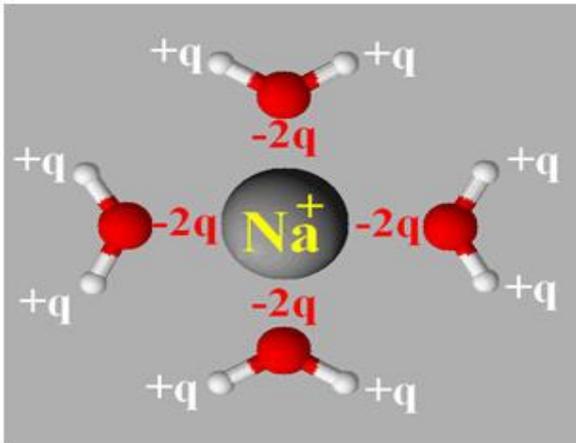
► Première étape : Dissociation du solide ionique.

- 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.



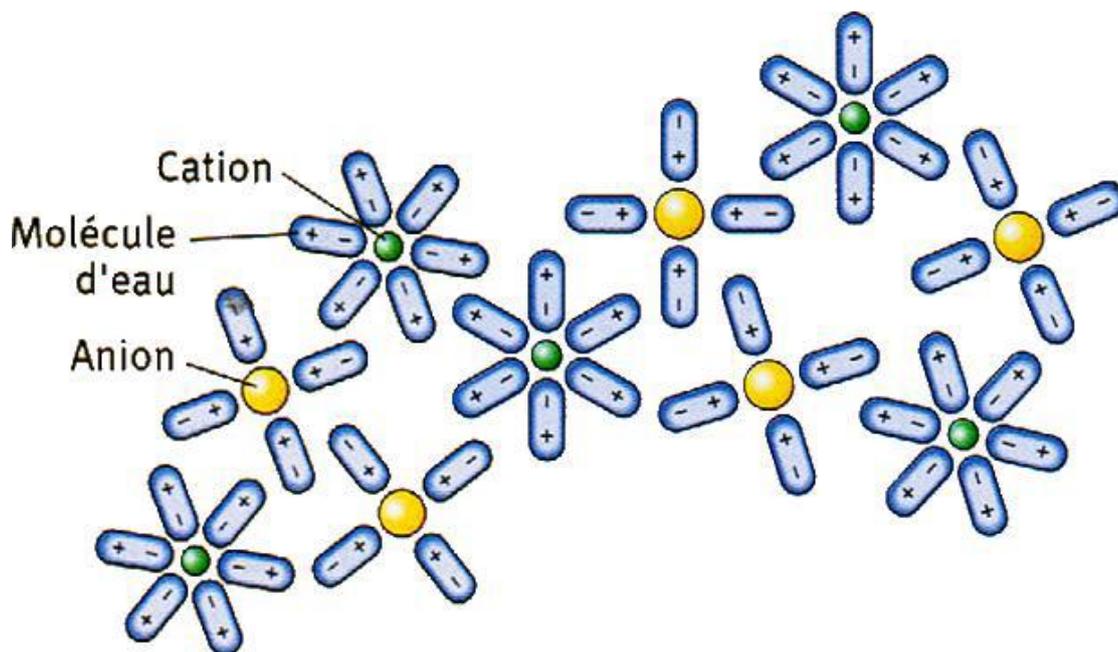
► Deuxième étape : Hydratation des ions.

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



► **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.



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 . Plus la constante diélectrique ϵ est grande, plus elle empêche les interactions électrostatiques entre ions de charge opposée.

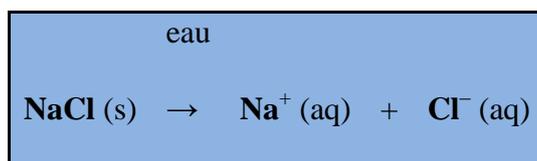
Les solvants peuvent donc être classés en solvants :

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

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.

