

Chapitre 1 : Rappels sur les solutions électrolytiques

I. Définition

I. 1. Solution

Une solution est obtenue par dissolution de solutés dans un solvant. Lorsque le solvant est de l'eau on obtient une solution aqueuse.

Les solutés peuvent être liquide, solide ou gazeux. Le soluté peut, après dissolution, donner des molécules ou des ions, dans ce cas le soluté est un soluté ionique (solide ionique...).

Le solvant est présent en grande quantité par rapport au soluté.

I. 2. Solution électrolytique

Une substance électrolytique est une substance, une fois mise en solution se dissocie (partiellement ou totalement) pour donner des ions qui peuvent se déplacer dans un champ électrique.

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

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

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

Il existe deux types d'électrolytes fort et faible :

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

I. 3. La résistance et la résistivité électrique:

I. 3. 1. La résistance

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

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{I. 1.a})$$

Avec :

R : La résistance du matériau Ohm (Ω)

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

I : Intensité du courant électrique Ampère (A)

Calcul de la résistance

Les mesures faites simultanément par Ohm et Pouillet sur des conducteurs de section cylindrique ont conduit séparément ces deux savants à énoncer la loi suivante:

la résistance d'un fil si sa section est constante est augmentée quand sa longueur s'accroît (proportionnelle à sa longueur l), la résistance d'un fil si sa longueur est constante est augmentée quand sa section diminue. (inversement proportionnelle à sa section s), la résistance est variable avec la nature du conducteur. Cette loi se traduit par la formule :

$$R = r \frac{L}{S} \quad (\text{I. 1.b})$$

Avec :

R : La résistance du matériau Ohm (Ω)

r : Coefficient de proportionnalité (La résistivité de la solution) Ohm. Mètre ($\Omega \text{ cm}$)

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

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

Lorsque, $L = 1 \text{ cm}$ et $S = 1 \text{ cm}^2$ donc $r = R$ et s'appelle la résistivité.

I. 3. 2. La résistivité d'un matériau, symbolisée par la lettre (r), représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la résistance d'un tronçon de matériau d'un centimètre de longueur et d'un centimètre carré de section et est exprimée en ohms centimètre ($\Omega \cdot \text{cm}$). Plus cette valeur est faible, plus le matériau est conducteur. Par exemple, la résistivité du fer est environ six fois plus grande que celle du cuivre, on en déduit que le cuivre est six fois plus conducteur.

I. 4. La conductance et la conductivité électrique :

- L'inverse de la résistance est la **conductance** (symbole K) elle s'exprime en **Siemens** (Ω^{-1}).

$$K = \frac{1}{R} \quad (\text{I. 2})$$

K : La conductance Siemens (S)

R : La résistance du matériau Ohm (Ω)

-L'inverse de la résistivité est la conductivité (symbole k) elle s'exprime en **Siemens** par centimètre et ses sous-multiples.

$$k = \frac{1}{r} \quad (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) \text{ ou } (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (\text{I. 3})$$

I.4. 1. Facteur géométrique de la cellule

La résistance R est reliée à la conductivité k de l'électrolyte et à la géométrie de la cellule par la relation :

$$R = \frac{1}{K} = \frac{1}{k} \cdot \frac{L}{S} = \frac{1}{k} \cdot \theta \Rightarrow k = \frac{\theta}{R} \quad (\text{I. 4})$$

L est la distance qui sépare les électrodes de surface S . Le rapport $\theta = L/S$ est le facteur géométrique ou constante de cellule. Ce rapport caractérise la cellule employée. Sa valeur s'obtient en mesurant la résistance $R_{\text{étalon}}$ d'une solution thermostatée dont la résistivité est tabulée. On utilise généralement des solutions de chlorure de potassium KCl.

Cet étalonnage est indispensable lorsque l'on veut faire des mesures précises de résistivités de solutions. De plus, la connaissance de la constante de cellule permet de régler de façon optimale les conditions de fonctionnement du conductimètre.

Notons que 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.

$$k_{\text{solution}} = k_{\text{électrolyte}} + k_{\text{eau}}$$

I. 4. 2. Les variations de la conductivité en fonction de la concentration de la solution :

Si l'on étudie les variations de la conductivité en fonction de la concentration de la solution en effectuant des mesures expérimentales on trouve les résultats suivants :

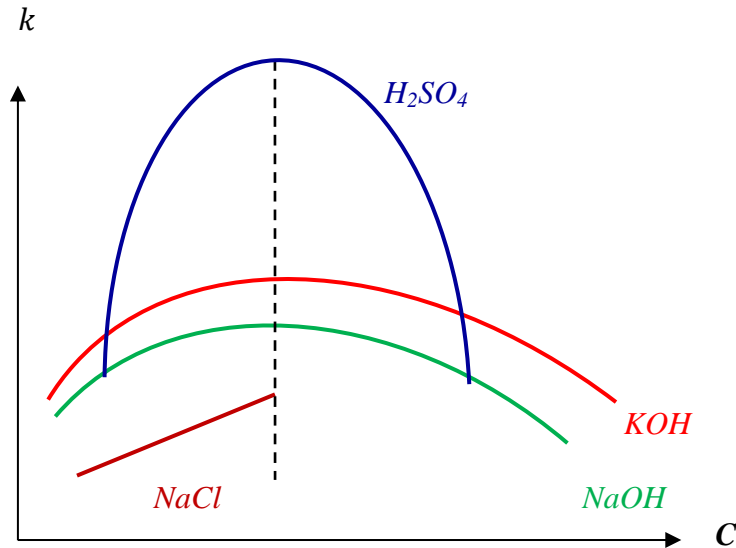


Fig I. 1. Les variations de la conductivité en fonction des concentrations.

- La conductivité varie proportionnellement avec le nombre d'ions. Ce nombre est important aux faibles concentrations mais diminue rapidement si la concentration augmente.

I. 5. La conductivité équivalente

La conductivité d'une solution augmente avec le nombre d'ions qu'elle contient, c'est pourquoi il est intéressant de définir la conductivité équivalente.

