

UNIVERSITE D'ABESS LAGHROUR  
FACULTE DE SCIENCE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**Unité d'Enseignement Fondamentale : UEF13**  
**Matière-F131 : Electrochimie**

---

*Enseignante : Samai Salima*

## Semestre 5

**Unité d'Enseignement Fondamentale : UEF13**

**Matière-F131 : Electrochimie**

**Crédits : 6**

**Coefficient : 3**

**Contenu de la matière :**

### **Chapitre I: Solutions et phénomène de solubilisation**

- 1 - Ionisation et constante de dissociation.
- 2 - Concentrations et activités.
- 3 .Force ionique

### **4- Théorie de Debye Huckel.**

### **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- les familles des électrodes
- 5- les électrodes de références
- 6- influence de : précipitation, complexation et pH sur le potentiel redox (diagramme E – pH)

### **Chapitre III : Electrolyse**

- 1- Modes de transport
- 2- Prévision des réactions qui se produisent aux électrodes
- 3- Tension de décomposition
- 4- Surtension
- 5- Les applications de l'électrolyse.

### **Chapitre IV: Solutions Electrolytiques**

- 1- Conductance et conductibilité
- 2- Solutions moléculaires et ioniques.
- 3- Conductibilité équivalente
- 4- Conductibilité équivalente limite ; Formule de KOHLRAUSCH.

### **Chapitre V : Mobilité et nombre de transport**

1. Notion de mobilité
2. Nombre de transport
3. Détermination des mobilités
4. Méthode de HITTORF
5. Méthode de la surface mobile.

**Mode d'évaluation :** (type d'évaluation et pondération)

**Continu : 33%, Examen 67%**

## Tables de Contenu

Chapitre 1 Solutions et phénomène de solubilisation .....	5
I-Introduction .....	5
II-Ionisation et constante de dissociation .....	6
II-1Dissolution d'un solide ionique dans l'eau .....	6
III-Concentrations et activités .....	8
III-1Concentrations .....	8
III-2L'activité chimique .....	9
IV-Force ionique .....	10
V-Théorie de Debye Huckel .....	11
Chapitre 2 Oxydo-Réduction .....	14
I- Rappel Définitions, Nombre d'oxydation, Équilibrage des réactions d'oxydoréduction .....	14
I-1Historique .....	14
II. Équilibres d'oxydoréduction .....	14
II-1 Couple oxydant réducteur .....	14
II-2 Réaction d'oxydo-réduction .....	20
III-Potentiel de réduction .....	22
III-1 – FORMULE DE NERNST .....	24
VI-PREVISION DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION .....	25
IV-1 – LES POTENTIELS REDOX ET LES CONSTANTES D'EQUILIBRE .....	27
V- les familles des électrodes .....	29
V-1- Electrode de 1 <sup>ère</sup> ordre .....	29
V-1.2 - Electrode à gaz .....	29
V-1-3- Electrode à amalgame .....	29
V-3- Electrode rédox .....	30
VI- les électrodes de références .....	31
VI-1 Electrode standard à hydrogène .....	31
VI-2 Electrode au calomel .....	32
VI-3Electrode d'argent .....	33
VII-influence de : précipitation, complexation et pH sur le potentiel redox (diagramme E – pH) .....	34
VII-1-Influence du pH sur le potentiel : .....	34
VII-2. Influence de la précipitation .....	36
VII-3. Influence de la complexation .....	37
Chapitre 3 Chapitre III : Electrolyse .....	40
I- Définition de l'électrochimie .....	40
I-1. Electrolyte : .....	40

II- Modes de transport .....	40
III- Prévision des réactions qui se produisent aux électrodes .....	42
III-1 Tension absolue, tension relative, polarisation d'une électrode .....	43
IV- Tension de décomposition .....	43
V- Surtension.....	44
VI- L'électrolyse. ....	48
VI-1 Cellule électrolytique.....	49
VI-2 La ddp à appliquer. ....	49
VI-3 Loi quantitative de Faraday. ....	50
VII- Applications industrielles de l'électrolyse. ....	50
VIII-Piles électrochimiques.....	51
VIII-1 Fonctionnement de la pile .....	51
_Toc25751494VIII-2 Pile Volta .....	52
VIII-2 Pile Daniell.....	53
VIII-3 Pile Weston .....	53
VIII-4 Pile de concentration.....	54
VIII-5 Piles à combustible.....	55
Chapitre 4 Chapitre IV: Solutions Electrolytiques.....	57
I-Conductance et conductibilité .....	57
I-1. Résistance et résistivité de l'électrolyte.....	57
I-2Conductance d'une solution électrolytique .....	58
I-3. Conductivité �lectrique :.....	59
II-Solutions moléculaires et ioniques.....	61
II-1Conductivit� molaire .....	61
III-Conductibilité �quivalente .....	61
IV-Conductibilité équivalente limite ; Formule de KOHLRAUSCH.....	62
V-Applications de la conductimétrie : .....	64
Chapitre 5 Chapitre V : Mobilité et nombre de transport .....	67
I-Notion de mobilité .....	68
II-Détermination des mobilités.....	69
III-Méthode de la surface mobile .....	72
IV-NOMBRE DE TRANSPORT DES IONS.....	74
V- Méthode de HITTORF .....	75
Liste Bibliographique .....	79

# Chapitre I: Solutions et phénomène de solubilisation

### Chapitre 1 Solutions et phénomène de solubilisation

Dans ce chapitre, on rapproche à connaître les perceptions essentielles pour expliquer les réactions (ou équilibres) en solutions tels, la conductivité des solutions ioniques, calcul de la force ionique et les coefficients d'activités etc... Nous rappelons entre autre les diverses définitions relatives aux solutions aqueuses.

#### I-Introduction

Une solution est déterminée comme un mélange homogène d'espèces chimiques différentes formé 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 conformée de :

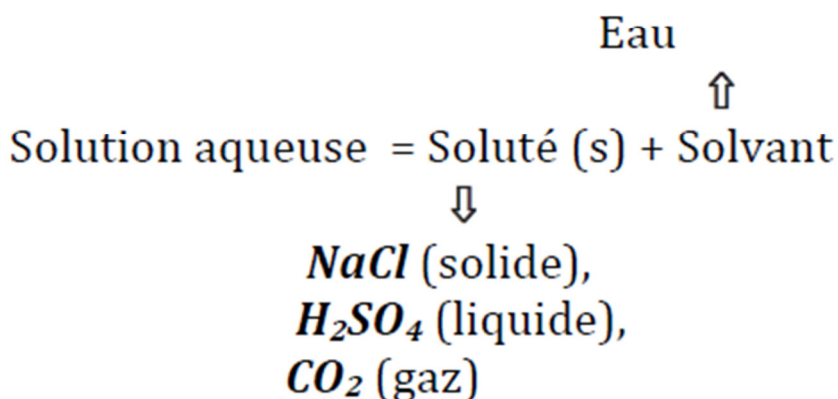
- molécules (solide moléculaire, liquide ou gaz)
- ions (solides ioniques).

Une **solution aqueuse** est parvient en dissolvant, avec des proportions variables, un ou plusieurs **solutés** dans de **l'eau** qui constitue le **solvant**.

Dans une solution, les *solutés* sont généralement présents en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très abondant

#### Exemples

- Dissolution du sucre (le glucose) dans l'eau : une solution sucrée (une solution aqueuse qui comporte des molécules de glucose).
- Dissolution du permanganate de potassium dans l'eau : une solution aqueuse colorée qui contient  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{K}^+$ .
- Dissolution de chlorure de sodium dans l'eau. On obtient une solution aqueuse salée.



## II-Ionisation et constante de dissociation.

Le phénomène de dissociation est une dispersion de solutés dans un solvant sous forme d'ions, de molécules. Cet apparence est limité, certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissocie plus; on conclue que la solution est saturée.

### II-1Dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

Les solides ioniques sont très solubles dans les solvants polaires La dissolution d'un solides ioniques se fait en plusieurs étapes.

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

- le chlorure de sodium est un solide ionique. C'est un empilement compact et ordonné d'ion sodium et d'ions chlorure, l'eau est un solvant polaire.

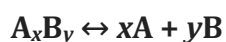
- **Dissociation du solide ionique.**

- Les ions sodium sont captivés par les pôles négatifs des molécules d'eau et les ions chlorure sont captivés par les pôles positifs des molécules d'eau.

- Cet apparence emporte la diminution des interactions entre les cations  $\text{Na}^+$  et les anions  $\text{Cl}^-$  du cristal. Donc Les ions sodium et chlorure se dissocient du cristal ionique.

✓ **Constante de dissociation** est la constante de réaction associée à la dissociation d'un composé chimique

Si un composé de formule  $\text{A}_x\text{B}_y$  se dissocie selon la réaction



alors la constante de dissociation  $K_d$

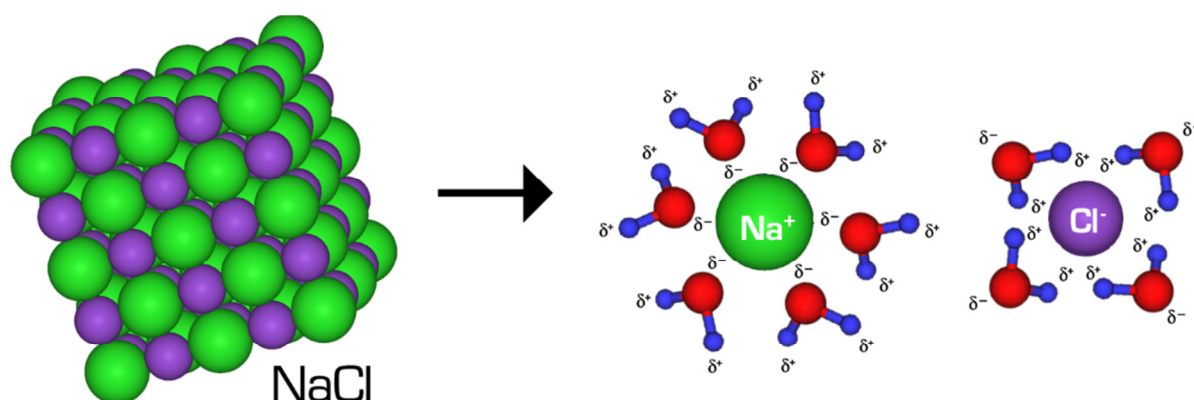
$$K_d = \frac{[A]^x \times [B]^y}{[A_x B_y]}$$

- **Hydratation des ions.**

Les ions sodium  $\text{Na}^+$  et les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  s'enclosent d'un cortège de molécules d'eau. Donc Ils sont hydratés.

- **La dispersion des ions.**

- Les ions hydratés s'éloignent sous l'effet de l'agitation thermique dans le solvant. (Une dispersion dans l'eau avec leur cortège respectif). Ce cortège empêche l'agrégation des ions.



La dissociation ionique est en fonction du pouvoir de dissociant du solvant, ce pouvoir est dominant par la constante diélectrique  $\epsilon$ . plus la constant diélectrique  $\epsilon$  est grande, plus les interactions électrostatiques entre ions sont opposée.

Les solvants peuvent donc être arrangés en solvants :

- dissociants ( $\epsilon > 40$ , la dissociation ionique y est incomplète ou totale):  $\epsilon = 80$  pour  $\text{H}_2\text{O}$
- non dissociants ( $\epsilon < 15$ , la dissociation ionique est nulle): tel que  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### Exemple : La réaction de dissolution dans l'eau d'un solide ionique

la dissolution du **AgCl** dans l'eau.

- La formule du cristal : **AgCl** (s)

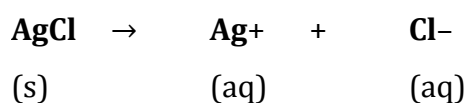
- Formule des ions hydratés : on utilise la notation simplifiée suivante :

**Ag<sup>+</sup>** (aq) et **Cl<sup>-</sup>** (aq)

On ne détermine pas le nombre de molécules d'eau qui entoure chaque ion.

- Équation de dissolution dans

eau



## III-Concentrations et activités.

### III-1 Concentrations

La concentration de la solution est déterminée par la quantité relative de soluté par rapport à la quantité de solvant ou de solution.

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

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

La molarité est égale au rapport :

$n$  : nombre de moles du soluté ( $mol$ ),

$V$  : volume de la solution en litre ( $L$ )

- **Normalité ( $N$ )**

La normalité est le nombre d'équivalent-gramme d'un soluté ( $i$ ) dans un litre de solution.

Une solution normale (ou une fois normale) comporte un équivalent-gramme par litre.

Normalité ( $N$ ) et concentration molaire ( $CM$ ) sont accolées par la relation suivante :

$$N = n C_M$$

$n$  = dépend de nombre de protons échangés au cours des réactions acido- basiques  
ou d'électrons dans des réactions d'oxydoréduction

### ✓ Molalité

Molalité est défini par le nombre de moles de soluté Présent par kilogramme de solvant (eau). Elle donnée par la relation suivante

$$\text{molalité} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} = \frac{n_{\text{soluté}} (\text{mole})}{m_{\text{eau}} (\text{Kg})}$$

### III-2L'activité chimique

En chimie physique, et en thermodynamique, l'activité chimique ( $a_i$ ), ou activité, d'une espèce chimique est défini par l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de la cette espèce dans un état standard à la même température. La notion d'activité chimique est surtout usée pour les phases liquide et solide.

À la conséquence de l'apparition de l'équation d'état de van der Waals en 1873, il devenait possible de calculer les équilibres de phases gaz-liquide. En effet, cette équation novatrice pour son époque permettait de calculer aussi bien les propriétés d'un gaz que celles d'un liquide.

Willard Gibbs et Pierre Duhem introduisirent peu après (1875 à 1878) la notion de potentiel chimique, notion importante dans les équilibres de phases et les équilibres chimiques. Cependant, la notion de potentiel chimique se révéla difficile à manipuler, car un potentiel chimique ne peut être calculé qu'à une constante additive près et non de façon absolue, En 1901 et 1902, Gilbert Lewis introduisit la notion de fugacité qui décrit l'écart de comportement d'un corps réel, pur ou en mélange, par rapport au même corps à l'état de gaz parfait pur. Cette notion se révéla efficace dans son application pour les gaz, mais les équations d'état représentant assez mal les phases liquides, Lewis introduisit en 1923 la notion d'activité chimique plus spécialement employée pour les phases condensées (liquide ou solide).

$$\mu_i + \mu_i^0 = RT \ln a_i$$

Pour une solution liquide :

Un solvant, dont la concentration est convenablement supérieure à celle des solutés, peut être adopté à un corps pur et son activité est prise égale à 1 (comme l'eau dans une réaction d'oxydoréduction ou une réaction acido-basique en phase aqueuse).

Lorsque la concentration ou molarité d'un soluté est faible, son activité égale au rapport de sa concentration  $C_i$  une concentration de référence  $C^0$  prise égale à 1, donnée dans la même unité que la concentration réelle : mol.l<sup>-1</sup>. L'expression de l'activité :

$$a_i = \frac{[C_i]}{[C]^0}$$

pour un gaz parfait :

$$a(X) = P(\text{gaz}) / P_0$$

où  $P_0$  est la pression standard de référence :  $P_0 = 1$  bar et  $P(\text{gaz})$  la pression partielle du gaz donnée à la même unité que  $P_0$ ;

– pour un solide  $A$  ou un liquide  $A$  seuls dans leur phase purs :

$$a(A) = 1$$

L'activité d'un électrolyte (soluté) s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration est trop élevée ( $C > 0,05$  M), il peut être nécessaire de corriger le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité.

Le coefficient d'activité ( $\gamma_i$ ) explique l'écart entre le potentiel chimique ( $\mu_i$ ) d'un corps dans un mélange réel et le potentiel chimique ( $\mu_i^0$ ) de ce corps dans la solution idéale aux mêmes pression, température et composition (fractions molaires), dans la même phase (gaz, liquide ou solide) :

$$a_i = \gamma_i C_i$$

$\gamma_i$  : coefficient d'activité (terme correctif de la concentration). Il est compris entre 0 et 1.

### IV-Force ionique

La force ionique dessine l'activité des ions d'une solution aqueuse, c'est à dire qu'elle intervient dans la force d'attraction et répulsion entre les particules. Quand les particules s'approchent, une énergie potentielle répulsive apparaît et croît lors de la

diminution de la distance séparant les particules. Le même se passe avec l'énergie potentielle attractive que diminue lors de l'augmentation de la distance entre les particules.

La force ionique est une notion orientée par les chimistes pour rendre compte de l'activité des ions en solution aqueuse.

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$$

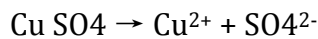
$C_i$  est la concentration

$Z_i$  est la charge de l'espèce ionique  $i$ .