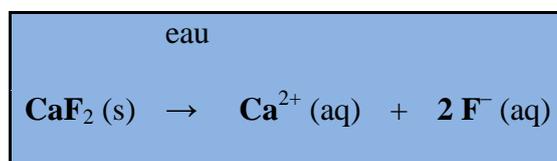
- La formule du cristal : NaCl (s)
- Formule des ions hydratés : on utilise la notation simplifiée suivante :
- Na^+ (aq) et Cl^- (aq)
- On ne précise pas le nombre de molécules d'eau qui entoure chaque ion.
- Équation de dissolution :



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. :



2- Concentrations et activités.

2.1 Concentration d'un ion en solution

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.

Il existe plusieurs autres expressions de la concentration :

1- Concentration molaire en soluté :

La concentration molaire en soluté apporté dans une solution représente la quantité de matière de soluté S dissoute dans un volume de solution.

$$C_s = \frac{n_s}{V_{sol}}$$

- n_s : quantité de matière de soluté mise en solution (mol).
- V_{sol} : volume de la solution (L).
- C_s : concentration molaire en soluté apporté (mol/L).

2- Concentration massique :

Cette concentration prend en compte le rapport de la masse de soluté et le volume total de la solution.

$$\frac{\text{Masse soluté (g)}}{\text{Volume de solution (l)}}$$

l'unité de concentration massique est le g/L (gramme par litre)

3. Le % en masse :

$$\frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution}} \cdot 100$$

4. La molalité :

Nombre de moles de soluté / masse de solution (unité : mol.kg⁻¹)

5. Titre en volume ou fraction volumique :

Volume de soluté / volume total de la solution

6. Titre en masse ou fraction massique :

Masse de soluté / masse total de la solution

7. Titre en moles ou fraction molaire :

Nombre de mole de *soluté* / nombre de moles total

2.2 L'activité chimique

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. La notion d'activité chimique est surtout employée pour les phases liquide et solide.

$$a_i = \gamma_i C_i$$

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 (fractions molaires), dans la même phase (gaz, liquide 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^{-3} 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 $a = C$.

3. La conductivité dans les électrolytes

La conductivité d'une solution est une mesure de la capacité d'un soluté à

transporter une charge, elle 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 .

4. 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 grands 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: REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

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.

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 :

H₂O: N.O (O) = -2, N.O (H) = +1

NO₂ : 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, Cu²⁺ : N.O(Cu) = +2, Fe³⁺ : N.O (Fe) = +3

3. Potentiels d'oxydo - réduction- Equation de Nernst

3.1 Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E⁰, E⁰ est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (P = 1atm, T = 25°C)
Notation : E⁰(Ox/red).

Par convention: E⁰ (H⁺/H₂) = 0 V.

Toutes les valeurs de E⁰ sont alors repérées par rapport à E⁰ (H⁺/H₂).

Exemple : E⁰ (Fe²⁺/Fe) = - 0,44 V, E⁰ (MnO₄⁻/Mn²⁺) = 1,51 V,

E⁰ (Fe³⁺/Fe²⁺) = 0.77 V.

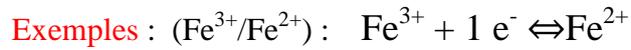
3.2 Equation de Nersnt :

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E⁰ mais aussi des concentrations en solution.