La conductivité équivalente d'une solution électrolytique est la conductance d'un volume v exprimé en cm^3 (se trouvant entre les deux électrodes de la cellule de conductivité électrique) contenant 1 eqg de l'électrolyte.

la conductivité équivalente symbolisée par la lettre (Λ_c) est donnée par la relation suivante :

$$\Lambda_c = 1000 \frac{k}{C} \quad (\text{I. 5})$$

k : la conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

C : La concentration (eqg. l^{-1})

Λ_c : La conductivité équivalente ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

lorsque la concentration C s'exprime en **mol/l** : Λ_c et est appelée conductivité molaire.

I. 6. Loi de Kohlrausch

KOHLRAUSCH et ses collaborateurs ont étudié la variation de la conductivité équivalente de plusieurs électrolytes en fonction de leur concentration (en fonction de la racine carré de la concentration C). Ils ont obtenu deux types de variation :

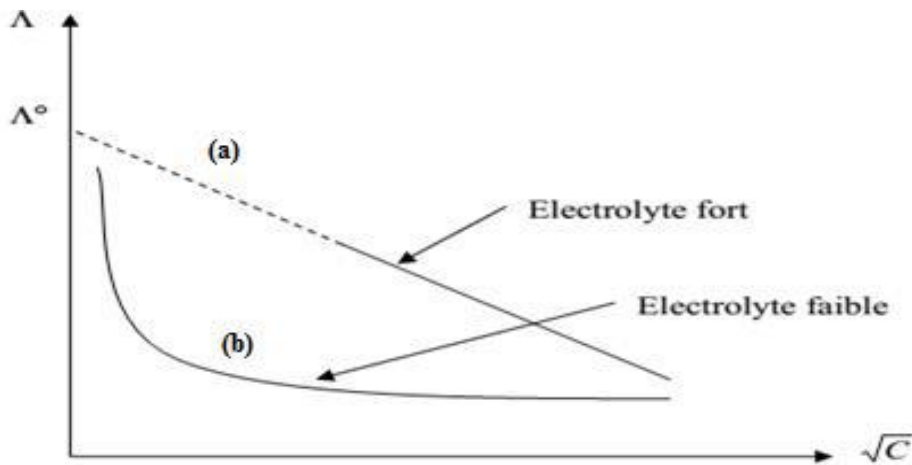


Fig I. 2. Les variations de la conductivité équivalente en fonction de la racine carré de la concentration C.

a) Les électrolytes qui conduisent à des droites sont ceux qui se dissocient totalement en solution appelés électrolytes forts tels que acides forts, bases fortes, sels solubles....

(b) Les électrolytes qui conduisent à des courbes sont ceux qui se dissocient partiellement en solution appelés électrolytes faibles tels que acides faibles, bases faibles, sel peu solubles,...

A dilution infinie (lorsque c tend vers 0) Λ_C tend vers une valeur limite appelée conductivité équivalente limite notée Λ_0 .

I. 6. 1. La conductivité équivalente limite d'un électrolyte Λ_0 .

A dilution infinie, chaque ion migre indépendamment des autres ions présents dans la solution. Il en résulte que Λ_0 est la somme des conductivités équivalentes ioniques limites caractéristiques de chaque ion constitutif de l'électrolyte :

$$\Lambda = \Lambda_0 = \sum_{i=1}^n \lambda_i^0 = \lambda^+ + \lambda_0^- \quad (\text{I. 6})$$

Λ_0 : Conductivité équivalente limite. ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

λ_0^+ : Conductivité équivalente ionique limite des cations. ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

λ_0^- : Conductivité équivalente ionique limite des anions. ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$)

- Pour les électrolytes faibles, la dissociation est partielle. $0 < \alpha < 1$.

-

$$\alpha = \frac{\Lambda_C}{\Lambda_0} \quad (\text{I. 7})$$

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 :

$$k_{\text{solution}} = \sum_{i=1}^n k_i = 10^{-3} C \cdot \Lambda = \sum_{i=1}^n 10^{-3} C_i Z_i \lambda_i \quad (\text{I. 8})$$

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

Z_i : La charge de l'ion.

I. 6. 2. Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_0 d'un électrolyte fort.

Pour les électrolytes forts, en solution diluée, la variation de Λ_c avec C est donnée par la relation empirique suivante :

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \beta\sqrt{C} \quad (\text{I. 9})$$

Où: β Est une constante qui dépend de la nature de l'électrolyte.

L'extrapolation graphique des mesures expérimentales (la courbe a) quand C tend vers 0 permet de déterminer Λ_0 .

I. 6. 3. Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_0 d'un électrolyte faible.

A partir de la courbe (b) on ne peut pas déterminer expérimentalement Λ_0 pour les électrolytes faibles, alors on le calcule d'une autre manière.

On peut déterminer Λ_0 d'un électrolyte faible par calcul à partir des valeurs obtenues pour les électrolytes forts qui sont faciles à déterminer expérimentalement.

Exemple: Calcul Λ_0 d'un électrolyte faible (CH_3COOH)

$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda_0(\text{NaCl})$$

I. 7. Mobilité de l'ion

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

$$\mu = \frac{v}{E}, \quad \text{en } \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (\text{I. 10})$$

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

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

$$v^+ = \mu^+ \cdot E$$

$$v^- = \mu^- \cdot E$$

Facteurs influençant la valeur de la mobilité

- Dimension de l'ion : μ est inversement proportionnel au rayon de l'ion.
- Du solvant : μ est inversement proportionnel à la viscosité du solvant.
- De la température : $+1^\circ\text{C} \rightarrow +2\%$.
- De la concentration. A dilution infinie, μ tend vers une valeur limite : μ° , la mobilité limite de l'ion.