La force ionique mesure l'interaction entre les ions

 **Exemple :**

$$C(\text{CuSO}_4) = 10^{-2} \text{ M}$$



$$I = 1/2 \cdot (2^2 \cdot 10^{-2} + 2^2 \cdot 10^{-2}) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$\log \gamma_+ = -0,5 \cdot 2^2 (4 \cdot 10^{-2})^{1/2} = -0,4 \rightarrow \gamma_+ = 0,4, a(\text{Cu}^{2+}) = 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\log \gamma_- = -0,5 \cdot 2^2 (4 \cdot 10^{-2})^{1/2} = -0,4 \rightarrow \gamma_- = 0,4 \text{ d' où } a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

on note que  $\gamma_{\pm 2} = \gamma_+ \cdot \gamma_-$  désigne le coefficient d'activité moyen.

### V-Théorie de Debye Huckel.

Lorsqu'on introduit la notion de concentration d'une espèce ionique, on considère son état solvate idéal (solution diluée), de ce fait elle ne subit aucune des interactions énergétiques.

Dans les conditions réelles interviennent des interactions électrostatiques entre les ions. Le coefficient d'écart à l'idéalité est appelé le coefficient d'activité.

La théorie de Debye - Huckel est intéressée la distribution des ions autour d'un ion donné et l'effet complet de ces voisins ioniques sur les propriétés de la solution.

Ils estiment que les ions de charge contrairement se distribuent uniformément à une distance de l'ion considéré (atmosphère ionique).

✓ **Pour des solutions diluées de concentration  $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$**

En raison que les ions sont comme ponctuels, la formule théorique qui fournit la valeur du coefficient d'activité ionique  $\gamma_i$  est :

$$\log \gamma_i = - A Z_i^2 (I)^{1/2}$$

Equation de Debye Huckel

A : constante qui dépend de la température (  $0,5 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2}$  )

$Z_i$  : charge de l'ion

I : force ionique

✓ *Pour des solutions concentrations avec  $C > 10^{-2}$*

Les ions sont comme des sphères:

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

avec :

B : Constante égale à  $0,33.108 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2}$

a : Distance minimale d'approche de l'ion ou rayon ionique  $3.10^{-8} \text{ cm}$ .

I ~ 0,1 M à 0,2 M

# Chapitre II : Oxydo- Réduction

### Chapitre 2 Oxydo-Réduction

#### I- Rappel Définitions, Nombre d'oxydation, Équilibrage des réactions d'oxydoréduction

##### *I-1 Historique*

Pendant le XVIII<sup>e</sup> siècle, Luigi Galvani a montré que les membres inférieurs de la grenouille peuvent créer un courant électrique. Ce physicien et médecin italien vient de déposer l'une des aspects de l'électrochimie: la production d'énergie électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Quelques temps plus tard, son concitoyen Alessandro Volta interprète de manière rationnelle la découverte de Galvani et devient l'un des précurseurs de toute l'électrochimie [(1800): A. Volta : la première pile électrique]. En 1832, Faraday en formule les lois fondamentales de l'électrochimie, et au début du XX<sup>e</sup> siècle, Nernst a développé la théorie des potentiels électrochimiques.

Dans ce chapitre, nous allons poursuivre l'étude des phénomènes d'oxydoréduction commencée, nous étudierons 2- Potentiel de réduction, Prévisions des réactions d'oxydoréduction, les familles des électrodes, les électrodes de références et aussi l'influence de pH sur le potentiel redox (diagramme E - pH), le fonctionnement d'une pile et sa *f.é.m.* et la relation de *Nernst*.

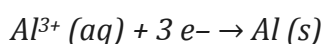
#### II. Équilibres d'oxydoréduction

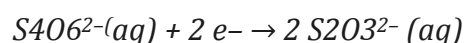
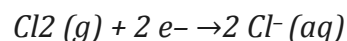
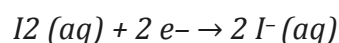
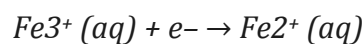
##### *II-1 Couple oxydant réducteur*

Un **réducteur** est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de donner un ou plusieurs électrons.

Un **oxydant** est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de fixer un ou plusieurs électrons.

##### **Exemples :**





Tout oxydant **Ox** correspond un réducteur **Red** selon la demi-équation d'oxydoréduction ou demi-équation électronique :



Cette écriture interprète la possibilité de passage de *Ox* à *Red* et mutuellement par transfert d'électrons. Cette écriture est formelle quand les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

L'oxydant et le réducteur sont **conjugués** : ils composent un **couple rédox**, noté

***Ox/ Red***.

**Une réduction convient à un gain d'électrons alors qu'une oxydation correspond à une perte d'électrons.**

On peut savoir si, au cours d'une réaction, une espèce a été réduite ou oxydée:

- chercher son espèce conjuguée et écrire l'équation formelle d'échange d'électrons ;
- utiliser les **nombres d'oxydation**.

### ***II-1-1 Nombres d'oxydation***

#### **➤ Définitions**

Le **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**) ou **degré d'oxydation** détermine l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans la composition d'une molécule ou ion.

Le nombre d'oxydation est un **nombre entier algébrique**, écrit en chiffres romains.

Précisons les règles qui permettent de déterminer le **nombre d'oxydation**.

- ✓ **Première règle** : Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.

### Exemples

Pour le métal Al, n.o.(Al) = 0 ; pour l'ion Fe<sup>3+</sup>, n.o.(Fe) = + III

pour l'ion Cl<sup>-</sup>, n.o.(Cl) = - I ; pour l'ion O<sup>2-</sup>, n.o.(O) = - II .

Pour le gaz H<sub>2</sub>, n.o.(H<sub>2</sub>) = 0 ; Pour le liquide H<sub>2</sub>O, n.o.(H<sub>2</sub>O) = 0

- ✓ **Deuxième règle : Quand deux éléments sont cohérents par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont donnés arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (Tableau 1).**

Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge irréel qui lui est ainsi donné.

**Tableau 1 : Électronégativité de Pauling  $\chi_P$  de quelques éléments.**

Elément	X	Elément	$\chi$
F	4.0	C	2.5
O	3.5	H	2.2
Cl	3.2	Fe	1.8
N	3.0	Al	1.6
Br	2.9	Mg	1.3

Afin de déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice, il faut :

- établir la représentation de Lewis de cet édifice ;
- attribuer le doublet de liaison à l'atome le plus électronégatif ;
- réaliser le bilan des charges.

Donc :

- Le nombre d'oxydation des éléments d'un corps simple est nul (*schéma 1 a et b*).
- Dans la molécule d'eau, n.o.(H) est + I, et n.o.(O) est de - II (*schéma 1 c*).

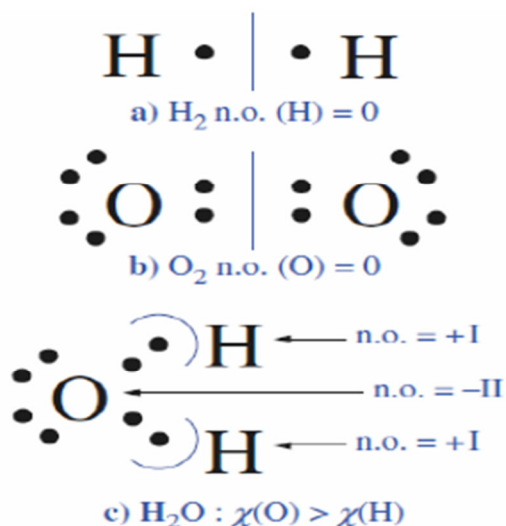


Schéma 1 : Nombre d'oxydation de O et H dans les corps simples dans l'eau .

• Dans la majorité des composés oxygénés, l'oxygène, élément *divalent*, est relié à des atomes moins électronégatifs que lui (schéma 2 a) ; son nombre d'oxydation équivaut à  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ .

par contre, dans le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( eau oxygénée), comme dans tous les peroxydes,  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$  (schéma 2).

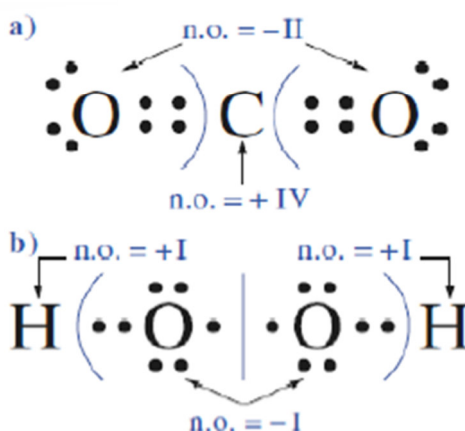
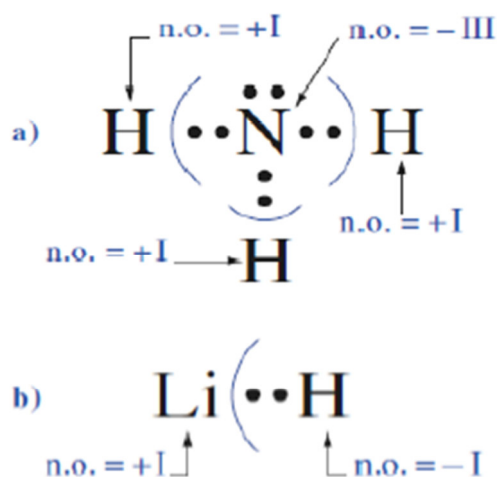


Schéma 2 : Nombre d'oxydation de l'oxygène dans le dioxyde de carbone et dans le peroxyde d'hydrogène

• **pour les composés hydrogénés, l'hydrogène**, est un élément *monovalent*, est attaché à des atomes plus électronégatifs que lui (*schéma 3 a*) ; son nombre d'oxydation est **n.o.(H) = +I**.

Mais, pour les hydrures métalliques tel que (LiH, NaH), l'hydrogène est uni à des éléments moins électronégatifs que lui, donc **n.o.(H) = - I** (*schéma 3*).



**Schéma 3 : Nombre d'oxydation de l'hydrogène dans l'ammoniac et l'hydrure de lithium .**

- ✓ **Troisième règle : Dans une construction polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la constitution de polyatomique égale à la charge globale de polyatomique .**

**🚦 Exemples :**

Dans **CO**:  $n.o.(C) + n.o.(O) = 0$  avec  $n.o.(O) = - II$ , **n.o.(C) = +II** .

Dans **CO<sub>2</sub>** :  $n.o.(C) + 2 n.o.(O) = 0$  avec  $n.o.(O) = - II$ , **n.o.(C) = + IV** .

Dans **C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>** :  $2 n.o.(C) + 4 n.o.(O) = - II$  avec  $n.o.(O) = - II$ , **n.o.(C) = +III** .

Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation (*schéma 4*).

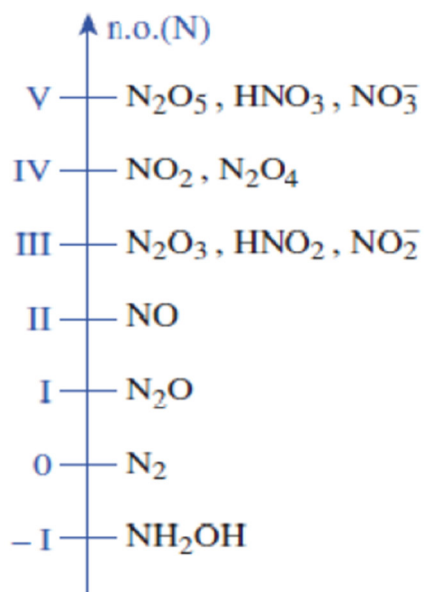


Schéma 4 : Nombre d'oxydation de l'azote dans plusieurs dérivés azotés.

### b- Propriétés des nombres d'oxydation

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît ; celui-ci diminue lorsque l'élément est réduit.

Cette propriété peut être utilisée pour savoir si une espèce peut subir une oxydation ou une réduction.

**Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égal au nombre d'électrons transférés.**

Cette propriété détermine le nombre d'électrons mis en jeu dans un couple redox.

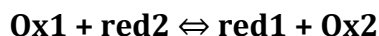
**Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme des variations des n.o. des éléments composés de leur nombre stœchiométrique est nulle.**

Cette propriété est utilisée pour écrire les équations des réactions d'oxydoréduction

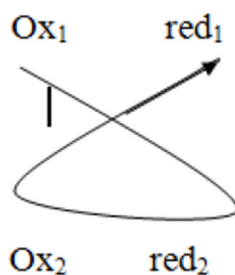
### II-2 Réaction d'oxydo-réduction

#### a- Définition :

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



Pour que cette réaction s'effectue dans le sens 1 il faut que  $E^\circ (Ox_1/red_1) > E^\circ (Ox_2/red_2)$  (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une identique réaction modifie dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



#### Règle de Gamma

#### b- Équilibrage des réactions d'oxydoréduction

Les règles d'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction se posent sur :

- La conservation des électrons
- La conservation des atomes
- La neutralité électrique des solutions.
  - ❖ Reconnaître les éléments dont le no varie au cours de la réaction, indiquer le no initial, le no final; estimer à la variation en tenant compte du nombre d'atomes oxydés ou réduits. Placer les coefficients convenables exprimant que ces variations se compensent.
  - ❖ 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<sup>+</sup>, en milieu basique des ions OH<sup>-</sup>, du côté indigent pour établir l'égalité des charges.

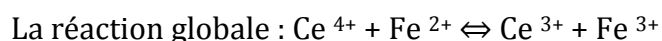
- ❖ Respecter la conservation des hydrogènes en additionnant le nombre nécessaire de H<sub>2</sub>O.
- ❖ Enfin vérifier la conservation des atomes d'oxygène.

### exemple

Soient les deux couples rédox (Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>) et (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>):

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

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



Le rapport  $K_{eq}$  en fin de réaction

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

Les équations de Nernst pour les deux couples redox :


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

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

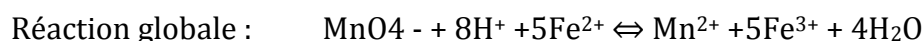
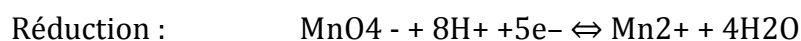
$$\Delta E = E_1 - E_2 = \Delta E^\circ + 0,06 \log \frac{([\text{Ce}^{4+}] \times [\text{Fe}^{2+}])}{([\text{Ce}^{3+}] \times [\text{Fe}^{3+}])}$$

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

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

 Exemple: Dosage d'une solution de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> par une solution d'ions ferreux en milieu acide.

Réactions du dosage :



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> assure le milieu acide.

### III-Potentiel de réduction

Le potentiel de réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique déterminé en volts (V) et notée E ou, pour le potentiel redox standard  $E^0(M^{n+}/M)$  où M désigne un métal quelconque. Ce potentiel est donné par rapport à une référence, souvent mesurée par une électrode normale à hydrogène (ENH), dans lequel l'unité V/ENH. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydoréduction pour prédire la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard  $E^0$  est mesuré par rapport au couple  $(H^+/H_2)$ , de potentiel nul.

La mesure d'un potentiel d'oxydo-réduction se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles. Pour obtenir le potentiel standard d'un couple redox, l'une de ces piles doit mettre en œuvre le couple de référence  $H^+/H_2$ , et l'autre celui dont on veut mesurer le potentiel.

Les deux demi-piles sont formées chacune d'un soluté et d'une électrode, les solutés sont joints entre eux par un pont salin qui leur agrée d'échanger des ions, et les électrodes sont jointes entre elles par un circuit électrique sur lequel est installé un voltmètre. Les deux demi-piles, une fois reliées, constituent une pile électrique produisant un courant continu, alimenté par les réactions chimiques qui ont lieu naturellement aux électrodes dès lors qu'est formée la pile.

Le sens de courant électrique distribue le signe du potentiel (négatif si les électrons vont vers  $H^+/H_2$  et positif au inverse).

Le voltmètre donne la valeur du potentiel du couple redox.

Les couples ayant des  $E^0$  élevés (positifs) impliquent des oxydants forts.

Les couples ayant des  $E^0$  très bas (négatifs) impliquent des réducteurs forts

Ce potentiel peut dépendre du contexte chimique et notamment du pH, et même du contexte physique : les effets de la lumière sont mis à profit aussi bien par la nature dans la photosynthèse, que par l'homme dans la photographie.

Les chimistes utilisent des tables déjà définies, elles pourvoient les potentiels mesurés dans les conditions standard de pression et de température (25 °C, 1 bar) par rapport au couple  $H^+ / H_2$ . Pour les potentiels standards d'oxydoréduction ( $E^\circ$ , en volts), ils sont déterminés par une électrode à hydrogène, pour un rapport de concentration entre la forme réduite sur la forme oxydée de 1, et un pH nul.