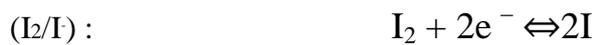
aOx + né ⇌ b red

$$E_{(\text{ox/red})} = E^{\circ}_{(\text{ox/red})} + 0,06 / n \log ([\text{Ox}]^a / [\text{red}]^b) \text{ (Equation de Nersnt)}$$

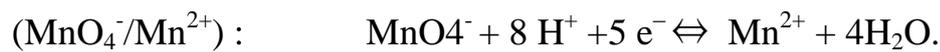
n : nombre d'électrons mis en jeu



$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^{\circ} + 0,06 / 1 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$



$$E_{(\text{I}_2/\text{I}^{-})} = E^{\circ} + 0,06 / 2 \log ([\text{I}_2]/[\text{I}^{-}]^2)$$



$$E_{(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+})} = E^{\circ} + 0,06 / 5 \log ([\text{MnO}_4^{-}] \times [\text{H}^{+}]^8) / [\text{Mn}^{2+}]$$

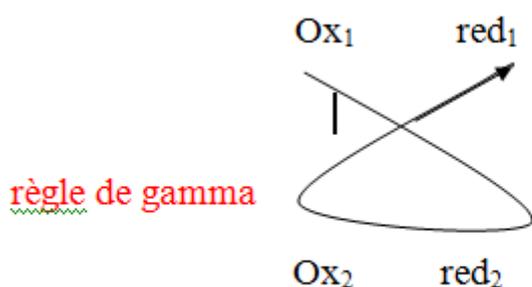
4. Réaction d'oxydo-réduction

4.1 Définition :

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) :



Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E^{\circ} (\text{Ox}_1/\text{red}_1) > E^{\circ} (\text{Ox}_2/\text{red}_2)$ (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



4.2 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.

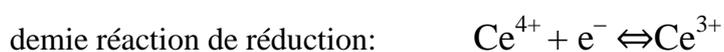
- 1) Reconnaître les éléments dont le DO varie au cours de la réaction, indiquer le DO initial, le DO final; évaluer la variation en tenant compte du nombre d'atomes oxydés ou réduits. Placer les coefficients convenables exprimant que ces variations secompensent.
- 2) La somme des charges doit être la 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 H₂O.
- 4) Enfin vérifier la conservation des atomes d'oxygène.

4.3 Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples rédox (Ce⁴⁺/Ce³⁺) et (Fe³⁺/Fe²⁺):

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

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



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

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 :

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

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

4.4 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 : $N_{\text{ox}}V_{\text{ox}} = N_{\text{red}}V_{\text{red}}$

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 H₂SO₄ car MnO₄⁻ est un oxydant en milieu acide.

Point d'équivalence: la 1^{ère} goutte de MnO₄⁻ qui donne la coloration violette.

$$N_{ox}V_{ox} = N_{red}V_{red} \Rightarrow 5C_{ox}V_{ox} = C_{red}V_{red}$$

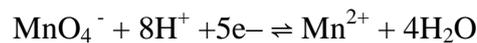
$C_{red} = 5C_{ox}V_{ox}/V_{red}$, V_{red} : volume versé au point d'équivalence.

5-Différents paramètres influençant le potentiel redox d'un système

1-Influence du pH sur le potentiel d'un système:

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

Soit la réaction



$$E = E^\circ + (0.06/5) \text{Log} ([H^+] \times [MnO_4^-]) / ([Mn^{2+}])$$

$$E = E^\circ - (8/5)0.06\text{pH} + (0.06/5)\text{log}[MnO_4^-] / ([Mn^{2+}])$$

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

$$E = E_0 + (0.06/5) \text{Log} [MnO_4^-] / ([Mn^{2+}])$$

On voit que si E est supérieur à E₀, [MnO₄⁻] est supérieur à ([Mn²⁺]) et inversement

$$E = 1.51 + 0,096 \text{ pH} + 0,012 \text{ log}[MnO_4^-][Mn^{2+}]$$

E₀ : potentiel standard apparent = 1,51+0,096 pH

E₀ = f(pH) une **droite**

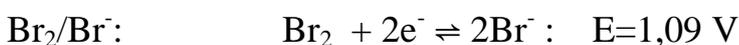
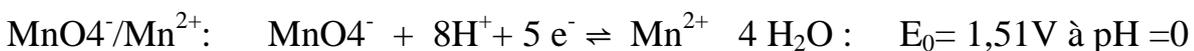
- pente = 0,096