Valeurs des mobilités limites

Voici quelques valeurs de mobilités :

| | | | | | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------|---|--|--|------------------------------------|
| Cation | H₃O⁺ | Na⁺ | NH₄⁺ | Ba²⁺ | | |
| $\mu^\circ / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 363.10 ⁻⁹ | 54.10 ⁻⁹ | 77.10 ⁻⁹ | 66.10 ⁻⁹ | | |
| Anion | OH⁻ | Cl⁻ | CH₃CO₂⁻ | HC₂O₄⁻ | C₂O₄²⁻ | SO₄²⁻ |
| $\mu^\circ / \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 205.10 ⁻⁹ | 79.10 ⁻⁹ | 42.10 ⁻⁹ | 42.10 ⁻⁹ | 75.10 ⁻⁹ | 82.10 ⁻⁹ |

On remarquera la valeur élevée de $\mu^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)$, due à la grande aptitude du proton H^+ à pouvoir se déplacer d'une molécule d'eau à l'autre, lui conférant du même coup une grande mobilité.

Chapitre 2 Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

2.1 Théorie de Debye-Huckel

Une solution idéal est une solution où les ions interagissent entre eux de façon identique, de la même façon que l'on définit un gaz parfait comme un gaz dans lequel il n'existe pas d'interactions entre molécules. Les électrolytes réels ne suivent qu'imparfaitement les relations établies pour les solutions idéales et ce d'autant moins que les concentrations sont élevées. Cet écart à l'idéalité est lié aux interactions d'origine électrique entre les ions.

2.1.1 Notion d'activité :

Dans les solutions diluées, l'activité d'un électrolyte s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée, il est nécessaire de corriger le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité (coefficient d'activité : < 1 , égale à 1 si la solution est idéale).

On appelle activité (a_i) la concentration corrigée, c'est une concentration apparente effective à laquelle l'ion agit dans les réactions chimiques. L'activité (a_i) est donnée par la formule suivante :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (\text{II. 1})$$

Où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i , C sa concentration dans la solution, exprimée en mol/L. Dans le cas de phases condensées pures, solides ou liquides, l'activité a_i est égale à 1 par convention.

2.1.2 Coefficient d'activité d'un électrolyte en solution :

On appelle coefficient d'activité γ_i le rapport de l'activité à la concentration :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{C_i} \quad (\text{II. 2})$$

Pour un cation : $\gamma_+ = \frac{a_+}{C_+}$, et pour un anion : $\gamma_- = \frac{a_-}{C_-}$

2.1.3 Activité moyenne :

Il s'avère impossible de déterminer l'activité d'une espèce ionique quelconque à partir des données expérimentales (et par conséquent le coefficient d'activité), car les équations auquel on pourrait réunir en vue de trouver les activités comportent les activités de tous les ions. Pour cette raison on introduit la notion de l'activité moyenne (a_{\pm}).

Soit un électrolyte :



- Coefficient d'activité moyen : $\gamma_{\pm} = (\gamma_A^n + \gamma_B^m)^{\frac{1}{n+m}} \quad (\text{II. 3})$

- Concentration moyenne : $C_{\pm} = (C_A^n + C_B^m)^{\frac{1}{n+m}} \quad (\text{II. 4})$

- Activité moyenne : $a_{\pm} = (a_A^n + a_B^m)^{\frac{1}{n+m}} \quad (\text{II. 5})$

2.1.4 Force ionique d'une solution :

La force ionique (I) d'une solution est définie en terme de quantité de substance dissoute (la concentration est exprimée en mol/L).

Elle s'exprime par : $I = \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (\text{II. 6})$

Avec :

C_i : la concentration de l'espèce i en (mol/L) , Z_i : la charge de l'ion i , n : le nombre d'espèces ioniques.

Le coefficient d'activité d'une espèce ionique peut être calculé par les lois de l'électrostatique qui prennent en compte les interactions attractives et répulsives qui existent respectivement entre espèces ioniques de signes contraires et de même signe. Ces modèles font intervenir un paramètre qui a la dimension d'une concentration (mol/l) et qui s'appelle la force ionique I son unité est le Debye.

La théorie de Debye – Hückel prévoit trois corrélations de calcul des coefficients (γ_{\pm}), selon les valeurs de la force ionique de la solution.

$$1^{\text{ère}} \text{ loi de Debye – Huckel: } I \leq 10^{-2} \text{ M}, \quad \text{Log} \gamma_{\pm} = -0.508 |Z^+||Z^-| \sqrt{I} \quad (\text{II. 7})$$

$$2^{\text{ème}} \text{ loi de Debye – Huckel: } 10^{-2} \text{ M} < I \leq 0,5 \text{ M}, \quad \text{Log} \gamma_{\pm} = \frac{-0.508 |Z^+||Z^-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{II. 8})$$

$$3^{\text{ème}} \text{ loi de Debye – Huckel: } I > 0,5 \text{ M} \bar{F}, \quad \text{Log} \gamma_{\pm} = \frac{-0.508 |Z^+||Z^-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \beta \cdot I \quad (\text{II. 9})$$

avec β : constante de D-H

Le tableau suivant donne des coefficients d'activité typiques dans l'eau à 298 K

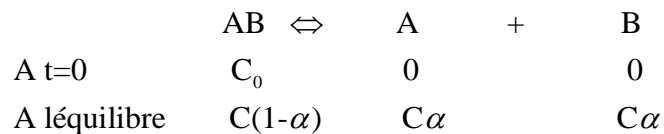
| C | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 1 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\gamma_{\pm} \text{ KCl}$ | 0.966 | 0.902 | 0.770 | 0.607 |
| $\gamma_{\pm} \text{ CaCl}_2$ | 0.888 | 0.732 | 0.524 | 0.425 |

2.1.5 Application du modèle de Debye-Hückel

1- Détermination de K_{id} et K_{th} :

a) Cas des solutions diluées :

Soit un électrolyte AB :



$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{C \left(\frac{A_c}{A_0} \right)^2}{1 - \frac{A_c}{A_0}} \quad (\text{II. 10})$$

Le tracé du graphe $C \cdot \Lambda_c$ en fonction de $\frac{1}{\Lambda_c}$ donne l'allure :