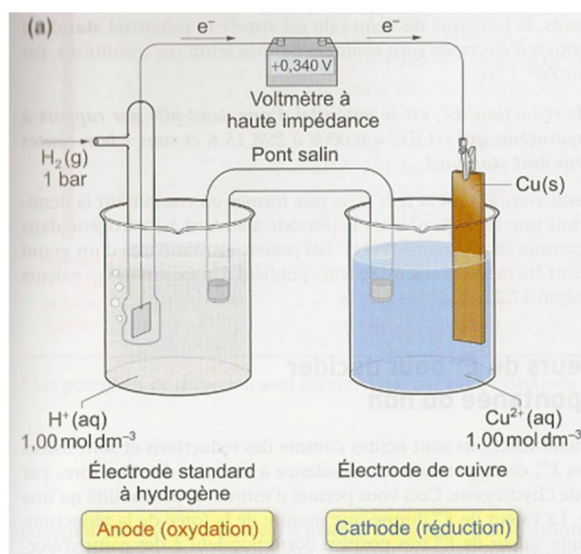
Tableau 2: quelques exemples de potentiels standard de couple OX/Red

Oxydant	$E^0$ (volt)	Reducteur
F <sub>2</sub>	2.87	F <sup>-</sup>
Au <sup>+</sup>	1.69	Au
Cu <sup>+2</sup>	0.34	Cu
Fe <sup>+3</sup>	0.77	Fe <sup>+2</sup>
Pb <sup>+2</sup>	-0.13	Pb
Sn <sup>+2</sup>	-0.15	Sn
Fe <sup>+2</sup>	-0.44	Fe

### Exemple

Le potentiel rédox, est égale à la f.e.m d'une pile électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel rédox d'un couple E (Ox /Red) est noté  $E^0$  (Ox /Red) si la concentration des espèces en solution est de 1 mol.L<sup>-1</sup> ., cela signifie que leur activité est égale à l'unité. En général, ce sont les potentiels rédox standard qui sont tabulés pour une température donnée.. Dans l'ESH  $[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  . On considère la pile suivante :

$Pt(s) / H_2(g) (1 \text{ bar}), H_3O^+(aq) 1 \text{ mol.L}^{-1} // Cu^{2+}(aq) 1 \text{ mol.L}^{-1} / Cu(s)$



On mesure expérimentalement  $E^0 \text{ pile} = 0,340 \text{ V}$ . On a utilisé la note standard car tous les constituants de la pile sont dans leur état standard.  $E^0 \text{ pile}$  ne dépend que de la température. On a  $E^0 \text{ pile} = E^0 \text{ droite} - E^0 \text{ gauche} = E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^0 (\text{ESH})$ . Par convention, on a pris : A toute température :  $E^0 (\text{ESH}) = 0,00 \text{ V}$  ; On arrive à  $E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,340 \text{ V}$ . Il s'agit du potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ .

### III-1 - FORMULE DE NERNST

La relation de Walther Nernst (1864-1941) agrée de déterminer le potentiel rédox d'un couple d'oxydoréduction en fonction de l'activité des espèces, de la température et du potentiel rédox standard. Nernst a étudié cette formule à 25 ans. Il est aussi le créateur du troisième principe de la thermodynamique.

On considère la demi-équation rédox suivante du couple (Ox /Red) :



On modéré  $E (\text{Ox} / \text{Red})$  (dans des conditions non standard) par rapport à une ESH. La valeur de  $E (\text{Ox} / \text{Red})$  est donnée par la formule de Nernst :

$$E (\text{Ox}/\text{Red}) = E^{\circ} (\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

avec :

- $E^0$  (Ox /Red) le potentiel standard rédox du couple considéré à la température T .
- R la constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.K .mol .}$
- T la température exprimée en kelvin.
- F la constante de Faraday,  $F = 96485 \text{ C. mol}^{-1}$  .
- a (Ox) l'activité de l'espèce oxydante et a (Red) l'activité du réducteur.

A Température de 25°C

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0.06.$$

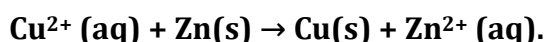
On peut donc écrire

$$E (\text{Ox/Red}) = E^0 (\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

### VI-PREVISION DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Dans notre étude de la pile  $\text{Zn(s) /Zn}^{2+} (\text{aq}) // \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu(s)}$  .

La réaction (spontanée) est totale.



Les potentiels standards des couples Ox/Red

$$E^0 \text{ Cu}^{2+} ( /\text{Cu}) = 0,337 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^0 \text{ Zn}^{2+} ( /\text{Zn}) = -0,763 \text{ V} .$$

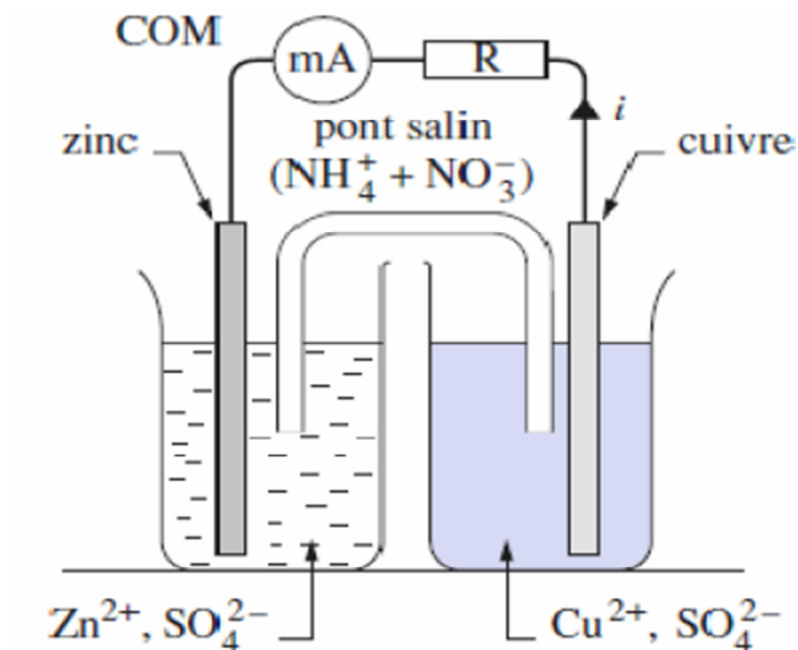
La forme oxydée  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  du couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  , qui possède le potentiel standard le plus élevé, oxyde spontanément la forme réduite  $\text{Zn(s)}$  du couple  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  .

La Réalisons du montage représenté au *Schéma5* , les bornes de voltmètre électronique étant jointe à la plaque de zinc. Dès la fermeture du circuit nous remarquons **qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc.**

Pendant un temps assez long, nous enregistrons un **dépôt de cuivre** sur la plaque de cuivre cependant que **l'épaisseur de la plaque de zinc a diminué.**

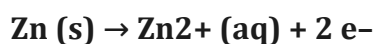
Le voltmètre électronique mesure une tension  $U \approx 1,1 \text{ V}$ , la plaque de cuivre constituant

le pôle+

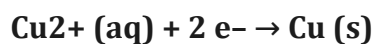


Le courant traverse la résistance et l'ampèremètre convenant de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc: les parties métalliques du circuit sont traversées par des électrons qui se migrent en sens contraire du sens du courant.

**l'oxydation du zinc** métallique libère des électrons selon :

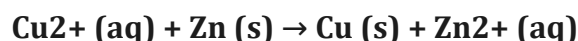


Les électrons, n'existant pas en solution aqueuse et n'ayant pas accumuler dans la plaque, sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en cuivre métallique :



Il y a un **transfert d'électrons** entre le zinc métallique et les ions cuivre (II) de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

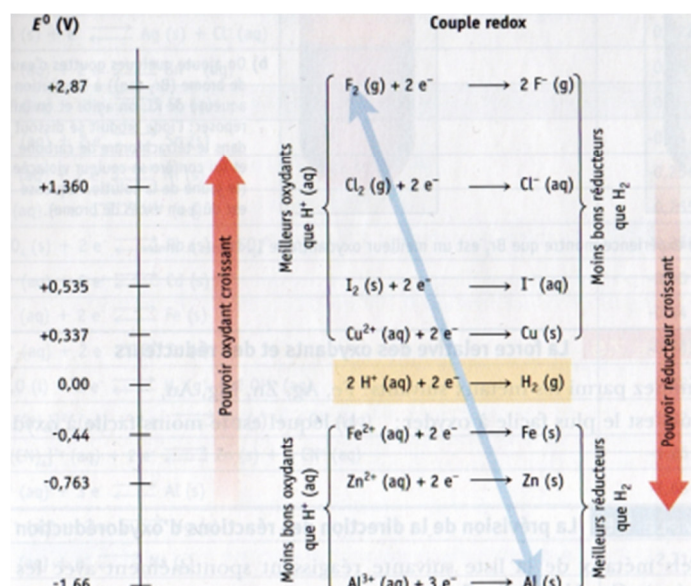
Le bilan de ce transfert peut s'établir en prenant en compte conjointement les réactions d'oxydation et de réduction :



La modification spontanée de ce système se fait dans le sens direct de l'équation ci-dessus.

Le dispositif étudié est un générateur électrique dénommé **pile électrochimique**.

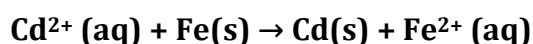
Cette pile provient de l'union par un pont salin des **deux demi piles** constitué à partir des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . La plaque de zinc siège d'une **oxydation** est nommée **anode**, celle de cuivre où s'exécute une **réduction** est la **cathode**.



### IV-1 - LES POTENTIELS REDOX ET LES CONSTANTES D'EQUILIBRE

La connaissance des potentiels standards d'électrode agrée de calculer la constante d'équilibre des réactions d'oxydoréduction.

On examine par exemple la réaction :



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

où K est la constante d'équilibre

On suppose tout d'abord qu'elle a lieu dans la pile : Fe(s) /Fe<sup>2+</sup> (aq) //Cd<sup>2+</sup> (aq) /Cd(s) constituée des deux couples rédox :



$$E (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^0 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0.06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = E^0 (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) + \frac{0.06}{2} \log [\text{Cd}^{2+}]$$

Quand la pile produit un courant électrique, la concentration des réactifs Cd<sup>2+</sup> (aq) à la cathode amoindrit, de même que son potentiel, quand la concentration des produits augmente à l'anode Fe<sup>2+</sup> (aq) , aussi son potentiel.

La f.e.m de la pile est diminuée (nulle). Il n'y a plus de transfert d'électrons, les concentrations des espèces dans les demi-piles ne changent plus ; l'équilibre est abouti :

$$\text{A l'équilibre: } E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0$$

On peut donc écrire à l'équilibre (les concentrations sont calculées à l'équilibre) :

$$E^0 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0.06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] = E^0 (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) + \frac{0.06}{2} \log [\text{Cd}^{2+}]$$

$$E^0 (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) - E^0 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = \frac{0.06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] - \frac{0.06}{2} \log [\text{Cd}^{2+}]$$

$$E^0 (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) - E^0 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$\text{Log } K = \frac{2 * [E^0 (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) - E^0 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})]}{0.06} = 23$$

On constate que cette réaction s'écrit :

$$\log K = \frac{\text{nombre d'électrons échangés} * [E^0 \text{ cathode} - E^0 \text{ anode}]}{0.06}$$

### V- les familles des électrodes

Une **électrode** est un conducteur électronique, ou ionique (ex. verre) fixant ou libérant des électrons. Les électrodes participent dans les systèmes générateurs de courant (tel que les piles) et dans les électrolyses, dont le système est récepteur de courant.

#### V-1- Electrode de 1<sup>ère</sup> ordre

Elle est constituée d'un élément en contact avec une solution contenant un ion relatif à cet élément.

##### V.1-1- Electrode métallique

- Un métal M qui plonge dans une solution contenant  $M^{n+}$ . Le cation contribue à la réaction de transfert

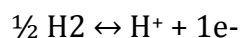


$$E = E^\circ (M^{n+} / M) + 0.06/n \log [M^{n+}]$$

##### V-1.2 - Electrode à gaz

Un gaz peu soluble dans une solution contenant un de ses ions, un fil de platine assurant le contact. (E.N.H)

##### Pt / H<sub>2</sub> / HCl



$$E = E^\circ (H^+ / H_2) + 0.06 \log [H^+] / P_{H_2}$$

le potentiel de l'électrode normal à hydrogène égal à zéro,  $E^\circ (H^+ / H_2) = 0$ ,

$[H^+] = 1 \text{ mole/l}$  et  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$

##### V-1-3- Electrode à amalgame

Dans autre cas les métaux sont très réactifs, ils sont amalgamés

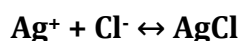
Exemple : le sodium  $Na(Hg) / Na^+$

#### V-2- Electrode de 2<sup>ème</sup> ordre

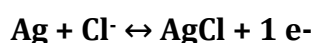
Elle est formée d'un métal recouvert d'un sel de ce métal et plongeant dans une solution contenant l'anion de ce sel comme  $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}$



$$E_1 = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.06 \log [\text{Ag}^+]$$



$$K_s (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-]$$



$$E_2 = E^\circ (\text{AgCl}) - 0.06 \log [\text{Cl}^-]$$

A l'équilibre :  $E_1 = E_2$

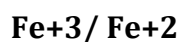
$$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.06 \log [\text{Ag}^+] = E^\circ (\text{AgCl}) - 0.06 \log [\text{Cl}^-]$$

$$K_s (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-]$$

$$E^\circ (\text{AgCl}) = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.06 \log K_s (\text{AgCl})$$

### ***V-3- Electrode rédox***

Elle est formée par une électrode métallique inattaquable (inerte) trempant dans une solution contenant le couple OX/Red.



$$E = E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log a (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}).$$

### ***V-4- Electrodes sélectives***

#### **V-4-1 Membranes**

Estimons qu'il existe une membrane entre deux solutions  $\alpha$  et  $\beta$  telle qu'un seul ion puisse franchir cette interface.

Le potentiel est donné par l'expression

$$E = 0.06 \log [\beta] / [\alpha]$$

### V-4-2 Membranes solides

Des électrolytes solides à la surface desquels s'adsorbent certains ions. La plus connue est constituée d'un monocristal de  $\text{LaF}_3$ , dopé à  $\text{EuF}_2$  pour produire des trous dans le réseau des fluorures qui admettront une conduction de l'ion  $\text{F}^-$ .

### V.4-3 Electrode de verre

Une électrode originale est constituée d'une membrane mince vitreuse ( $50\mu\text{m}$ ) remplie de  $\text{HCl}$  dans laquelle plonge un fil d'argent couvert d' $\text{AgCl}$ . Lors des mesures de pH, on plonge la membrane dans la solution et on mesure le potentiel de cette électrode par rapport à une électrode de référence.

#### **Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg/solution étudiée/Membrane de verre/HCl(0.1M)/AgCl/Ag**

La différence de potentiel aux bornes n'appartient que du potentiel entre la membrane de verre et la solution. Si, cette membrane est sélective de l'ion  $\text{H}^+$ , on obtient

$$E = \text{Cte} + 0.06 \log a (\text{H}^+).$$

## VI- les électrodes de références

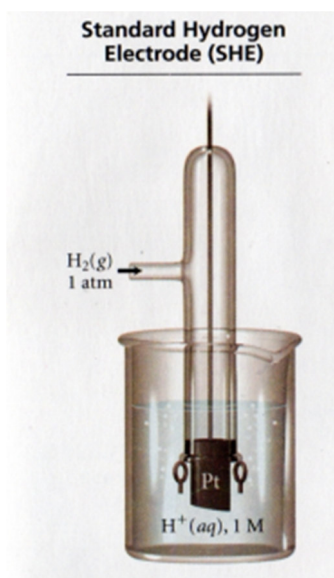
### VI-1 Electrode standard à hydrogène

Expérimentalement, unique  $E$  est accessible. Les potentiels d'électrode  $E$  droite et  $E$  gauche sont des énergies potentielles par unité de charge, on ne peut les déterminer, seules les différences d'énergie sont abordables expérimentalement. Le potentiel d'électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence

L'électrode destinée comme référence est l'électrode standard à hydrogène (noté ESH) qui met en jeu le couple  $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$

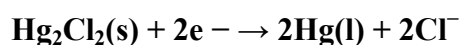
La figure représente l'ESH. Elle est formée d'une lame de platine immergeant dans une solution de  $\text{pH} = 0$  (c'est-à-dire  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) comme une solution largement diluée et dans laquelle barbote du  $\text{H}_2$  gazeux, à la pression  $E$  droite. L'invalidité de réaliser

matériellement une électrode standard à hydrogène développe l'utilisation d'autres électrodes de références, dites secondaires.