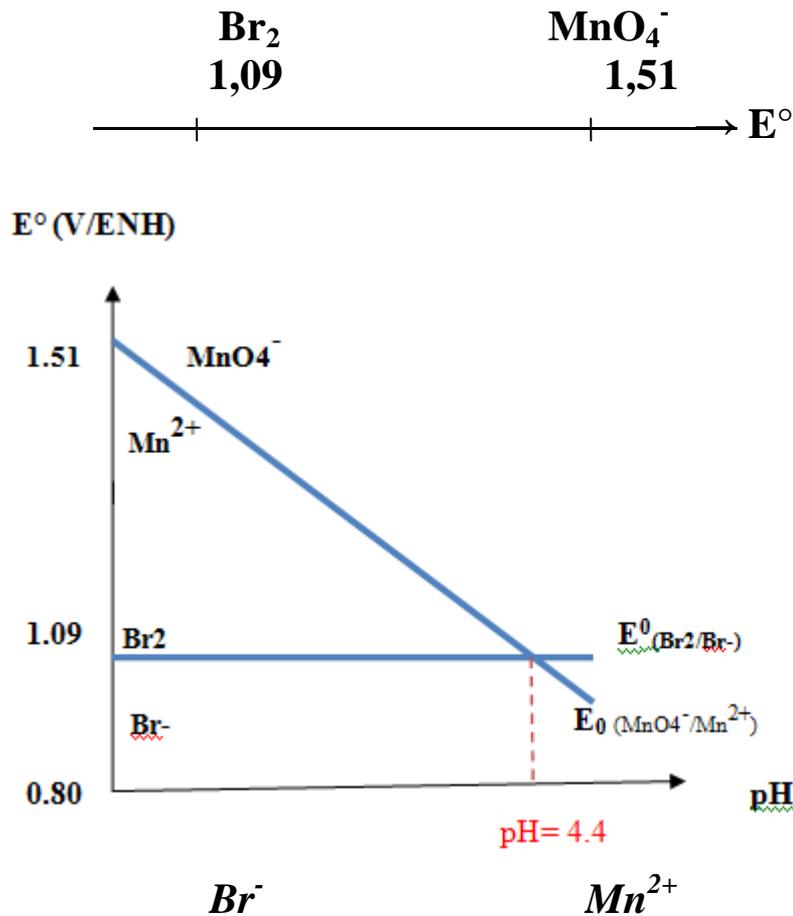
à **pH = 0** : E₀ = E° = 1,51 V

à **pH = 7** : E_{0pH=7} = 1.51 + 096 x7 = 0,84 V

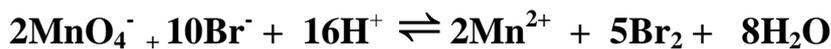
-Variation du pouvoir oxydant en fonction du pH.

Considérons les 2 couples suivants :





à $\text{pH} = 0$: MnO_4^- est capable d'oxyder Br^- suivant la réaction :



• La réaction est impossible à $\text{pH} = 7$ $E_0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = 0,84\text{V}$

2. Influence de la précipitation

On a vu que la relation de Nernst, en solution aqueuse faisait intervenir les concentrations 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 : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

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

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.

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

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

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

$$(2) \quad \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0.06 \text{Log} K_s - 0.06 \text{Log} [\text{Cl}^-] \quad (E1)$$

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

$$(2) \quad E = E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Cl}^-)} + 0.06 \text{Log} 1 / [\text{Cl}^-] \quad (E2)$$

Par identification de (E1) et (E2) :

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

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. 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:

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

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

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



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

La valeur du potentiel devient donc :

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E^{\circ}_{(F3+/Fe2+)} + 0.06 \text{Log} ([Fe(CN)_6^{3-}] \cdot K_2 / [Fe(CN)_6^{4-}] \cdot K_1)$$

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E^{\circ}_{(F3+/Fe2+)} + 0.06 \text{Log} K_2 / K_1 + 0.06 \text{Log} ([Fe(CN)_6^{3-}] / [Fe(CN)_6^{4-}])$$

$E^{\circ}_{(F3+/Fe2+)} + \mathbf{0.06 \text{Log} K_2 / K_1}$: potentiel standard apparent du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et le potentiel standard du couple $([Fe(CN)_6^{3-}] / [Fe(CN)_6^{4-}]$

$$E_{0(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = \mathbf{0.41V/ENH}$$

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

6- Piles électrochimiques

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.