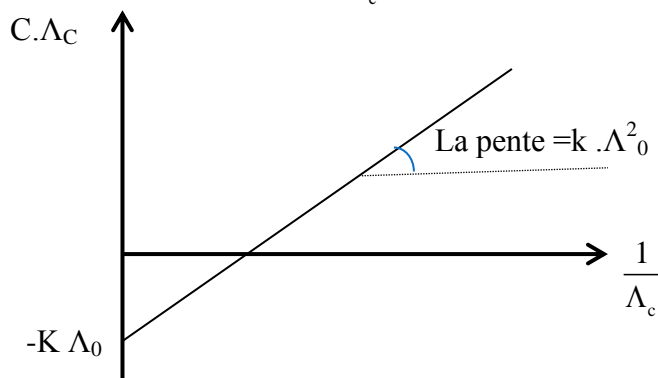


Fig II. 1. Les variations de la $C \cdot \Lambda_c$ en fonction des $\frac{1}{\Lambda_c}$.

b) Cas de solutions moyennement concentrées :

| | | | | | |
|---------------|----------------|---|----|---|----|
| | AB | ⇌ | A | + | B |
| A t=0 | C ₀ | | 0 | | 0 |
| A l'équilibre | C(1-α) | | Cα | | Cα |

$$K_d = K_{th} = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{AB}} = \frac{C\alpha\gamma_+ \cdot C\alpha\gamma_-}{C(1-\alpha) \cdot \gamma_{AB}} = \frac{C\alpha^2\gamma_{\pm}^2}{(1-\alpha)} = K_{id} \cdot \gamma_{\pm}^2, \quad \gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm} \text{ et } \gamma_{AB} = 1$$

$\log K_{th} = \log K_{id} + 2 \log \gamma_{\pm}$ Si γ_{\pm} est donné par la 1^{ère} loi de Debye-Huckel (D-H) donc :

$$\log K_{id} = \log K_{th} + 1.016|Z^+||Z^-|\sqrt{I}$$

Pour déterminer la constante thermodynamique on trace K_{id} en fonction de \sqrt{I}

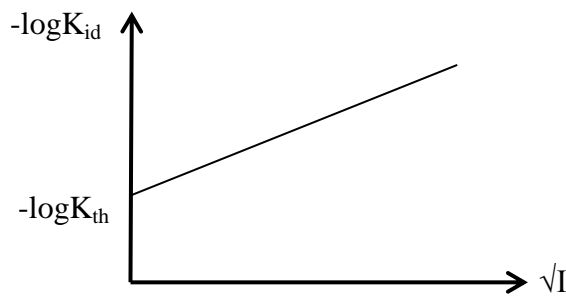
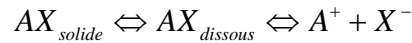


Fig II. 2. Les variations de la $-\log K_{id}$ en fonction des \sqrt{I} .

2- Cas des sels peu solubles :



$$K_s = a_+ \cdot a_- = S\gamma_+ \cdot S\gamma_- = S^2 \cdot \gamma_{\pm}^2, \quad \log K_s = 2 \log S + 2 \log \gamma_{\pm}$$

Si γ_{\pm} est donné par la 1^{ère} loi de Debye-Huckel (D-H) donc

$$\log K_s = 2 \log S - 1.16|Z^+||Z^-|\sqrt{I}$$

$$\log S = \frac{1}{2} \log K_s + 0.508|Z^+||Z^-|\sqrt{I}$$

Pour déterminer la constante thermodynamique K_s on trace $\log S$ en fonction de \sqrt{I} .

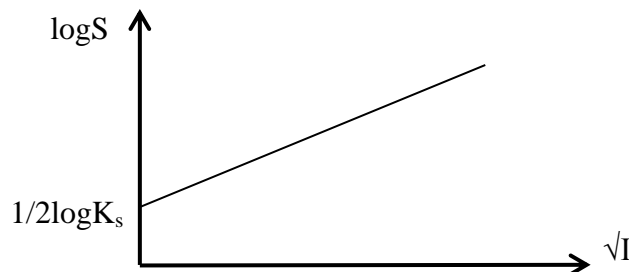


Fig II. 3. Les variations de la $\log S$ en fonction des \sqrt{I} .

L'influence de la force ionique sur la solubilité permet de déterminer le produit de la solubilité K_s . Il est à noter que les solutions à sel peu soluble sont généralement diluées de telles sortes que l'on puisse appliquer la 1^{ère} loi de Debye-Huckel.

2.2. Solvatation/hydratation des ions

La solvatation est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé 'soluté' chimique dans un solvant.

Lors de l'introduction d'une espèce chimique initialement à l'état solide (sous forme de cristal ou bien amorphe), liquide ou gazeux dans un solvant, les atomes, ions ou molécules de l'espèce chimique se dispersent dans la solution et interagissent avec les molécules de solvant. Cette interaction s'appelle la solvatation. Elle est de différente nature suivant le soluté et le solvant et recouvre des phénomènes aussi différents que des interactions ion-dipôle (soluté = Na^+ , solvant = eau), des liaisons hydrogène (soluté alcool, solvant=eau) ou des liaisons de van der Waals (soluté méthane, solvant cyclohexane).

Exemple : (soluté = Na^+Cl^- , solvant = eau), Les ions formés s'entourent des molécules polaires du l'eau orientées avec leur pole négatif vers le cation et leur pole positif vers l'anion.

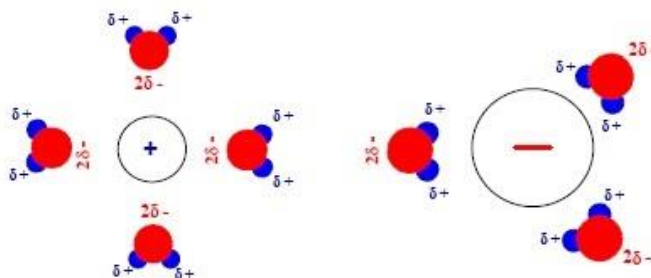


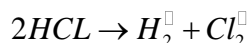
Fig II. 4. Hydratation des ions en solution aqueuse

Les ions peuvent ainsi se déplacer librement l'un de l'autre et les solutions d'électrolytes conduisent donc le courant électrique.