### VI-2 Electrode au calomel

La formule du calomel est  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  car l'ion mercure  $\text{Hg}^+$  n'existe que sous forme  $\text{Hg}_2^{2+}$ . C'est un solide blanc peu soluble dans l'eau, selon l'équation



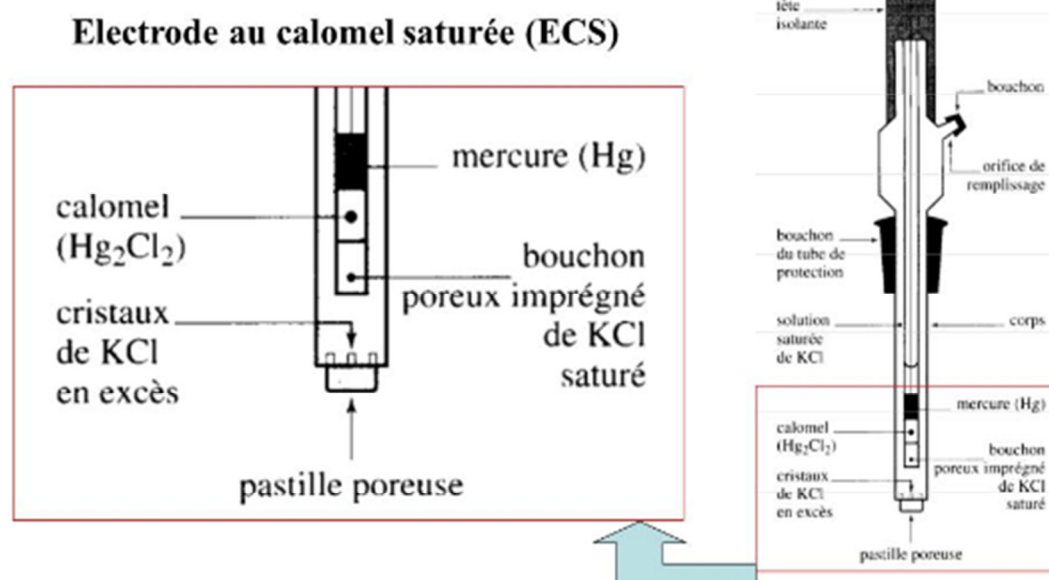
l'équation de Nernst donne le potentiel

$$E = E^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + 0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ - 0,03 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

A 25°C, la solution de KCl est saturée (238 g.L<sup>-1</sup> à 20°C), on obtient

$$E^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,2412 \text{ V.}$$

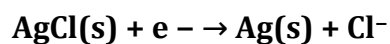
L'utilisation d'une solution saturée (= existence de cristaux dans le tube)



### VI-3 Electrode d'argent

Un fil d'argent, couvert en partie d'un film d'AgCl et immergeant dans une solution saturée de KCl avec quelques gouttes de AgNO<sub>3</sub>.

L'équation redox du couple a l'électrode est



par l'équation de Nernst

$$E = E^\circ (\text{AgCl/Ag}) - 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Le potentiel standard d'électrode que de référence est

$$E^\circ (\text{AgCl}) = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.06 \log K_s (\text{AgCl})$$

## Electrodes and Potentiometry

### Reference Electrodes

#### 1.) Silver-Silver Chloride Reference Electrode



Activity of  $\text{Cl}^-$  not 1  $\rightarrow E_{(\text{sat, KCl})} = +0.197 \text{ V}$



## VII-influence de : précipitation, complexation et pH sur le potentiel redox (diagramme E - pH)

### VII-1-Influence du pH sur le potentiel :

le cas où les ions  $\text{H}^+$  associant à la réaction rédox le potentiel est étudié par la concentration des ions  $\text{H}^+$ .

Soit la réaction



Selon l'équation de Nernst

$$E = E_1^\circ + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^8 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E_1^\circ - \frac{8 \cdot 0.06}{5} \text{PH} + \frac{0.06}{5} \text{log} \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Si on constate que  $E_1 = E_1^\circ - \frac{8 \cdot 0.06}{5} \text{PH}$  que nous désignerons potentiel d'isoactivité

$$E = E_1 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

On remarque que si E est supérieur à E<sub>1</sub>, [MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>] est important que [Mn<sup>2+</sup>] et inversement

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

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

**E = f(pH) une droite avec une pente négative**

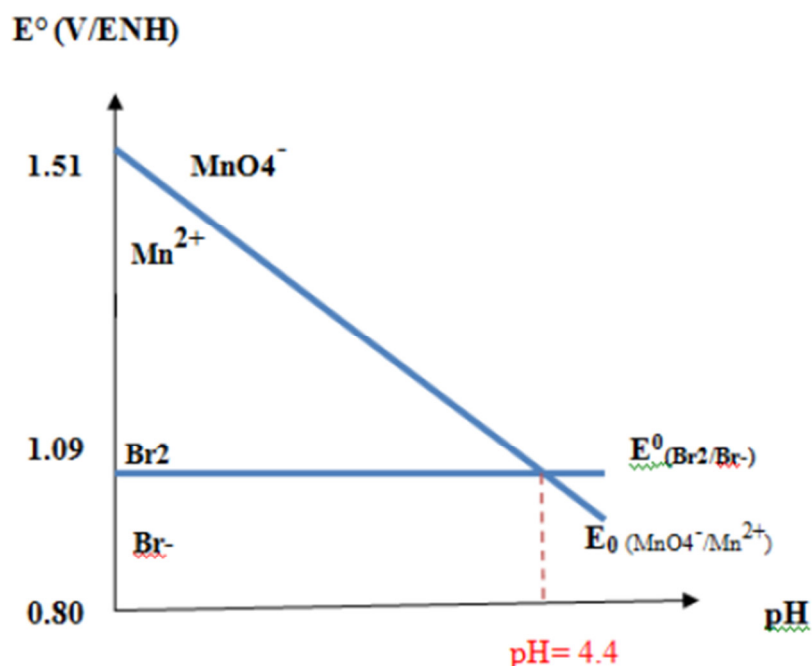
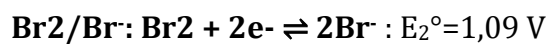
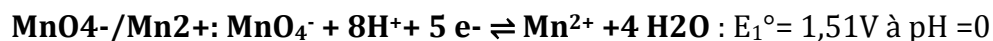
$$\text{Pente} = -0,096$$

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

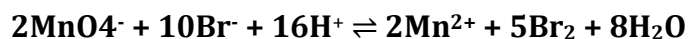
$$\text{à pH} = 7 : E_{0\text{pH}=7} = 1,51 - 0,096 * 7 = 0,84 \text{ V}$$

**Le pouvoir oxydant en fonction du pH.**

Considérons les deux couples suivants :



à pH = 0 :  $\text{MnO}_4^-$  oxyde  $\text{Br}^-$  selon la réaction :



• La réaction est inexécutable à pH = 7  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 0.84\text{V}$

### VII-2. Influence de la précipitation

On a distingué que la relation de Nernst, en solution aqueuse intervient les concentrations constituants.

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

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

Soit le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  de potentiel standard  $E^0\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0.8\text{V}/\text{ENH}$ .

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

$$E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06\text{Log}[\text{Ag}^+]$$

En existence d'ions chlorure, les ions argent composent un précipité très peu soluble

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

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

donc :  $[\text{Ag}^+] = K_s/[\text{Cl}^-]$

$$E_1 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06\text{Log}[\text{Ag}^+]$$

$$E_1 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06\text{Log}\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E_1 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06\text{Log}K_s - 0.06\text{Log}[\text{Cl}^-]$$

(a) +(b)  $\text{AgCl(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$

$$E_2 = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) + 0.06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Par identification de (E1) et (E2) :

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06 \log K_s = 0.8 + 0.06 \log 10^{-10} = 0.21 \text{V/ENH}$$

On conclue que le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  a été substitué par le couple  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ .

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

**De façon générale, la précipitation de l'oxydant du couple affaiblit le potentiel standard, alors que la précipitation du réducteur l'augmente.**

### VII-3. Influence de la complexation

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

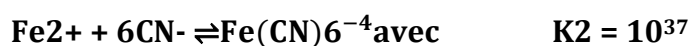
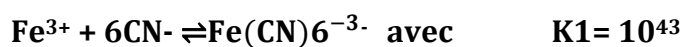
On étudié les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent établir des complexes avec les ligands cyanures  $\text{CN}^-$  en solution aqueuse.

Si la solution équimolaire, le potentiel du couple vaut:

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

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

Si on ajoute un excès d'ions  $\text{CN}^-$ , la réaction de complexation suivante a lieu:



$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}]}{[\text{CN}^-]^6 K_1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}]}{[\text{CN}^-]^6 K_2}$$

La valeur du potentiel devient donc :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}] K_2}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}] K_1}$$

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

$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.06 \text{ Log} \frac{K_2}{K_1}$  : potentiel standard apparent du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.41\text{V/ENH}$$

**Le pouvoir oxydant du couple réducteur avec la complexation par les ions  $\text{CN}^-$**

# Chapitre III : Electrolyse

### Chapitre III : Electrolyse

#### I- Définition de l'électrochimie

L'électrochimie est une science qui enseigne la relation entre la transformation chimique et le passage

du courant électrique. Son domaine d'utilisation est vaste : production de courant électrique (piles

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

L'étude des réactions électrochimiques fait intervenir à des connaissances dans des domaines très variés tel que : thermodynamique, cinétique, phénomène de transfert, électricité, hydrodynamique.

Le but de ce chapitre est d'introduire quelques notions de base nécessaire sur l'étude des réactions électrochimiques comme par exemple : cellule électrochimiques, électrolyse,....

##### ***I-1. Electrolyte :***

Une substance électrolytique est une substance, une fois mise en solution se dissocie (incomplètement ou entièrement) à fin de donner des ions qui peuvent se déplacer dans un champ électrique.

Comme les acides, les bases et les sels.

Une substance non électrolytique est une substance qui, ne permet pas de passer le courant électrique.

Comme des substances non électrolytiques : le sucre et l'alcool

Il existe 2 types d'électrolytes fort et faible :

- ✓ Electrolytes forts : des substances qui se dissocient complètement dans l'eau donnant des ions de bonnes conductivités électriques. Tel que : 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. Tel que : Acides faibles et les bases faibles

#### II- Modes de transport

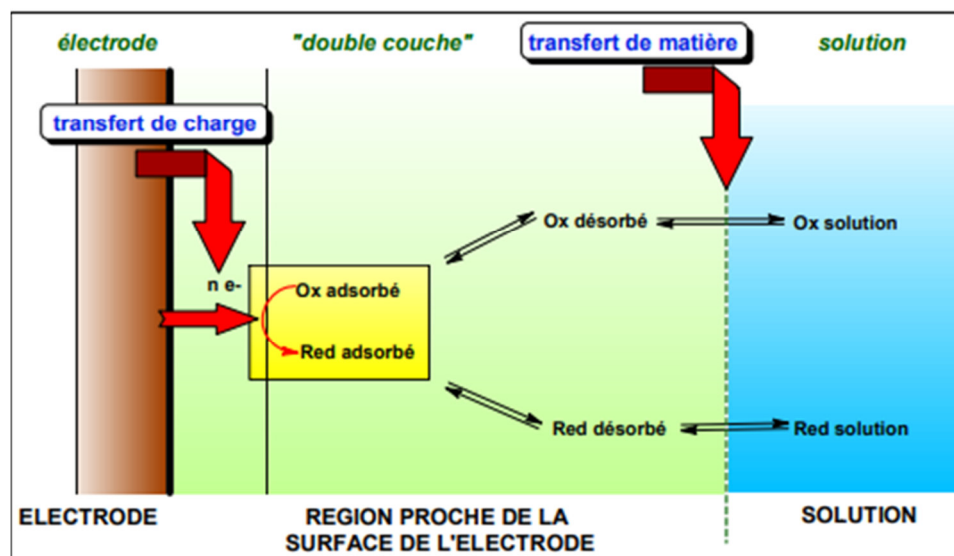
*La question qui se pose est Comment se déplacent les espèces en solution?*

## Chapitre III : Electrolyse

La cinétique d'une transformation électrochimique qui se produit à la surface d'une électrode peut, dans quelques cas, être étroite par la vitesse d'arrivée des espèces à l'électrode. le passage du courant au sein d'une solution ne peut être assuré que par le mouvement d'espèces chargées (tandis que dans un circuit électrique, les électrons assurent le transport de charge).

Ces deux études nous approuvent à étudier les différents modes de transport que peuvent utiliser les espèces chimiques à fin d'assurer le déplacement en solution.

- ❖ **la diffusion** : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les assez concentrées. La réaction électrochimique change les concentrations en espèces actives à l'entourage de l'électrode, Le phénomène de diffusion s'immobilise quand le système est à l'équilibre. Ce premier mode de transport est un phénomène spontané parce qu'il ne demande pas d'intervention extérieure.
- ❖ **la migration** : migration des ions sous l'effet d'un champ électrique ; Lorsqu'une différence de potentiel s'effectué entre deux électrodes, il se configure un champ électrique qui produit l'apparition de forces électriques qui s'appliquent aux espèces chimiques chargées. Donc, en solution , lorsqu'un potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, un champs électrique présente, imposant aux espèces chargées un sens de déplacement.
- ❖ **la convection** : spécialement par agitation mécanique de la solution



Il faut distinguer :

Le transfert de matière de la solution vers l'électrode, le passage de l'espèce électroactive de la solution vers l'électrode ; il est assuré par :

✚ *la migration des ions sous l'influence du champ électrique*

✚ *la diffusion des ions due au gradient de concentration que provoque la réaction à l'électrode*

✚ *la convection due à toute forme d'agitation*

✚ *Le transfert de charge électrode au voisinage de l'électrode dans la zone de contact électrode - solution.*

### III- Prédiction des réactions qui se produisent aux électrodes

On appelle chaîne électrochimique quand le système est constitué par deux électrodes séparées par un nombre d'électrolytes.

Exemple; chaîne électrochimique a un seul électrolyte :

**électrode (1) / électrolyte / électrode (2)**

- Si cette chaîne n'est parcourue par aucun courant, la différence de potentiel (d.d.p) aux bornes en circuit ouvert est égale à la force électromotrice

$$U_{i=0} = E_{i=0} = e_{i=0}(1) - e_{i=0}(2)$$

- Si la chaîne est traversée par un courant I, l'électrode où se réalise une oxydation est dite anode, et l'autre cathode.

La différence de potentiel aux bornes de la chaîne  $E = E_a - E_c + RI$

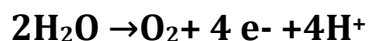
✓ Quand un courant traverse une chaîne électrochimique, des réactions se produisent à chacune des électrodes

Exemple : - Cu / CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O / Pt+

Lors de son fonctionnement en cellule d'électrolyse

- L'électrode Pt/H<sub>2</sub>O concorde au pôle positif. Elle est dite anode.

A cette électrode une réaction d'oxydation aura lieu :



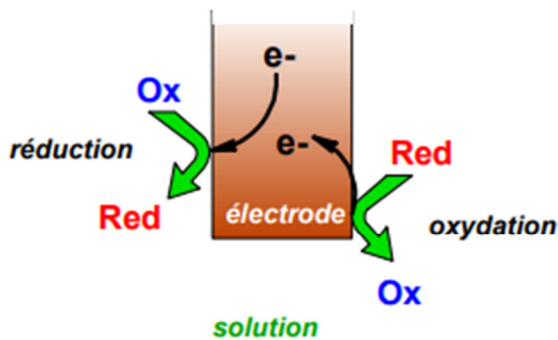
L'électrode Cu/Cu<sup>2+</sup> est traversée par un courant orienté de l'électrolyte vers le métal. Cette électrode est cathode. A cette électrode une réaction de réduction est produite.



- Les espèces électroactives assistent à une réaction d'électrode comme Cu<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O.

## Chapitre III : Electrolyse

- Les espèces électroinactives participent au transport du courant dans l'électrolyte sans prendre part aux réactions d'électrodes.
- Une électrode est appelée simple lorsqu'elle est le siège d'une réaction électrochimique unique.
- Une électrode est nommée multiple quand plusieurs réactions s'y produites simultanément.

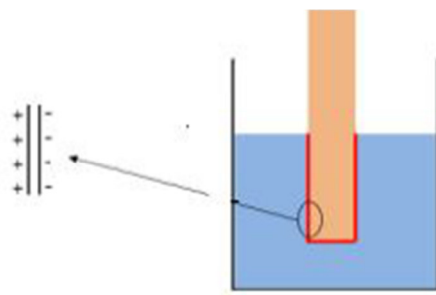


### III-1 Tension absolue, tension relative, polarisation d'une électrode

Il existe entre le métal et l'électrolyte une différence de potentiel électrique, appelée tension électrique absolue de l'électrode  $E = \varphi_{Me} - \varphi_{sol}$ .

Elle n'est pas mesurable. Le électrode à étudier et électrode de référence constitue une pile. La différence  $E = e - e_{ref}$  est la tension relative de l'électrode.