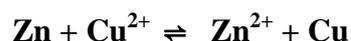
Il est possible de mesurer une tension $U = 1,1 \text{ V}$.

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) :



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)

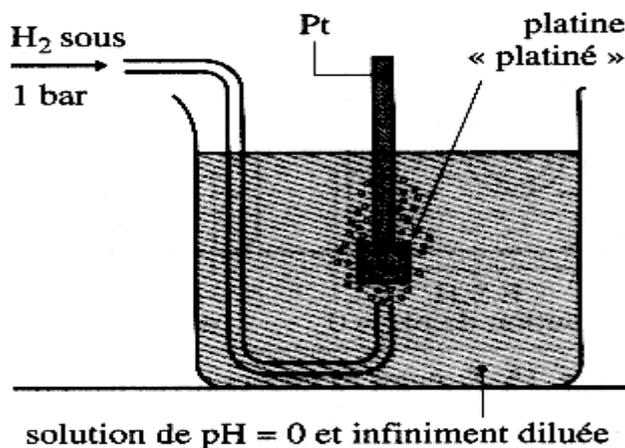
Une électrode siège d'une réduction est une **cathode**. (réduction à la cathode)

2. 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 $H^+/H_2(g)$ 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 $pH = 0$ 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 : $Pt | H_2(g) | H_3O^+ ||$

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**. $E_{(Ox/Red)}$ 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 $E^\circ_{(Ox/Red)}$.

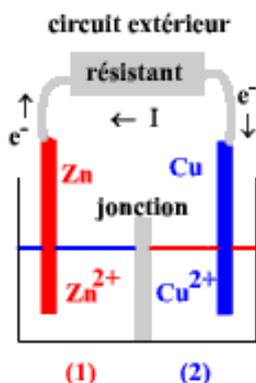
Exemples :

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

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

De cette définition il résulte que : $E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0 \text{ V}$

3. 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.

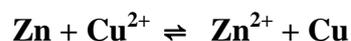
Il est possible de mesurer une tension $U = 1,1 \text{ V}$.

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 : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ (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*

Electrochimie

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 pôle négatif de la pile est toujours situé à gauche de l'écriture

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

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

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

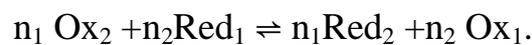
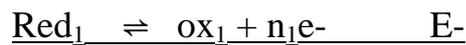
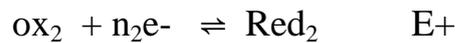
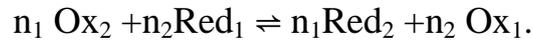
Définition de la fem (Selon Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).

La fem d'une pile électrochimique est posée conventionnellement:

$$\mathbf{f.e.m. = E_+ - E_-} \quad \text{lorsque la pile ne débite aucun courant.}$$

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 (Ox₁/red₁) et (Ox₂/Red₂)



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

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	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. 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.

- 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.

-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.

- la convection : principalement par agitation mécanique de la solution

2. L'électrolyse.

Lorsque la réaction redox n'est pas spontanée, $\Delta G_r > 0$. Alors $E_{ox} < E_{red}$

La réaction peut être forcée en installant un générateur extérieur qui permet ainsi de recharger la pile. Il s'agit d'une cellule d'électrolyse. C'est l'opération inverse de l'étude précédente. 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.