2. 3. Lois de Faraday

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (électrolyseur), on observe le passage d'un courant électrique et simultanément une série de réactions chimiques à la surface de contact électrode-électrolyte, dégagement gazeux, dépôt de substances, dissolution des électrodes, apparition de nouvelles substances.

Par exemple, le passage d'un courant d'intensité suffisante entraîne un dégagement de chlore à l'anode (+) et d'hydrogène à la cathode (-), cette décomposition de l'acide chlorhydrique se traduit globalement par l'équation :



En solution, on sait que HCl est dissocié en deux ions.

Le fait que l'hydrogène apparaît à l'électrode négative oblige à admettre que l'ion hydrogène est chargé positivement (loi de Coulomb), l'ion chlorure est chargé négativement.

Aux électrodes, on assiste à une neutralisation des charges électriques des ions et à une libération des gaz sous forme moléculaire.

Faraday a énoncé les deux lois suivantes qui permettent de déterminer la grandeur de la charge électrique portée par les deux ions.

Première loi de Faraday : La quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

$$m = k. Q \quad \text{et} \quad Q = I. t \quad (\text{II. 10})$$

Avec:

m: La quantité du corps (g)

Q: La quantité d'électricité qui traverse le circuit. (Coulomb)

I: Intensité du courant électrique Ampère (A)

t: temps (s)

k: Coefficient de proportionnalité

Deuxième loi de Faraday : Les poids de divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

Il y a équivalence entre H^+ , Cl^- , Ag^+ , $1/2 Cu^{++}$, $1/2 Fe^{++}$, $1/3 Fe^{+++}$, $1/2 SO_4^{--}$

L'équivalent gramme d'argent vaut : $\frac{107.88}{1} g$

L'équivalent gramme de Cu^{2+} vaut : $\frac{63.54}{2} g$

$$\frac{m_{Ag}}{107} = \frac{m_{Cu}}{63.5} = \dots = \frac{m_M}{\text{L'équivalent gramme de M}} = \frac{m_M}{\frac{\text{masse moléculaire}}{\text{Nombre d e échangés}}} \quad (\text{II. 11})$$

Cette seconde loi de Faraday permet de calculer la quantité d'électricité nécessaire pour produire un équivalent-gramme d'un élément quelconque.

Comme 1 Coulomb dépose 1,118 mg d'Ag (définition de l'unité de quantité d'électricité par convention internationale), un atome-gramme d'argent est déposé par :

$$\left. \begin{array}{l} 1C \rightarrow 0.00118g \\ Q \text{ (I.t)coulombs} \rightarrow 107.88g \end{array} \right\} \Rightarrow Q = \frac{107.88}{0.00118} = 96.494C \quad (\text{II. 12})$$

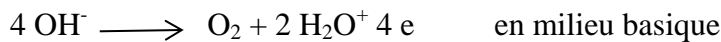
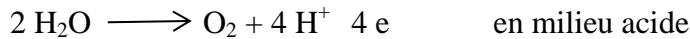
96.494C : c'est la quantité d'électricité appelée le **Faraday**.

1 Faraday = quantité d'électricité nécessaire pour produire 1 équivalent-gramme.

En réalité, l'équivalent gramme dépend de la réaction envisagée et du nombre d'électrons échangés.

2. 3. 1. Exemples

- Pour le dégagement d'oxygène à une anode :

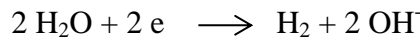
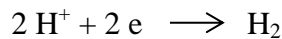


Dans ce cas, on passe pour l'oxygène de $2 O^{--}$ (dans l'eau) à O_2 avec 4 électrons échangés.

L'équivalent d'oxygène vaut :

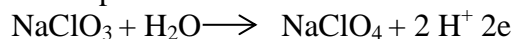
$$\text{Equivalent } O_2 = \frac{\text{masse atomique } O_2}{4} = \frac{16 \times 2}{4} = 8g$$

- Pour le dégagement d'hydrogène :



$$\text{Equivalent } H_2 = \frac{\text{masse atomique } H_2}{2} = \frac{1.008 \times 2}{2} = 1.008g$$

- Pour la réaction d'oxydation du chlorate en perchlorate :



L'équivalent de perchlorate vaut :

$$\text{Equivalent perchlorate} = \frac{\text{masse moléculaire}}{\text{Nombre d e échangés}} = \frac{122.4}{2} = 61.2g$$

- Pour appliquer la loi de faraday, on a toujours intérêt à écrire l'équation pour 1 électron échangé.

Charge des ions : Un équivalent gramme d'un ion monovalent contient $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ ions.

Charge d'un ion :

$$Q = \frac{96500}{6.023 \times 10^{23}} = 1.602 \times 10^{-19} C ; \text{C'est la charge de l'électron.}$$

D'une façon générale, on démontre qu'un ion de valence n porte une charge égale en valeur absolue à n.e.

2. 3. 2. Coulombmètres ou coulomètres.

Les électrolyses ne comportant pas de réactions secondaires peuvent servir à mesurer des quantités d'électricité.

Les électrolyseurs utilisés dans ce but s'appellent des coulomètres.

On peut ainsi accéder directement à la quantité d'électricité : $Q = I.t$ avec une seule mesure.