On utilise souvent dans les montages des électrodes de référence secondaires de tension relative connue par rapport à l'électrode d'hydrogène



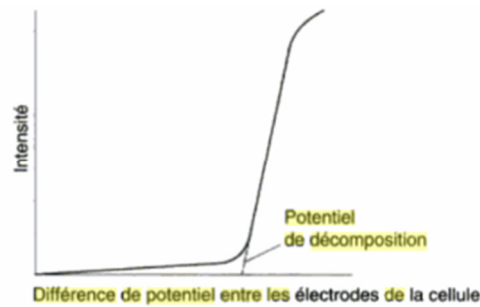
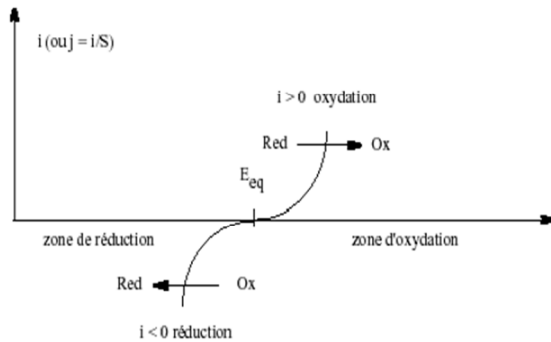
## IV- Tension de décomposition

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est le potentiel thermodynamique est donne par la relation de

## Chapitre III : Electrolyse

Nernst :  $E = E_0 + 0.06/n \log ([ox] / [red])$ .

Si on suppose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre l'électrode et la Solution. Si  $E > E_{th}$  on provoque une oxydation et inversement une réduction si  $E < E_{th}$ . La courbe  $i = f(E)$  est désignée courbe intensité - potentiel ou courbe de Polarisation. L'intensité étant directement liée à la vitesse.



### V- Surtension

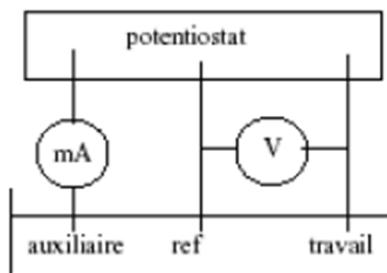
La surtension  $\eta$ , est définie par la différence entre la tension,  $E$ , de l'électrode et sa tension d'équilibre,  $E_{th}$  :

$$\eta = E - E_{th} \quad (V)$$

- ✓ Si  $\eta > 0$  donc  $E > E_{th}$ , il se produit une réaction d'oxydation
- ✓ Si  $\eta < 0$  donc  $E < E_{th}$ , il se produit une réaction d'oxydation.

Afin de tracer les courbes  $i = f(E)$ , on varie régulièrement le potentiel de l'électrode et on mesure l'intensité du courant électrique  $i$ . On réalise un montage à trois électrodes : électrode de travail (ET), électrode de référence ( $E_{ref}$ ) et électrode auxiliaire (CE).

La différence est imposée par un générateur.



## Chapitre III : Electrolyse

L'allure des courbes  $i = f(E)$  est en fonction de la vitesse de la réaction électrochimique et des éventuels changements de la surface de l'électrode étudiée.

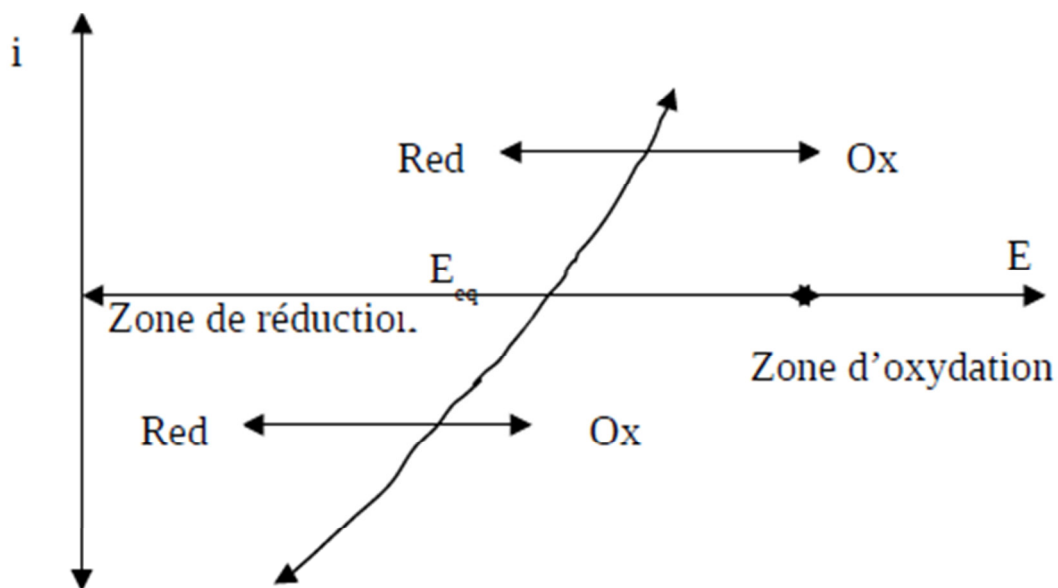
- montage potentiostatique ou' la différence de potentiel  $V$  est exigée par un générateur, en mettant une ddp entre électrode de travail et l'électrode de référence, on dépose ainsi la courbe  $I = f(E)$ . Cette méthode expérimentale constitue la voltampérométrie.
- montage intensiostatique, c'est l'intensité  $i$  traversant l'électrode qui est établit par générateur ou galvanostat.

L'allure des courbes  $i = f(E)$  permet de distinguer deux cas typiques : les systèmes rapides et les systèmes lents

### ❖ *Systèmes rapide*

Une faible surtension,  $\eta = E - E_{th}$  approuve le passage d'un courant important dans le système.

Au contraire le passage d'un courant modifie légèrement le potentiel de l'électrode

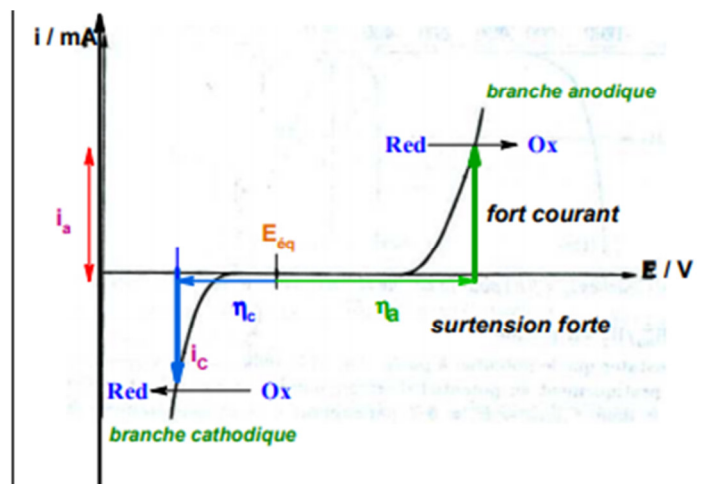
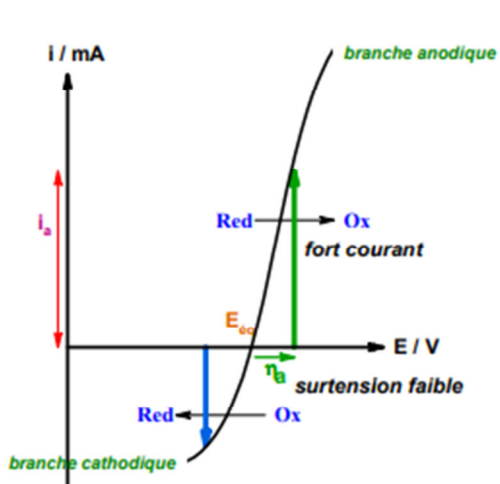
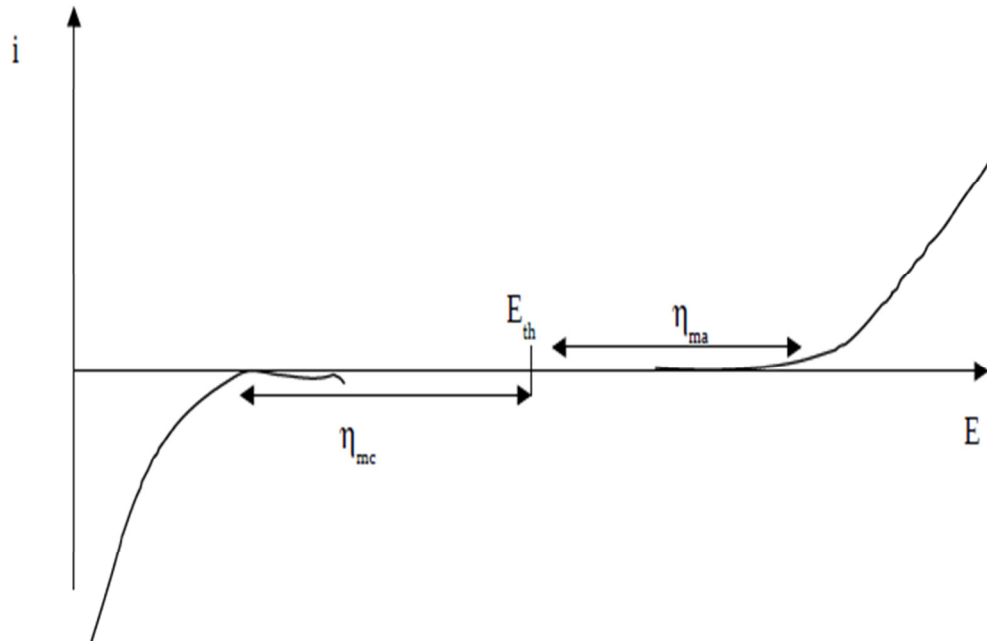


### ❖ *Systèmes lent*

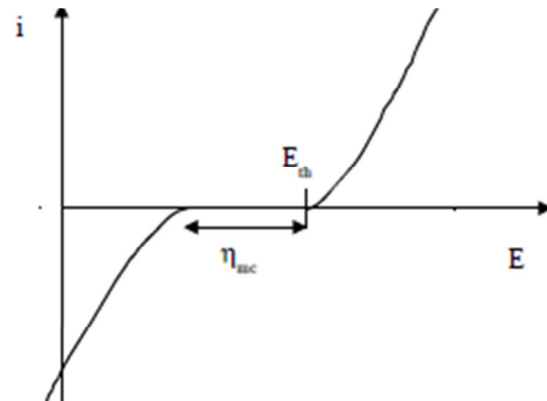
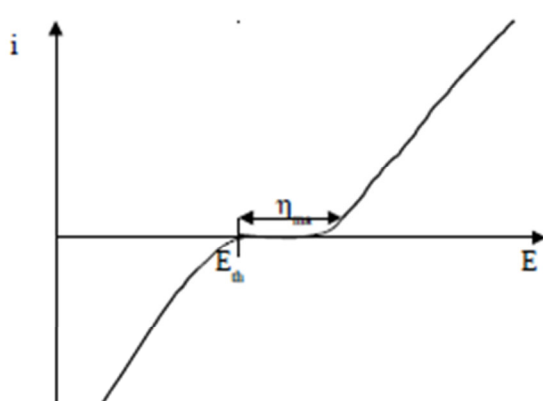
Une surtension minimale  $\eta$  doit être imposée de part et d'autre du potentiel thermodynamique  $E_{th}$  pour qu'un courant peut passer, pour que la réaction puisse se réaliser, et la réaction puisse se produire.

## Chapitre III : Electrolyse

Dans la partie de courbe dont le courant reste nul, l'électrode est surnommée indifférent vis à vis du système étudié. On l'appelle aussi électrode parfaitement polarisable.



L'allure des courbes  $i = f(E)$  si la réaction est lente dans seul sens



## Chapitre III : Electrolyse

### ➤ Exemple

On veut étudier le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  avec pour électrode indicatrice du platine Pt.

La réaction  $\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Avec  $E_{\text{th}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$

- la courbe (a) est tracée a partir d'une solution ne contenant pratiquement que des ions  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $i=0, E = E_a < E_{\text{th}}$  car  $[\text{Fe}^{2+}] \gg [\text{Fe}^{3+}]$

$\eta = E - E_a > 0$  l'oxydation  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

- la courbe (b) est tracée a partir d'une solution ne contenant que des ions  $\text{Fe}^{3+}$

Pour  $i=0 E = E_c < E_{\text{th}}$  car  $[\text{Fe}^{2+}] \ll [\text{Fe}^{3+}]$

$\eta = E - E_c < 0$  une réduction aura lieu

- si la solution contient en proportion identiques de  $[\text{Fe}^{3+}]$  et  $[\text{Fe}^{2+}]$  la

courbe de polarisation du système (c) est la somme des courbes (a) et (b) car

la densité de courant totale  $i$ , conséquence à une surtension applique au système, est la somme  $i = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}}$

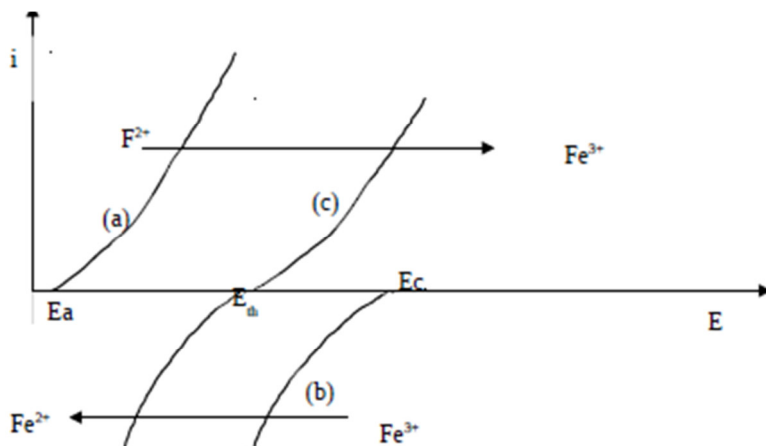
pour  $i = 0$ ,  $i_{\text{ox}} = |i_{\text{red}}|$  la vitesse d'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est équivalent à la vitesse de réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , le système donc est équilibré  $E = E_{\text{th}}$

$i = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} = nF(V_{\text{ox}} - V_{\text{red}}) = 0$  alors  $V_{\text{ox}} = V_{\text{red}}$

si  $E < E_a \rightarrow$  la réduction de l'oxydant a lieu

si  $E > E_c \rightarrow$  l'oxydation du réducteur a lieu

si  $E_a < E < E_c \rightarrow$  les deux réactions (oxydation- réduction) ont lieu ensemble avec les intensités appropriées aux  $i_{\text{ox}}$  et  $i_{\text{red}}$  et la composition de la solution modifie vers l'oxydant soit vers le réducteur suivant la valeur de  $i_{\text{ox}}$  et  $i_{\text{red}}$  en conséquence la composition de la solution change selon la tension impose à l'électrode.

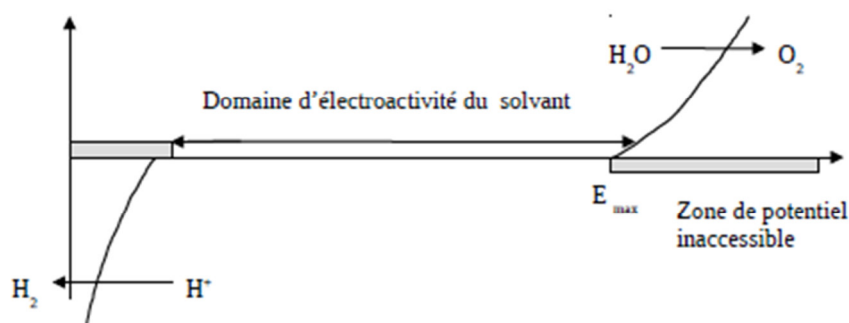


## Chapitre III : Electrolyse

### ❖ Intervention du solvant

On varie le potentiel d'une électrode trempée dans une solution aqueuse d'un électrolyte indifférent, on considère aucun courant jusqu'à ce que le potentiel arrive à la valeur d'oxydation ou de réduction de l'eau en oxygène ou en hydrogène. Attendu que la courbe d'oxydation ou de réduction de l'eau n'est pas bornée par la diffusion, on aurait pour ce potentiel un courant énorme que l'on ne peut pas aboutir expérimentalement. On utilise fréquemment l'expression mur du solvant.

L'intervalle de potentiel reçue entre les deux murs assemble le domaine d'électroactivité du solvant et on ne peut pas réduire ou oxyder sur l'électrode que les oxydants ou réducteurs dont le potentiel d'équilibre est appartient dans cette zone(intervalle).



VI- L'électrolyse.

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

La réaction peut être forcée en établissant un générateur extérieur qui agrée ainsi de recharger la pile. Il réalisa d'une cellule d'électrolyse. Un électrolyseur est formé de deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (ou deux solutions séparées par un pont salin), jointes à un générateur électrique extérieur acceptant d'imposer le sens du passage du courant.