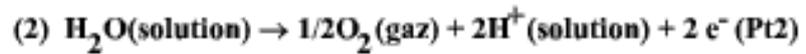
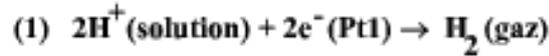
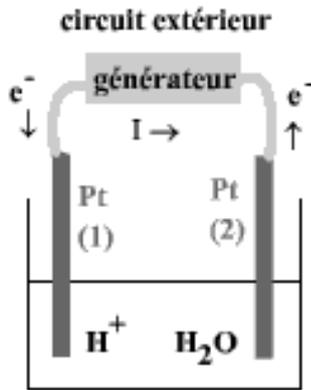
Le générateur extérieur joue le rôle de « pompe à électrons » et permet de réaliser des réactions électrochimiques aux électrodes, non naturelles compte tenu des potentiels redox des couples mis en présence.

Les définitions de l'anode et de la cathode et les réactions qui s'y déroulent sont les mêmes que précédemment (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.

2.1 -Cellule électrolytique

On considère maintenant le cas où le circuit extérieur comporte un générateur de courant qui va donc imposer le sens de circulation des électrons.

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 :



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.

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

2.2 La ddp à appliquer.

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

$$U_{AC} = E_{\text{éq}}^{\text{anode}} - E_{\text{éq}}^{\text{cathode}} + \eta_A + |\eta_C| + (R_{\text{circuit}} + R_{\text{cellule}}) i$$

où $E_{\text{éq}}^{\text{anode}}$ et $E_{\text{éq}}^{\text{cathode}}$ 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-potentiel 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).

Ce sont les termes de surtension et de chute ohmique qui coûtent cher à la production. On cherche à obtenir une valeur de R_{cellule} la plus faible possible. 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.

2.3 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

$Q = I \cdot \Delta t$, 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* A 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 :

$$N = Q/z.F$$

soit encore une *masse formée* :

$$m = I \Delta t A/zF$$

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

2.4 Applications industrielles de l'électrolyse.

- Raffinage électrolytique des métaux (pour obtenir des puretés > 99,90 %).
- Placage de métaux (argenture, chromage, électrozingage, nickelage, ...)
- Préparation du dichlore par électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl,
- Préparation du sodium par électrolyse du chlorure de sodium fondu.

Chapitre IV: Solutions Electrolytiques

Le courant électrique, induit par une différence de potentiel, résulte du déplacement d'électrons dans les métaux et d'ions dans les solutions. Le phénomène d'électrolyse illustre bien cette définition.

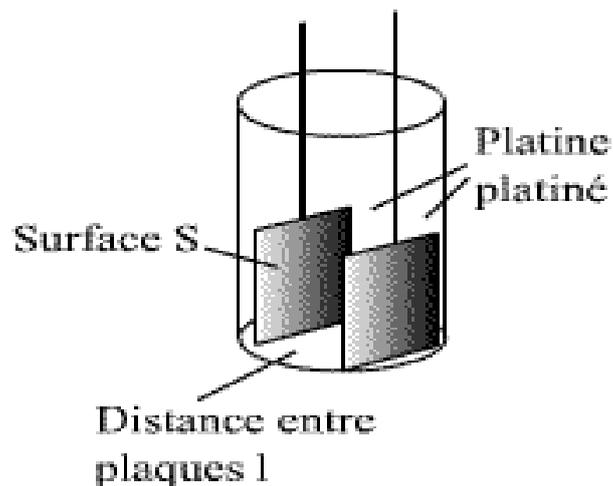
1. Résistance et résistivité de l'électrolyte

La résistance s'établit comme la grandeur définie par la loi d'ohm ($u = R.i$). La résistance peut s'exprimer, pour un matériau de longueur l et de section s , et en fonction de la résistivité :

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad \text{en } \Omega$$

Où 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



2. Conductance et conductivité de l'électrolyte

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

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{l} \times \sigma = k \times \sigma$$