On distingue trois types de coulomètres : à pesée, à titrage, à gaz

Coulomètre à pesée

On pèse la masse de métal déposée à la cathode

- **Coulomètre à nitrate d'argent** (précision 0,03 %)

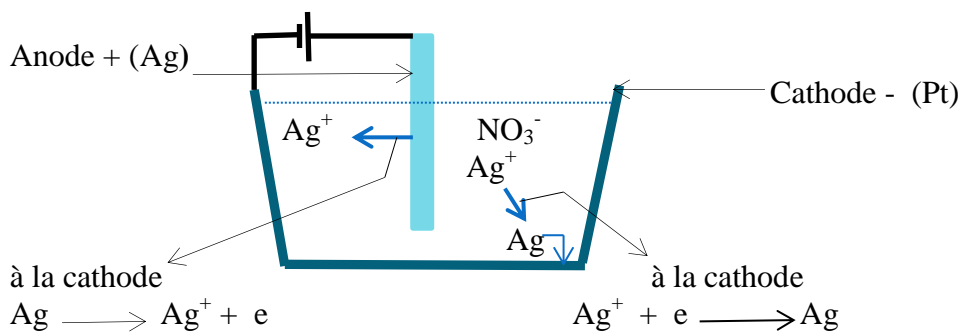


Fig II. 5. Coulomètre à nitrate d'argent

2. 3. 3. Exploitation des lois de Faraday

A- Calcul du poids théorique déposé

On sait qu'il faut 96.500 C pour déposer un équivalent gramme d'un élément quelconque, donc par la règle de trois, on peut tirer :

$$\left. \begin{array}{l} 96500C(1F) \rightarrow 1 \text{ équivalent gramme} = \frac{M}{n} \\ Q (I.t) \text{ coulombs} \rightarrow P_{th} \end{array} \right\} \Rightarrow P_{th} = \frac{M.I.t}{n.96500} g \quad (\text{II. 13})$$

B- Rendement faradique

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

$$\rho = \frac{P_r}{P_{th}} \quad (\text{II. 14})$$

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

ρ : le rendement faradique

Pr : poids métallique réellement obtenu (g)

Pth : donné par la loi de Faraday (g)

M : masse atomique du métal (g/mol)

n : valence de l'ion déposé (ou nombre électrons échangés)

I : intensité du courant (A)

t : durée de l'électrolyse (en s)

2.3.4 Indice de transfert (nombre de transport)

La quantité d'électricité que les espèces ioniques en solution transportent par seconde, dépend de la vitesse de migration des ions, sous l'influence du champ électrique, et de la charge électrique qu'ils portent. Donc, la quantité d'électricité transportée par seconde par chacun des deux ions ne peut être la même que si leurs vitesses de migration réelles sont égales.

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

- Les cations transportent les charges (+).

- Les anions transportent les charges (-).

Si la solution est traversée par un courant I pendant un temps t :

$$Q_T = I.t \quad , \quad Q_T = Q^+ + Q^- \quad \text{(II. 15)}$$

Le nombre de transport (t^{\pm}), d'un ion est la fraction du courant total transportée par cet ion. t^- indique la fraction du courant transportée par les anions, tandis que t^+ ou $(1 - t^-)$ est la fraction de courant transportée par les cations. L'indice de transfert est donné par la formule suivante :

$$t^+ = \frac{Q^+}{Q_T} = \frac{I^+}{I_T} \quad , \quad t^- = \frac{Q^-}{Q_T} = \frac{I^-}{I_T} \quad \text{(II. 16)}$$

Avec : $t^+ + t^- = 1$

2.2.4 Détermination expérimentale du nombre de transport par la méthode de Hittorf (loi de la migration) :

La méthode de Hittorf est basée sur l'utilisation d'une cellule d'électrolyse qui permet d'analyser les compositions des compartiments anodique et cathodique à la fin d'électrolyse. Elle vous permet de déterminer t^+ et t^- , en faisant le bilan ionique dans chaque compartiment.

Exemple d'application :

Soit une solution d'un électrolyte binaire HCl dont on réalise l'électrolyse entre deux électrodes de platine (inattaquables).

Schématisons l'électrolyseur de la façon représentée ci-dessous .

On y distingue 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.

Deux barrières imaginaires

| ANODE+ Pt) | région anodique | centre | région cathodique | (Pt) CATHODE - |
|---------------|---|-----------------|---|----------------|
| répartition A | ± ± ± ± ± ± ± ± | ± ± ± ± ± ± ± ± | ± ± ± ± ± ± ± ± | |
| répartition B | - - - ± ± - - - | ± ± ± ± ± ± ± ± | + + ± ± + + + + | |
| répartition C | - - - ± ± ± ± ± - - 3 HCl perdus - | ± ± ± ± ± ± ± ± | + + ± ± ± ± ± + + - 3 HCl perdus + + | |
| répartition D | - - - ± ± ± - - 5 HCl perdus - | ± ± ± ± ± ± ± ± | + + ± ± ± ± ± ± ± ± + + - 1 HCl perdus + + | |

Si on fait passer 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 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.

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} = \frac{\mu^+}{\mu^-} = \frac{t^+}{t^-} \tag{II. 17}$$

n₊ : le nombre d'éqg de cation qui se déplacent (migrent) vers la cathode (Δn_a : le nombre d'éqg de cation qui se perdus dans la région anodique).

n^- : le nombre d'éqg d'anion qui se déplacent (migrent) vers l'anode (Δn_c : le nombre d'éqg de cation qui se perdus dans la région cathodique).

On a d'autre définition de t^+ et t^- :

$$t^+ = \frac{\lambda_0^+}{\Lambda_0} = \frac{\mu^+}{\mu^+ + \mu^-} = \frac{n^+}{n_T} = \frac{n^+}{Q_T} \quad , \quad t^- = \frac{\lambda_0^-}{\Lambda_0} = \frac{\mu^-}{\mu^+ + \mu^-} = \frac{n^-}{n_T} = \frac{n^-}{Q_T} \quad (\text{II. 18})$$

$$\lambda_0^+ = F \cdot \mu^+ \quad \text{et} \quad \lambda_0^- = F \cdot \mu^- \quad (\text{II. 19})$$

- Si on fait l'électrolyse entre deux électrodes attaquables :

n^- : le nombre d'éqg d'anion qui se déplacent (migrent) vers l'anode (Δn_a : le nombre d'éqg acquis dans la région anodique).

Chapitre 3 : Thermodynamique des réactions électrochimiques

3. Définition et rappels préliminaires

3.1. Notions de potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un constituant dans une phase est défini comme l'enthalpie libre partielle de ce constituant, c'est-à-dire :

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G_i}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{III-1})$$

Le potentiel chimique peut ainsi être "visualisé" comme une énergie potentielle spécifique à chacune des espèces présentes dans une phase, et qui traduit l'effet global sur l'espèce chimique des interactions microscopiques avec son environnement (autres molécules de l'espèce, molécules des autres espèces présentes dans le mélange).