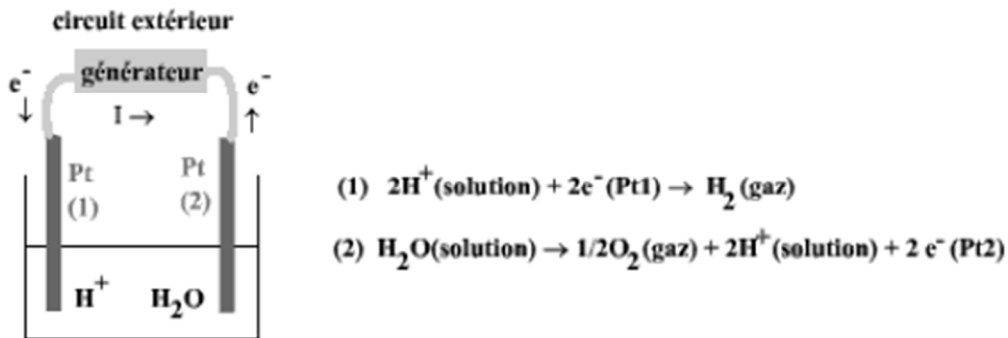
Dans une électrolyse, il y a conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Elle n'est réalisable que grâce à l'énergie gréée par le générateur.

Le générateur extérieur est la pompe à électrons qui permet de réaliser des réactions électrochimiques aux électrodes, non spontanées compte tenu des potentiels redox des couples existants.

Le courant entre dans l'électrolyseur par l'anode, cependant les rôles des électrodes sont transposés lors d'une électrolyse par rapport à l'emploi du générateur. Lors d'une électrolyse, les cations se migrent vers la cathode quoique que les anions dirigent vers l'anode.

### VI-1 Cellule électrolytique

On considère un le circuit extérieur comprenne un générateur de courant qui impose le sens de déplacement des électrons.



L'électrode, négative, qui acquiert 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 :  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$

L'évolution de la réaction chimique est non spontanée correspond a une "cellule d'électrolyse". q qui 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.*

### VI-2 La ddp à appliquer.

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

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

avec

$E_{\text{éq anode}}$  et  $E_{\text{éq cathode}}$  sont les potentiels rédox d'équilibre des couples distingués à l'anode et à la cathode,  $\eta_A$  et  $\eta_C$  sont les **surtensions à l'anode et à la cathode** (ces surtensions s'expliquent à partir de courbes dites intensité-potentiel et rendent compte de problèmes cinétiques aux électrodes),

$R_{\text{circuit}}$  est la résistance totale du circuit extérieur à l'électrolyseur (fils +générateur),

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

## Chapitre III : Electrolyse

---

On tient à obtenir une valeur de  $R_{\text{cellule}}$  la plus faible éventuel ; Il faut travailler avec des électrolytes dont la résistivité est faible et des électrodes de grande surface et de faible écart.

### VI-3 Loi quantitative de Faraday.

La loi de Faraday sert à établir les bilans molaires, massiques ou énergétiques pour une électrolyse, elle résulte du bilan de matière de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu.

Cette loi a permis de calculer la quantité maximale de produits cultivés aux électrodes (la quantité effectivement obtenue est plus faible).

Si un courant continu *d'intensité constante*  $I$  circule dans l'électrolyseur pendant la *durée*  $\Delta t$ . Il a été donc transporté entre l'anode et la cathode la charge

$$Q = I \cdot \Delta t$$

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

Si la composition *d'une mole* d'un corps donné de *masse molaire*  $A$  à l'une des électrodes nécessite la permutation de  $z$  moles d'électrons, on pourra alors obtenir au plus  $N$  moles de ce corps avec :

$$N = Q / z \cdot F$$

Pour cela la *masse formée par la loi quantitative de Faraday* :

$$m = I \Delta t A / z F$$

### VII- Applications industrielles de l'électrolyse.

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

### VIII-Piles électrochimiques

Une pile électrochimique est un générateur qui change une partie de l'énergie chimique arrivant d'une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

Les piles présentent toutes :

- Deux électrodes constituées de matériaux conducteurs.
- Une ou plusieurs solutions électrolytiques (les ions essentiels au fonctionnement peuvent être présents dans un gel).
- Un pont salin ou une paroi poreuse. Le pont salin est composé d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou bien une simple feuille de papier).

Les ions présents dans le pont salin (en général  $K^+$  et  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$ ) ne participent pas dans la réaction d'oxydoréduction qui est la source de l'énergie électrique.

On dit qu'ils sont chimiquement inertes. Leur rôle est d'une part de permettre la migration du courant dans la pile et d'autre part d'assurer la neutralité électrique des solutions.

#### VIII-1 Fonctionnement de la pile

La Polarité de la pile due à la nature positive ou négative de chaque électrode.

Le pôle (+) d'une pile électrochimique est l'électrode dont la tension relative est la plus grande. Le pôle (-) est l'autre électrode.

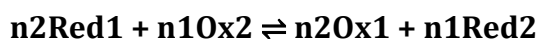
A la borne négative (-) il se produit l'oxydation du réducteur



A la borne positive (+) il se produit la réduction de l'oxydant



Le bilan électrochimique est alors :



*Force électromotrice E (f.e.m)*

## Chapitre III : Electrolyse

---

E est désignée la force électromotrice (f.e.m) de la pile en (V). C'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne marche pas. Pour la mesurer il faut brancher un voltmètre aux bornes de la pile lorsqu'elle n'est pas jointe à un circuit. Donc E égal à la valeur absolue de la valeur affichée par le voltmètre.

La force électromotrice (fem) d'une pile est donnée par la relation suivante :

$$\text{f.e.m} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{+} - E_{-} > 0$$

- ❖ Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont de deux sortes - Dans le circuit extérieur à la pile, ce sont des électrons qui circulent dans les fils et dans les conducteurs de la borne négative vers la borne positive (le sens général du courant est alors de la borne positive vers la borne négative).
- ❖ Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin est come les solutions restent électriquement neutre. Dans la demi-pile qui s'augmente en cations (électrode négative) le pont salin apporte d'anions et dans la demi-pile qui se diminué en cations (électrode positive) le pont salin sert à apporter des cations.

### VIII-2 Pile Volta

Elle est composée d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre plongeant dans une solution d'acide sulfurique. Zn/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Cu

- $2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$  Si pH = 0  $E^{\circ} = 0.0\text{V}$
- $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$   $E^{\circ}(\text{Zn}) = - 0.76\text{V}/\text{ENH}$
- $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$   $E^{\circ}(\text{Cu}) = 0.33\text{V}/\text{ENH}$

$E^{\circ}(\text{Zn}) = -0.75\text{V} < E^{\circ}(\text{Cu}) = 0.35\text{V}$ , → la dissolution du zinc

Bilan de la pile :

- $\text{Zn} + 2\text{H}^{+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- $\text{f.e.m} = E^{\circ}(\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}) = E_{\text{c}} - E_{\text{a}} = 0 - (-0.76) = 0.75\text{V}$

### VIII-2 Pile Daniell

Elle est conformée de :

1/ Une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). de ce fait, on a le couple ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ).

- Une tige de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

Les deux solutions ont des concentrations équivalentes  $[\text{ZnSO}_4] = 1\text{M}$  et  $[\text{CuSO}_4] = 1\text{M}$  et séparées par une paroi poreuse évitant le mélange des deux solutions mais admettant le passage du courant électrique dû à la migration des ions.

$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} > E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

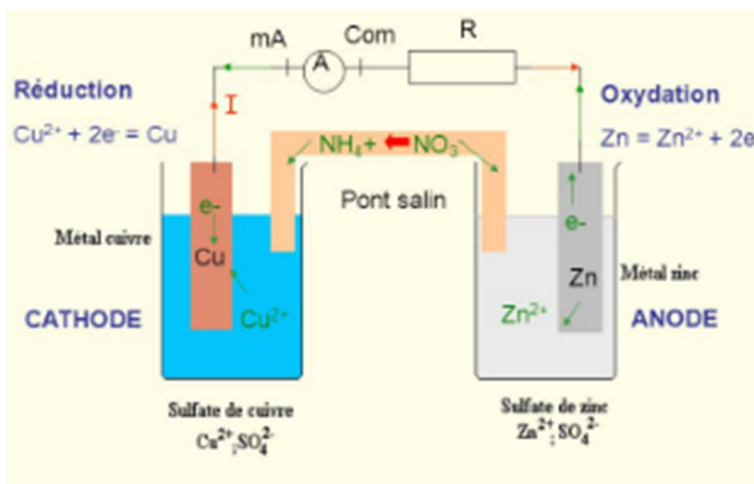
Dissolution de la lame de Zn.  $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,75\text{ V}$

**$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  Oxydation (pôle négatif)**

Dépôt de cuivre sur la lame de Cu.  $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,33\text{ V}$

**$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  Réduction (pôle positif)**

La force électromotrice f.e.m. =  $E_c - E_a = 0,33 - (-0,75) = 1,08\text{ V}$



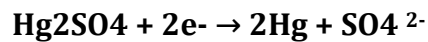
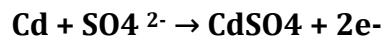
### VIII-3 Pile Weston

Elle est formée de deux compartiments de même structure : un métal recouvert d'un sel de ce métal et immergé dans une solution contenant l'anion de ce sel.

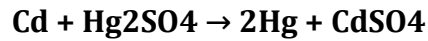
Exemple

## Chapitre III : Electrolyse

➤ Cd / CdSO<sub>4</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Hg +

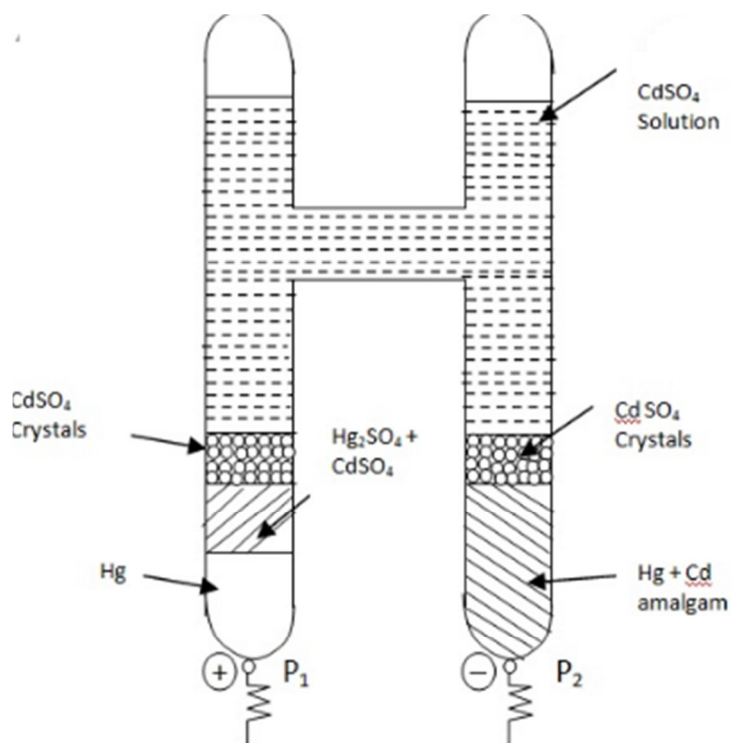


Donc



➤ f.e.m = E° (+) - E° (-) = 1,01 v/ENH

❖ C'est une pile dont la f.e.m ne varie pas au cours de son fonctionnement.

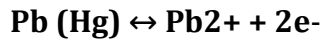


### VIII-4 Pile de concentration

Elle est fondée sur une différence de concentration entre les espèces électroactifs.

Le matériau constitutif des électrodes a une concentration variable. Les électrodes à gaz ou à amalgame rétablissent dans cette classification.

## Chapitre III : Electrolyse

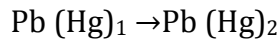


**E = E° (Pb<sup>2+</sup> / Pb ) + 0.06 log a (Pb<sup>2+</sup>) / a (PbHg)**

Si a1 > a2 → E2 > E1

Donc compartiment 1 oxydation      Pb (Hg)<sub>1</sub> → Pb<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>

compartiment 2 réduction              Pb<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Pb (Hg)<sub>2</sub>



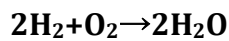
Dans ce cas, le plomb part naturellement de l'électrode de forte activité vers celle de faible activité.

➤ **f.e.m = E2 - E1 = 0.06 log a1 (PbHg)**

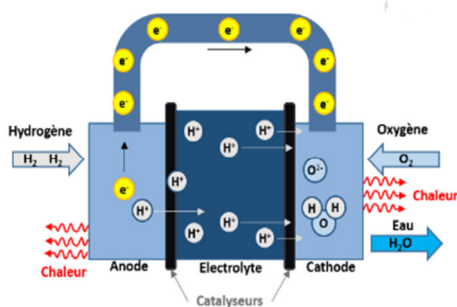
### VIII-5 Piles à combustible

La pile à combustible la plus expérimentée et la plus étendue est la pile à oxygène/hydrogène (pile Bacon) qui a été utilisée dans les programmes spatiaux des USA . Les deux gaz (comburant à la cathode et combustible à l'anode) sont créés en continu à la pile, il y a composition d'eau . Les électrodes sont en platine, l'électrolyte est une solution alcaline. Une membrane partage les gaz d'alimentation des deux compartiments anodique et cathodique.

(-) Pt, H<sub>2</sub> | KOH aq | O<sub>2</sub>, Pt (+)    à [80-200° C]



**fem = 0,5-0,7 volt** (1,23volt en théorie)



# Chapitre IV: Solutions Electrolytiques

## Chapitre IV: Solutions Electrolytiques

### I-Conductance et conductibilité

Le courant électrique, induit par une différence de potentiel, provient du mouvement d'électrons dans les métaux et d'ions dans les solutions.

La conductimétrie est une méthode d'électro-analyse qui mesure les propriétés conductrices d'un électrolyte.

#### I-1. Résistance et résistivité de l'électrolyte

La résistance est grandeur qui est définie par la loi d'ohm

$$E = R \cdot I$$

Avec :

R: La résistance du matériau Ohm ( $\Omega$ )

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

I : Intensité du courant électrique Ampère (A)

Pour un conducteur électrolytique, la résistance est définie aussi par :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S}$$

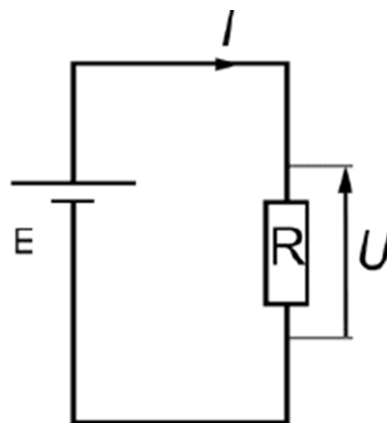
Avec :

R : La résistance du matériau Ohm ( $\Omega$ )

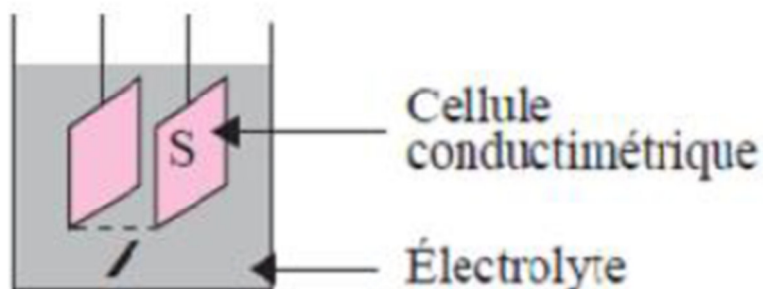
P : La résistivité de la solution Ohm. mètre ( $\Omega \cdot m$ )

L: Distance entre les deux électrodes (longueur du fil) Mètre (m)

S : Section commune des électrodes (section droite du fil) Mètre. mètre ( $m^2$ )



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 1 cm. Dans ces conditions, la résistance se définit de la même façon que celle d'un conducteur métallique par

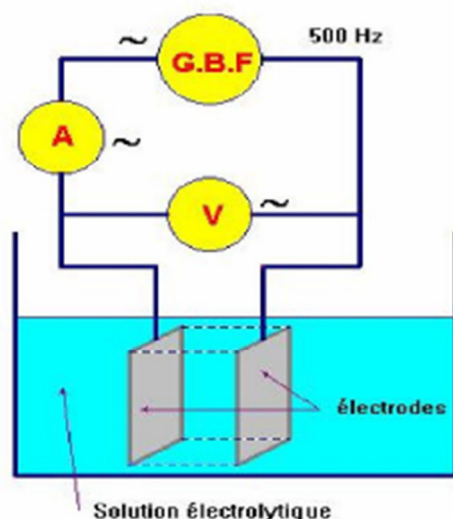


La résistivité d'un électrolyte, d'un matériau, représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique.