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

$$\sigma = 1 / \rho$$

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

3. Mobilité de l'ion

Les solutions aqueuses d'électrolytes conduisent le courant électrique par migration des ions sous l'effet du champ électrique E (A condition d'éviter l'électrolyse, courant continu exclu, la loi d'Ohm se vérifie). Soumis à un champ électrique \mathbf{E} , les ions se déplacent à une certaine vitesse (\mathbf{v}). On remarque expérimentalement que le rapport de $|\mathbf{v}|$ sur $|\mathbf{E}|$ est constant, ce qui amène à définir la notion de mobilité :

$$\mu = |\mathbf{v} / \mathbf{E}|, \text{ en } m^2.V^{-1}.s^{-1}.$$

Où v est la vitesse de déplacement de l'ion dans la solution soumise à une différence de potentiel caractérisé par un champ électrique E .

En régime stationnaire (vitesse constante) :

$$\Sigma \mathbf{f} = m\mathbf{a} = \mathbf{0}$$

Or :

$$\Sigma \mathbf{f} = \mathbf{F}_{\text{électrostatique}} + \mathbf{F}_{\text{viscosité}}$$

$$\mathbf{F}_{\text{électrostatique}} = q\mathbf{E}$$

$$F_{\text{viscosité}} = - 6.\pi.\eta.r.v = - k.v$$

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

La vitesse est donc proportionnelle au champ électrostatique E :

$$v = |q| / k . E$$

$$v = e / k . E$$

Selon le signe de q , v est dans le sens de E ou dans le sens opposé. On peut donc définir comme grandeur la mobilité :

$$\mu = | v / E | = e / k = e / (6 \pi \eta r)$$

Comme une grandeur caractéristique d'une espèce.

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

$$v_+ = \mu_+ . E$$

$$v_- = \mu_- . E$$

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.

4. Loi de Kohlrausch

La loi de *Kohlrausch* exprime la conductivité d'une solution (d'un électrolyte) en fonction des différents paramètres qui définissent chaque ion constituant la solution.

Sa principale utilisation tient dans le fait qu'elle exprime une **relation de proportionnalité entre la conductivité et les concentrations** des espèces chargées en solution.

Ainsi la conductivité dépend de la concentration de la solution, on définit la conductivité de l'électrolyte rapportée à la concentration (conductivité molaire). Elle est notée Λ :

$$\Lambda = \sigma / C, \text{ en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

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

A dilution infinie, $\lim (\Lambda_{C \rightarrow 0}) = \Lambda^\circ$. Conductivité équivalente limite, caractéristique de l'électrolyte à température fixée.

4.1 Conductivité molaire ionique

C'est la conductivité molaire pour un ion :

$$\lambda_i = \sigma_i / C_i, \text{ en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

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

Or :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

On peut donc écrire :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$$

4.2 Valeurs limites à dilution infinie

Λ et λ_i sont proportionnels aux mobilités ioniques.

$$\lambda_i = |z_i| \cdot F \cdot \mu_i$$

On définit donc : la conductivité molaire limite (Λ°) et la conductivité molaire ionique limite (λ_i°), à dilution infinie.



$$\Lambda = a \lambda(A^{n^-}) + b \lambda(B^{n^+})$$

Ou, à dilution infinie :

$$\Lambda^\circ = a \lambda^\circ(A^{n^-}) + b \lambda^\circ(B^{n^+})$$

A dilution infinie, Λ tend vers Λ° et λ_i tend vers λ_i° , et on constate que :

$$\Lambda \sim \Lambda^\circ \text{ et } \lambda_i \sim \lambda_i^\circ.$$

La loi de Kohlrausch devient :

$$\sigma = \sum_i \cdot \sigma_i = \sum_i \cdot C_i \cdot \lambda_i$$

$$\sigma \sim \sum_i \cdot C_i \cdot \lambda_i^\circ$$