On rappelle que lorsque plusieurs phases peuvent coexister, chaque constituant va transférer de la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus élevé vers la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus faible, jusqu'à ce que ces potentiels chimiques s'égalisent.

L'expression du potentiel chimique de soluté en solution aqueuse est :

$$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{\gamma_i C_i}{C_0} \quad (\text{III-2})$$

3.2. Notion d'électrode

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes.

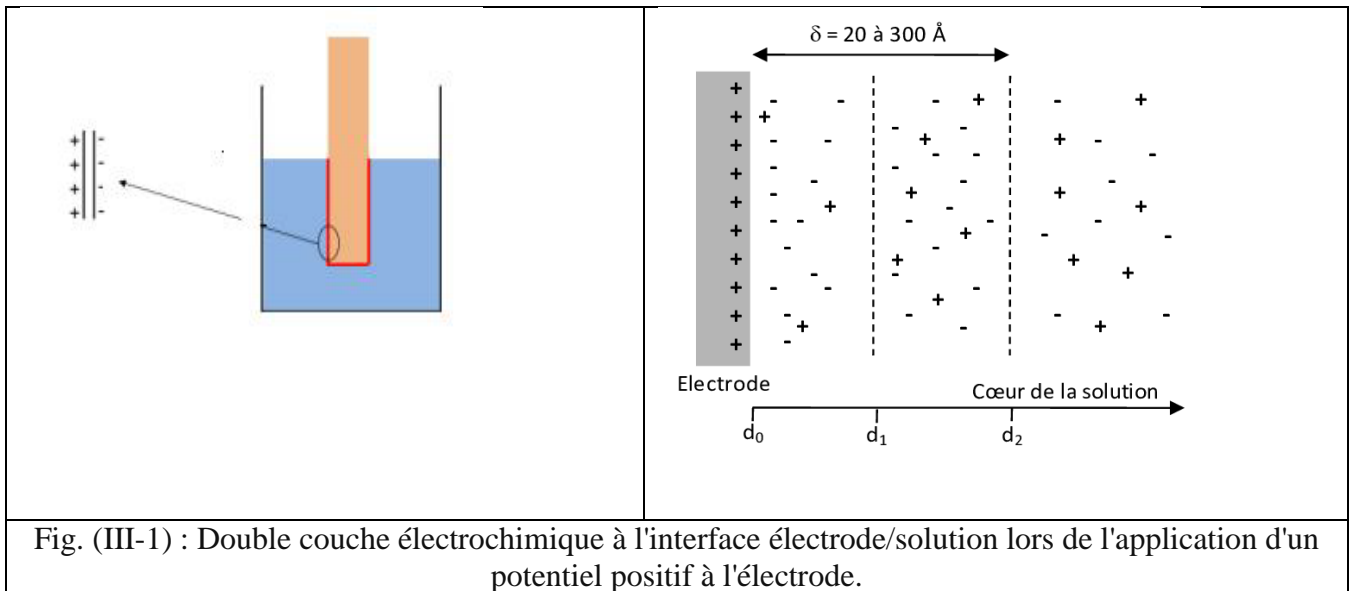
Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique (métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur) au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface (la double couche électrochimique). D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface : phase gazeuse ou composé peu soluble.

3.3. Tension d'électrode

-Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue de l'électrode.

$$\Delta \phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s \quad (\text{III-3})$$

-Cette ddp est localisée à l'interface électrode/solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence : quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.



3.4. Notion de la double couche électrochimique

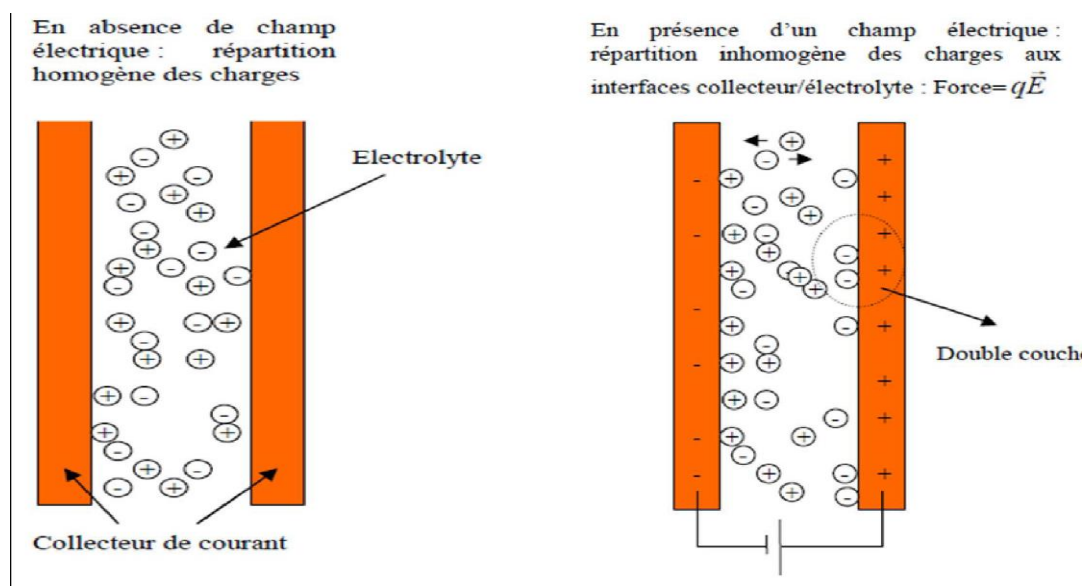
Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal (M) de valence (n) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme de M^{n+} , les e^- restent à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que l'interface M/S est polarisée c'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

La répartition des charges au niveau de l'interface M/S est connue sous le nom de la double couche électrochimique (DCE), elle est similaire à un condensateur électrique. La charge surfacique du métal est compensée par des ions présents en solution afin de conserver l'électroneutralité du système :

$$\Phi_m - \Phi_s = 0 \quad (\text{III-4})$$

Il est à noter que la répartition des charges est la conséquence de la différence de potentiel ($\Phi_m - \Phi_s$) qui correspond à la différence entre les potentiels internes des phases métal/solution.