### ***1-2 Conductance d'une solution électrolytique***

La conductance d'une solution électrolytique égale à l'inverse de la résistance de la même solution. En Siemens (S) ou bien  $(\text{ohm}^{-1})$ .

Afin de déterminer la conductance d'une solution électrolytique, on applique grâce à un générateur de basses fréquences de tension alternative (cela pour éviter le phénomène d'électrolyse) aux bornes de deux plaques conductrices. On note la tension ( $E$ ) aux bornes des plaques et le courant électrique ( $I$ ) qui traverse le circuit



La loi d'Ohm donne :  $U = R \times I$  et la conductance est l'inverse de de la résistance :

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

Avec

I ampères (A)

E en volts (V) et

G en Siemens (S) ou en  $\text{ohm}^{-1}$ .

La conductance concerne des deux électrodes utilisées pour la mesure (l'ensemble des deux électrodes est surnommé cellule conductimétrie). Ces deux électrodes (ou plaques) sont habituellement en platine, métal précieux qui résiste bien à la majorité des solutions aqueuses courantes.

La constante de la cellule conductimétrie est définit par la relation suivante :

$$\gamma = L/S \quad (\text{m}^{-1} \text{ou } \text{cm}^{-1})$$

L : écartement des électrodes (m).

S : section des électrodes ( $\text{m}^2$ ).

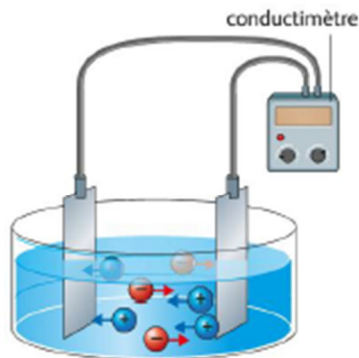
### ***1-3. Conductivité électrique :***

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

## Chapitre IV: Solution Electrolytiques

Parmi les meilleurs conducteurs, on cite les métaux tel que le cuivre, l'aluminium, ... dont les porteurs de charge sont les électrons libres.

Dans le cas des solutions électrolytes le passage du courant est assuré par les ions. La conductivité de ces solutions est liée de la nature des ions présents et de leurs concentrations. Elle peut être mesurée à avec un conductimètre Cet appareil est principalement composé d'une cellule de mesure formée d'un corps rigide sur lequel sont fixées deux plaques parallèles de surface S, distantes de L.



La conductivité est l'inverse de la résistivité ( $\rho$ ):

$$\mathbf{K_{solution} = 1/\rho \text{ (ohm}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}\text{)}}$$

Donc :

$$\mathbf{K_{solution} = 1/\rho = \gamma/R = \gamma G}$$

On admet que pour une solution d'électrolyte, la conductivité électrique de l'électrolyte est égale à la somme des conductivités électriques de tous les types d'ions qu'on trouve dans la solution :

$$\mathbf{K_{solution} = \sum Ki = \sum 10^{-3} \lambda_i * Z_i * C_i}$$

Avec :

$C_i$  : la concentration de l'ion en (mol/L).

$Z_i$ : La charge de l'ion.

$\lambda_i$ : la conductivité équivalente ionique ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ ).

Lorsque  $C_i$  tend vers 0 la conductivité ionique molaire (équivalente  $\lambda_i$ ) est nulle et désigne la conductivité ionique molaire limite (conductivité ionique équivalente limite).  
pour une solution aqueuse d'électrolyte, la conductivité électrique de la solution est la somme des conductivités de l'électrolyte et celle de l'eau.

$$\mathbf{K_{solution} = K_{\text{électrolyte}} + K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

### II-Solutions moléculaires et ioniques

D'après la nature moléculaire ou ionique du soluté, la solution obtenue possède des propriétés différentes

On peut classer les solutions en deux grandes catégories de solutions aqueuses :

- Solution ioniques
- Solution moléculaires
- ❖ La solution est ionique si la solution est formée d'ions parmi des molécules d'eau.

Comme la solution aqueuse de sulfate de cuivre II. La solution possède des ions cuivre II et des ions sulfat. Lors de la réalisation de la solution avec le cristal ionique, le soluté réagit avec l'eau.

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

C'est le cas de la solution aqueuse de saccharose.

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

#### II-1 Conductivité molaire

On constate que, pour des concentrations peu élevées, et  $\chi$  sensiblement relativement à la concentration, on peut définir une conductivité ( $\lambda_m$ ) est défini en divisant  $\chi$  par la concentration molaire.

On définit ainsi la conductivité molaire  $\lambda_m$  par

$$\lambda_m = \frac{\chi}{C} * 1000$$

$\lambda_m$  en  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

où C concentration en moles par litre.

On multiplie  $\chi$  par 1000, car concerne la conductivité d'un ml de solution

### III-Conductibilité équivalente

La conductivité équivalente explique le pouvoir conducteur essentiel d'un ion indépendamment de sa charge et de sa concentration.

On peut définir la conductivité équivalente  $\Lambda$  par

## Chapitre IV: Solution Electrolytiques

---

$$\Lambda = \frac{\chi}{C * Z} * 1000$$

$$\Lambda = \frac{\lambda_m}{Z}$$

Z étant la charge commune des ions dans la formule de l'électrolyte (ex : z = 1 dans KCl, Z = 2 dans MgCl<sub>2</sub>, z = 3 dans FeCl<sub>3</sub>).

$$\Lambda = \sum \frac{\chi^i}{C_i * Z_i} * 1000 = \sum \frac{\lambda_m}{Z_i}$$

La conductivité équivalente  $\Lambda$  est mesurée par S.m<sup>2</sup>/eq

Avec

$C * Z$  = nombre d'équivalents-g d'électrolyte par litre de solution.

La signification de  $\lambda_m$  est donc la conductivité d'un cube de solution de 1 cm de côté contenant une mole d'électrolyte

Quand  $\lambda_m C / 1000 = 1$ , signifié, 1 mole par m .

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

$$\Lambda = \chi \text{ si } \frac{1000}{C * Z} = 1, \quad \text{vaut à 1 équivalent g / ml}$$

On constate que  $\Lambda$  est fonction de la concentration molaire  $C_m$  :  $\Lambda$  croît quand  $C_m$  diminue.

La conductivité équivalente aussi déterminée ne devrait plus dépendre que de la mobilité des ions assurant le transport du courant.

Si la loi d'Ohm est vérifiée, pour une tension aux bornes donnée, la conductivité est proportionnelle au courant.

### IV-Conductibilité équivalente limite ; Formule de KOHLRAUSCH

## Chapitre IV: Solution Electrolytiques

A dilution infinie, chaque ion déplace séparément des autres ions présents dans la solution. Il en résulte que  $\Lambda_0$  est la somme des conductivités équivalentes ioniques limites caractéristiques de chaque ion caractéristique de l'électrolyte :

$$\Lambda_0 = \Lambda^+ + \Lambda^-$$

$\Lambda^-$  : Conductivité équivalente ionique limite des anions,

$\Lambda^+$  : Conductivité équivalente ionique limite des cations.

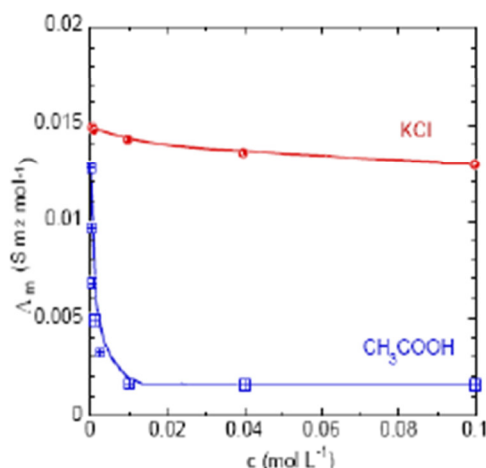
Pour les électrolytes faibles, la dissociation est partielle et le coefficient de dissociation est pris entre 0 et 1 ( $1 \geq \alpha \geq 0$ ) :

$$\frac{\Lambda^+}{\Lambda^-} = \alpha$$

### ✓ Les électrolytes forts et faibles

Pour les acides forts, et les bases fortes et les sels totalement dissociés dans l'eau, la conductivité équivalente doit être une constante pour certaine solution, indépendante de la dilution. Malgré cela, les actions inter ioniques qui affaiblissent avec la dilution donnent l'effet possible d'une augmentation du degré de dissociation de la substance dissoute.

On conclue que la conductivité équivalente décroît légèrement avec l'augmentation de concentration. On peut par application déterminer la valeur de la conductivité équivalente à dilution infinie  $\Lambda_0$



- Les courbes  $\Lambda_m = f(c)$  indiquent qu'il y a deux classes d'électrolytes:  
(1) électrolytes forts (KCl)  
(2) électrolytes faibles ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

- Extrapolation à zéro concentration pour déterminer la conductivité à dilution infinie,  $\Lambda_m^0$ :  
impossible pour  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (faible)  
grossière pour KCl (fort)

Cette limite est en habituel atteinte pour des concentrations de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  éq-g par litre.

La comparaison du  $\Lambda_0$  des différents électrolytes à une même température élimine

## Chapitre IV: Solution Electrolytiques

---

l'influence du facteur de concentration : c'est une grandeur caractéristique de l'électrolyte .

L'application est facile depuis que **Kohlrausch** (empiriquement) et **Onsager** (théoriquement) ont montré qu'aux valeurs de Concentration assez faibles, il existe entre la conductivité équivalente à la concentration C, et la conductivité équivalente à dilution infinie  $\Lambda_0$ , la relation :

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C}$$

$\Lambda_0$  = grandeur distinctif de l'électrolyte pour C=tans vers 0

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

De plus, pour C 0, on

$$\Lambda = \sum \lambda_i = \sum \lambda_a + \lambda_c$$

$\lambda_a$  ;  $\lambda_c$  : conductivités ioniques équivalentes à dilution infinie

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

Son importante utilisation tient à exprimer une **relation de proportionnalité entre la conductivité et les concentrations** des espèces chargées en solution .

On peut constater la loi de Kohlrausch pour une concentration déterminée C et faire collaborer les conductivités ioniques pour cette concentration distincte de la dilution infinie, cependant les  $\lambda_i$  sont en fonction de Concentration et on les représentera par  $\lambda_i(c)$  ; lorsque cette indication n'est pas présente, les  $\lambda_i$  dessinent les conductivités ioniques à dilution infinie.

Comme pour  $C \rightarrow 0$ , le cation et l'anion se comportent de façon libre, les termes  $\lambda_a$  et  $\lambda_c$  n'appartiennent que de l'ion examiné.

### V-Applications de la conductimétrie :

- *Contrôle de la pureté* : dans la déminéralisation et l'ionisation de l'eau, la mesure de la conductivité permet de contrôler et d'analyser les eaux permutées, usées, minérales, .... Elle permet de déterminer la salinité des eaux de mer ;
- *Détermination des constantes d'équilibre* : la constante d'acidité des produits de solubilité ;

## Chapitre IV: Solution Electrolytiques

---

- *Analyse des gaz* : l'absorption des substances ionisables dans des solvants permet de mesurer la variation de la conductivité ;
- *Détermination du point isoélectrique des acides aminés* : la variation de la conductivité en fonction du pH passe par un minimum en ce point ;
- *Etude de la cinétique* : souvent en cours de réaction, il se forme des produits dont la conductivité équivalente est différente de celle des réactifs ; *Dosage de substances moléculaires* : il suffit que ces substances puissent être hydrolysées ;
- *Transport des ions médicamenteux dans l'organisme* : l'électrolyte, appliqué sur la peau, est relié au pôle négatif/positif pour faire pénétrer un anion/cation.

# Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

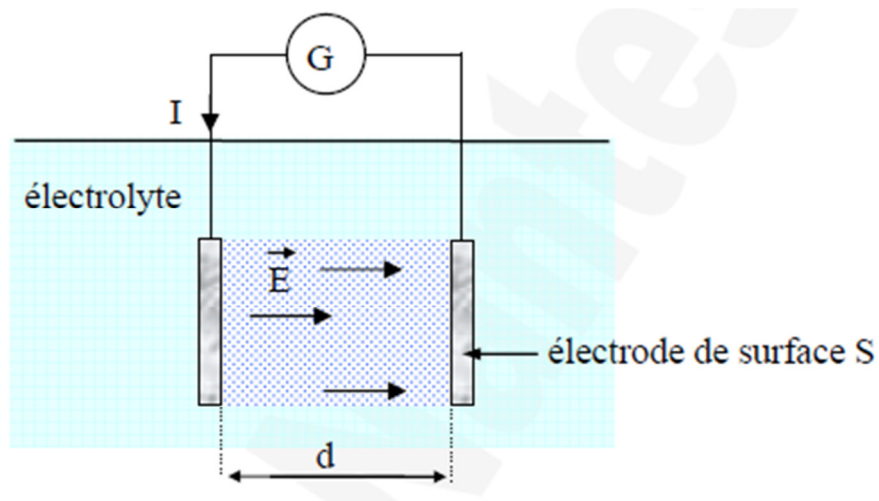
### Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

Lorsqu'on relie un galvanomètre (de bonne précision) deux électrodes de nature différente plongées dans une solution aqueuse, on remarque une déviation du galvanomètre. Cela détermine la preuve du passage d'un courant dans le circuit.

Dans le circuit extérieur, le courant électrique est dû à la migration d'électrons. Au niveau de la solution, le courant est transporté par un déplacement d'ions. Aussi, la conductivité d'une solution dessinera la capacité avec laquelle se déplaceront les ions.

Un conductimètre est un appareillage nanti de deux plaques en platine platiné conductrices parallèles de section  $s$ , séparées par une distance  $l$  dont le principe est basé sur celui du pont de Wheatstone

Le rapport  $k = l/s$  dépend de la cellule. Un courant alternatif entre les deux électrodes est appliqué pour éviter leur polarisation. La tension utilisée est faible aux électrodes et le courant circulant dans la solution est proportionnel. Les solutions ioniques sont comme des conducteurs ohmiques.



## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

### I-Notion de mobilité

Les solutions aqueuses d'électrolytes transportent le courant électrique par migration des ions sous l'effet du champ électrique  $E$  avec une obligation d'éviter l'électrolyse, le courant continu est exclu, ainsi la loi d'Ohm est vérifiée.

Soumis à un champ électrique  $E$ , les ions se migrent à une certaine vitesse ( $v$ ). On constate expérimentalement que le rapport de  $|v|$  sur  $|E|$  est constant, ce qui amène à définir la notion de mobilité :

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

Où

$v$  est la vitesse de migration de l'ion dans la solution sous l'action d'un champ électrique  $E$  défini par une différence de potentiel.

on distingue les mobilités des anions et des cations, exprimé  $\mu_+$  pour les cations et  $\mu_-$  pour les anions :

$$v_+ = \mu_+ \cdot E$$

$$v_- = \mu_- \cdot E$$

### *Facteurs influençant la valeur de la mobilité*

- **Dimension de l'ion.** Plus l'ion est volumineux, moins il se migre vite c'est-à-dire  $\mu$  est inversement proportionnel au rayon de l'ion.
- **La température.** Quand la température augmente, l'agitation moléculaire augmente, et plus le déplacement des ions est facile : la mobilité  $\mu$  augmente avec la température.
- **La concentration.** A dilution illimitée,  $\mu$  tend vers une valeur limite

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

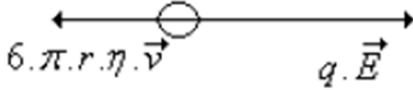
### II-Détermination des mobilités

Sous l'effet d'un champ électrique, les ions de charge (+z ou -z) se circulent au milieu d'une abondance de molécules de la solution qui embarrassent leur déplacement.

A cause de ces frottements, la vitesse des ions est relative à la force motrice, c'est-à-dire au champ électrique. Donc, l'ion est sous l'action à deux forces :

- Force motrice due au champ électrique :  $F = q \cdot E$  avec  $q = ze$  charge de l'ion
- Force des frottements due à viscosité de l'électrolyte :  $f = 6\pi r \eta v$

Par application du principe fondamentale de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \Rightarrow \vec{F} + \vec{f} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}$$


Après projection :

$$F - f = m \frac{dv}{dt}$$

En régime dynamique :

$$F - f = m \frac{dv}{dt} \Rightarrow qE - 6\pi r \eta v = m \frac{dv}{dt} \Rightarrow \frac{dv}{qE - 6\pi r \eta v} = \frac{dt}{m}$$

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

$$\Rightarrow -\frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE - 6\pi r\eta v) = \frac{t}{m} + C$$

$$\text{A } t = 0 \text{ s } \Rightarrow v = 0 \text{ m/s donc : } C \Rightarrow -\frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE)$$

Dons on resulte que

$$\begin{aligned} -\frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE - 6\pi r\eta v) &= \frac{t}{m} - \frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE) \Rightarrow \frac{1}{6\pi r\eta} \ln\left(1 - \frac{6\pi r\eta v}{qE}\right) = -\frac{t}{m} \\ &\Rightarrow v(t) = \frac{qE}{6\pi r\eta} \left[1 - e\left(-\frac{6\pi r\eta t}{m}\right)\right] \end{aligned}$$

On pose :  $\tau = m/6\pi r\eta$  appelée constante de temps qui caractérise la fugacité du régime transitoire ( $\tau \sim 10^{-13}$  s)

$$v(t) = \frac{qE}{6\pi r\eta} \left[1 - e\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]$$

Le régime dynamique ne prend pratiquement que quelques ( $\tau$ ) pour accéder le régime stationnaire où la vitesse instantanée  $v(t)$  tend vers une vitesse limite constante  $v_L$ .

En régime permanent :

$$F - f = 0 \Rightarrow qE - 6\pi r\eta v_L = 0 \Rightarrow v_L = \frac{qE}{6\pi r\eta}$$

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

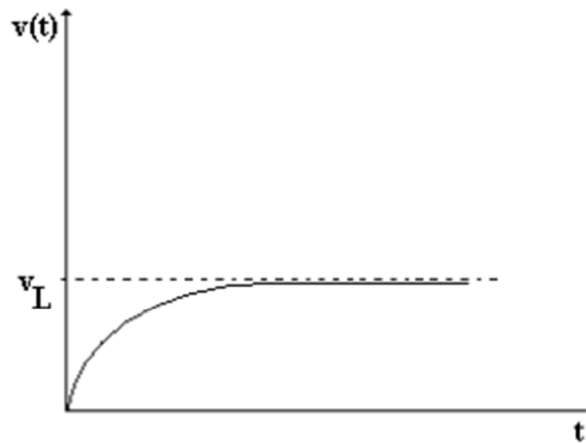
---

On conclue

$$v(t) = v_L \left[ 1 - e\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$

Avec

$$v_L = \frac{qE}{6\pi r\eta} = \frac{qE\tau}{m}$$



On définit la mobilité ionique qui caractérise l'aptitude de l'ion à se circule dans un milieu tel que :

$$v_L = \frac{qE}{6\pi r\eta} = \frac{qE\tau}{m} = \mu E \Rightarrow \mu = \frac{v_L}{E} = \frac{q\tau}{m} = \frac{q}{6\pi r\eta} = \frac{ze}{6\pi r\eta}$$

$$\left( \mu^+ = \frac{v_L^+}{|E|} = \frac{z^+e}{6\pi r\eta} \text{ et } \mu^- = \frac{v_L^-}{|E|} = \frac{z^-e}{6\pi r\eta} \right)$$

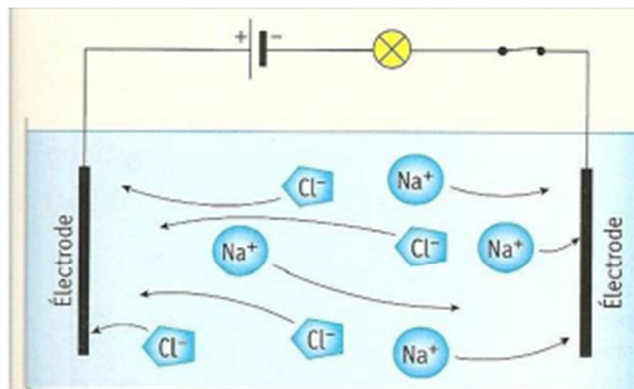
Remarque

Pour qu'une solution transporte le courant électrique, il faut qu'elle contienne des ions mais en l'absence d'ion, elle est isolante ;

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

- Dans une solution électrolytique, les anions et les cations dissous forment des porteurs de charge mobiles et admettent ainsi à la solution de conduire le courant électrique.

Exemple : Solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ )



### ➤ Ordre de grandeur des mobilités

Il est important de constater que les mobilités ioniques sont toutes prises entre  $3.10^{-4}$  et  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , à l'exception de celles des ions  $\text{OH}^-$  ( $u_a = 2.10^{-3}$ ) et  $\text{H}^+$  ( $u_c = 3.10^{-3}$ )

Cations	$u_c \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$	Anions	$u_a \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
$\text{H}^+$	$3.310^{-3}$	$\text{OH}^-$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
$\text{Li}^+$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$\text{Cl}^-$	$6.85 \cdot 10^{-4}$
$\text{Na}^+$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$\text{Br}^-$	$7.00 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}^+$	$6.75 \cdot 10^{-4}$	$\text{NO}_3^-$	$6.5 \cdot 10^{-4}$

### III-Méthode de la surface mobile

Le flux ionique créé par une certaine concentration ionique désigne en général l'ensemble des ions évoluant dans le sens du champ électrique dont il est soumis l'électrolyte.

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

$$\Phi_i = C_i \cdot v_L = C_i \cdot (\mu \cdot E) = C_i \cdot \left( \frac{qE}{6\pi r \eta} \right) = C_i \cdot \left( \frac{zeE}{6\pi r \eta} \right)$$

Le flux ionique est déterminé par mole d'ion par m<sup>2</sup> seconde (mole d'ion.m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)

Ou encore :

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_i = C_i \cdot \left( \frac{zeE}{6\pi r \eta} \right) \\ E = -\frac{dU}{dx} \\ D = \frac{KT}{6\pi r \eta} \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi_i = -C_i \cdot \left( \frac{zF_a}{RT} \right) D \left( \frac{dU}{dx} \right)$$

Le flux ionique engendré une densité de courant électrique qui est le nombre de coulombs qui traversent une section unité par unité de temps tel que :

$$\begin{aligned} J &= \Phi_i \cdot zF_a = C_i \cdot v_L \cdot zF_a = C_i \cdot (\mu \cdot E) \cdot zF_a \\ &= [C_i^+ (\mu^+ E) z^+ F_a] + [C_i^- (\mu^- E) z^- F_a] = J^+ + J^- \end{aligned}$$

Le densité du courant électrique est exprimée par Ampère par m<sup>2</sup> (A/m<sup>2</sup>)

Ou encore :

$$J = \sigma E \Rightarrow \sigma = C_i \cdot \mu \cdot zF_a = (n \alpha C_m) \cdot \mu \cdot zF_a = C_e \mu F_a$$

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

Un courant électrique est un déplacement d'ensemble de porteurs de charge électrique, des électrons, au sein d'un milieu (matériau conducteur ; électrolyte ;..).

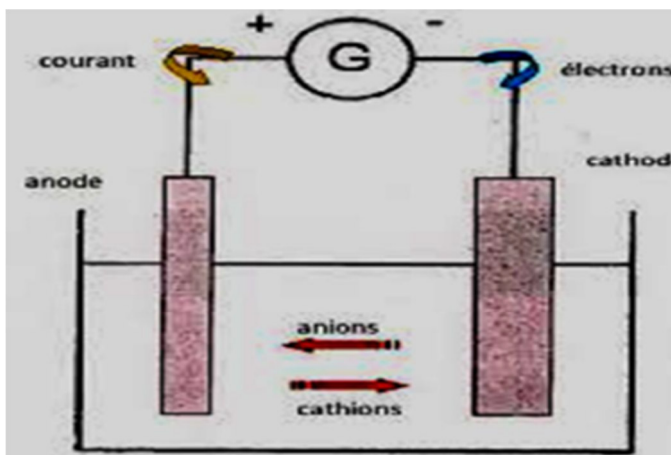
$$\begin{aligned} I &= J \cdot S = \sigma ES = C_i \cdot \mu \cdot z F_a ES = C_i \cdot \mu \cdot z F_a S \left( \frac{\Delta U}{l} \right) = \sigma S \left( \frac{\Delta U}{l} \right) = \frac{1}{\rho} \cdot \left( \frac{S}{l} \right) \cdot \Delta U \\ &= G \cdot \Delta U = \frac{\Delta U}{R} \end{aligned}$$

### IV-NOMBRE DE TRANSPORT DES IONS

La quantité d'électricité que les espèces ioniques en solution portent par seconde, appartient à la vitesse de déplacement des ions, sous l'action du champ électrique, et de la charge électrique qu'ils portent. De ce fait, la quantité d'électricité portée par seconde par chacun des deux ions ne peut être identique si leurs vitesses de migration réelles sont équivaux.

Lorsqu'un courant d'intensité  $I$  traverse une solution d'électrolyte, il est déplacé par les ions de l'électrolyte.

- Les cations transportent les charges (+).
- Les anions transportent les charges (-).



Nous avons étudié, le passage du courant dans la solution procède du mouvement des différents ions et en première évaluation ces mouvements peuvent être considérés

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

comme indépendants pour les solutions liquéfiées, c'est la loi de Kohlrausch qui donne la formule :

$$\chi = \sum \frac{C_i |Z_i| \mu_i}{1000}$$

Quelques ions participent plus au transfert du courant et à la conductivité que d'autres. On explique le nombre de transport  $t_i$  de certain ion présent dans la solution, c'est la conductivité de l'ion divisée par la conductivité totale

$$t_i = \frac{C_i |Z_i| \mu_i}{\sum C_j |Z_j| \mu_j}$$

Le courant de migration  $i$  est relatif à la conductivité de la solution on peut aussi écrire

$$t_i = \frac{I \text{ migration}}{I \text{ migration totale}}$$

Chaque nombre de transport désigne la participation de chaque ion au transport du courant par migration, on a :

$$t = \sum t_i$$

Pour un électrolyte binaire cela se réduit à :

$$t_+ + t_- = 1$$

On peut aussi exprimer les nombres de transport en fonction :

- des mobilités
- des conductivités ioniques équivalentes

$$t_i = \frac{\mu_i}{\mu_+ + \mu_-}$$

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\sum \lambda}$$

### V- Méthode de HITTORF

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

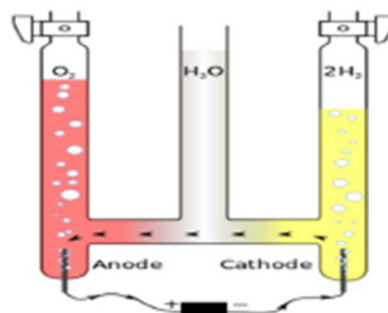
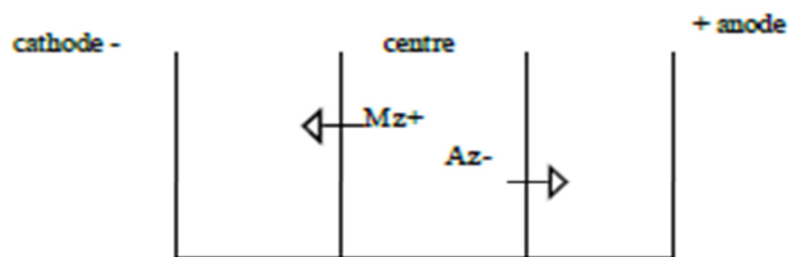
---

On détermine habituellement par des mesures d'évolution de concentration des électrolytes conséquence à une électrolyse réalisée dans une cellule spéciale où les compartiments anodique et cathodique sont distincts; cette cellule de Hittorf est aussi créée pour rattraper de manière définis les contenus de ces compartiments de façon à désigner l'électrolyte anodique et l'électrolyte cathodique après électrolyse.

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

Le courant doit être assez faible pour éviter tout dégradation ; il doit néanmoins accepter un changement de concentration arrogante pour un titrage pur et ceci dans le temps le moins long possible pour éviter l'aide de la diffusion. On règle le courant entre 10 et 20 mA.

Si on examine la cellule de Hittorf représentée schématiquement ci-dessous



## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

En estimant d'abord que l'on a fait circuler à travers de cette cellule une quantité d'électricité équivalant à un faraday, on fait le bilan de matière dans les compartiments anodique et cathodique.

Rappelons que pour un faraday passé dans la cellule, on a 1 équivalent de matière posé à la cathode et 1 équivalent ayant réagi à l'anode ;

**On appelle que ce qui rentre dans le compartiment dévisagé est pris positivement et ce qui sort de ce compartiment est affecté d'un signe négatif .**

**Après avoir assuré ces bilans, on tient compte de ce que Q coulombs seulement sont passés dans le système.**

Soit une solution d'un électrolyte binaire HCl dont on accomplit l'électrolyse entre deux électrodes de platine .

On y spécifie une région anodique voisine de l'anode, une région cathodique et une région mitoyenne. Deux files de signes + et - représentent les ions  $H_3O^+$  et  $Cl^-$  répartis de manière homogène dans les trois régions ( répartition A )

	ANODE	+	CENTRE	-	CATHODE
(Pt) INATTAQ.	A	+++++	++++	+++++	(Pt) INATTAQ.
	B	+++++	++++	++	
	C	++++	++++	++++	
3 HCl		+++	+++++		3 HCl
	D	---	-----	-----	
5 HCl perdus					1 HCl Perdu

Si on fait survenir une quantité d'électricité égale à 6 Faradays dans l'électrolyseur, d'après la loi de Faraday, il se déposera 6 ions g d' $H^+$  représentés par  $6+$  et simultanément à l'anode 6 ions-g de  $Cl^-$  représentés par  $6-$ , ce qui entraîne une perte

## Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

---

totale équivalente de 6 équivalent-g d' HCl. S'il n'existait aucun phénomène de migration, la situation après l'électrolyse serait celle représentée par la répartition B; des charges + se seraient accumulées à l'anode et des charges à la cathode. Une différence de potentiel considérable naîtrait ainsi entre les pôles en raison du déséquilibre des charges.

En réalité, cette éventualité ne se produit pas grâce à la migration simultanée des ions dans les deux sens .

L'état permanent de neutralité électrique peut cependant être réalisé de plusieurs manières.

Supposons que les vitesses de migration soient égales; dans ce cas, l'équilibre des charges de signes contraires se rétablira par le glissement de chaque file d'ions de trois cases dans chaque sens .

Dans chacune des régions anodique et cathodique, la concentration de l'électrolyte sera également appauvrie de la perte de 3 équivalents-g d' HCl (répartition C).

Si au contraire, on suppose que l'ion  $H^+$  migre 5 fois plus vite que  $Cl^-$ , un même état de neutralité électrique sera atteint par glissement des anions de 1 rang vers la gauche et de 5 rangs vers la droite. Dans ce cas la perte anodique vaut 5 fois la perte cathodique, car sur les 6 molécules-g d' HCl disparues, 5 proviennent du voisinage de l'anode et 1 du voisinage de la cathode .

La concentration de la région mitoyenne n'a pas changé dans les deux cas (répartition D).

De ces exemples, découle immédiatement la loi de Hittorf : les quantités d'électrolyte qui disparaissent à la cathode et à l'anode sont entre elles comme les mobilités de l'anion et du cation.

## Liste Bibliographique

- [1] P.-L. Fabre, **Chimie des solutions**, Editeur : Ellipses Marketing, Collection Technosup, 2010.
- [2] J. Mesplède, J.L. Queyrel, **Précis de chimie des solutions aqueuses**, Bréal, 1985.
- [3] R. Chang, **Chimie des solutions**, 3 éd., Éditions Chenelière/McGraw, 2009.
- [4] G. Charlot, **Réactions chimiques en solution aqueuses, l'analyse qualitative minérale**, Masson, 1969.
- [5] D. Bauer, R. Rosset, **Chimie analytique générale**, tome 3, Masson, 1982.
- [6] E. Flamand, J.-L. Allard, **Chimie des solutions**, 2ème éd., Mont-Royal, Éd. Modulo, 2003.
- [7] M. Roche, J. Desbarre, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, **Chimie des solutions**, Tec et Doc Lavoisier, 1990.
- [8] G. Charlot, **Cours de Chimie Analytique, Solutions aqueuses et non aqueuses**, tome 1, Masson, 1978.
- [9] J.C. Kotz, P. M. Treichel, **Chimie des solutions**, Groupe Beauchemin, 2005.
- [10] G. J. Beaudoin & R.P. Tremblay, **Traité de chimie des solutions**, Éditions Le Griffon d'Argile inc., 1986.
- [11] R. Chang, L. Papillon, **Chimie des solutions**, 3ème édition, Montréal, Éd. Chenelière Éducation, 2009.
- [12] M. Hill, W. John, **Chimie des solutions**, Éditions du Renouveau Pédagogique, 2002
- [13]. C. Rochaix, **Electrochimie, Thermodynamique et cinétique** 1969.
- [14]. Brenet, **Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre**, Masson, 1980.
- [15]. Allen J. Bard, **Electrochimie : principes, méthodes et applications**, Masson, 1983.
- [16]. Fabien Miomandre, SaïdSadki, Pierre Audebert, **Electrochimie des concepts aux applications**, Dunod, 2005.
- [17]. F.Coeuret, A. Stock, **Eléments de génie électrochimique**, Lavoisier Tech. &.Doc, 1993.
- [18].Y.Verchier **L'oxydo-réduction à l'électrochimie** 2006