La figure suivante représente la répartition des charges en absence et en présence de champ électrique.



3.5 Modélisation de la double couche électrochimique :

Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, c'est-à-dire la répartition des charges de part et d'autre de l'interface en fonction de la ddp ($\phi_M - \phi_S$), différents modèles ont été proposés :

3.5.1. Modèle de Helmholtz

Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal à une distance (L_H) de l'interface. La largeur de cette zone L_H peut être de l'ordre de 1 nm. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan.

La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension inter-faciale dans l'expression de la capacité de la double couche (C_{dc}).

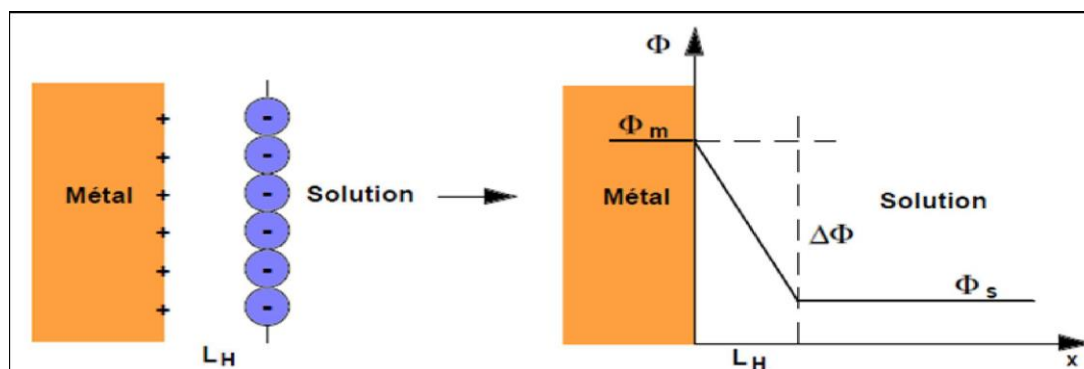


Fig. (III-3) : modèle de Helmholtz.

3.5.2. Modèle de Gouy-Chapman

La capacité de la double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte. En effet, contrairement à la Figure ci-dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan. Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée double couche diffuse ou couche de Gouy- Chapman (Figure 4). La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

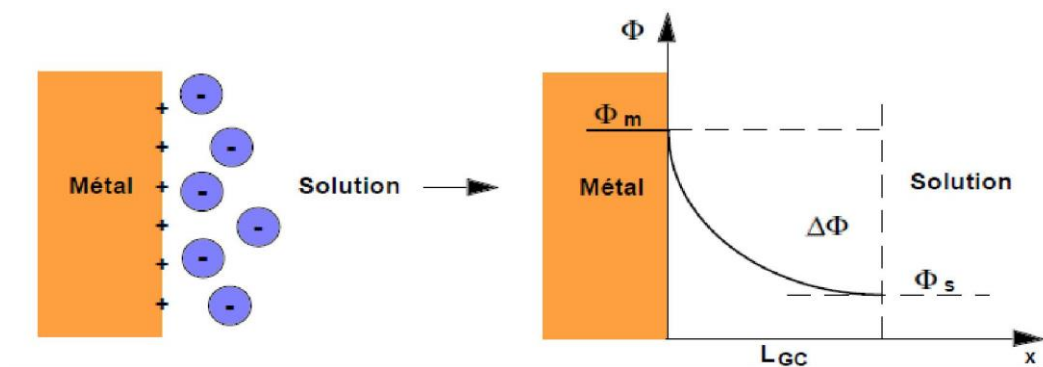


Fig. (III-4) : modèle de Gouy-Chapman.

3.5.3. Modèle de Stern

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution.

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes : $\Delta\phi_H$ dû à la couche de Helmholtz et $\Delta\phi_{GC}$ dû à l'effet d'une couche diffuse :

$$\Delta\phi_{MS} = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{GC} \quad (\text{III-5})$$

La capacité de la double couche dans ce cas sera égale à :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{III-6})$$

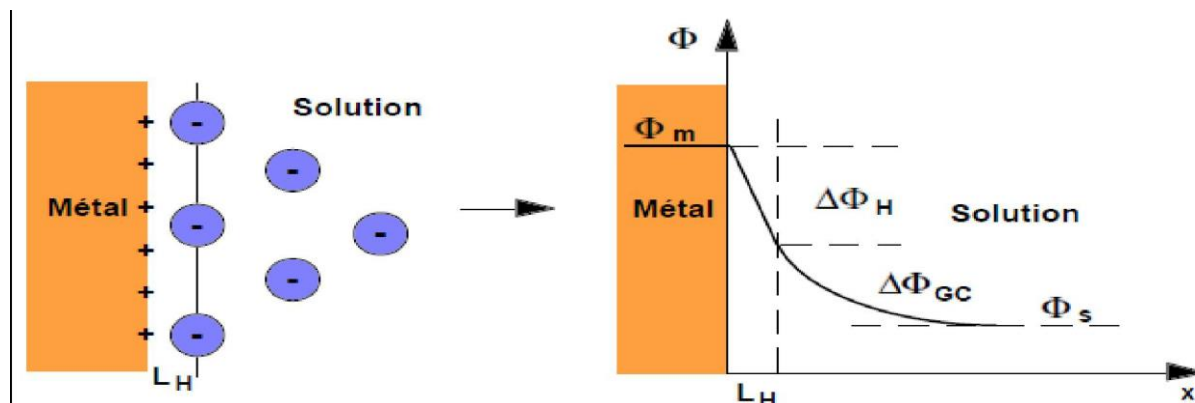


Fig. (III-5) : modèle de Stern.

3.6. Potentiel d'équilibre d'une électrode :

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversible (E_{rev}), il présente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution ($\phi_M - \phi_S$).

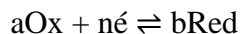
Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car en réalité, on ne mesure qu'une d.d.p. entre deux électrodes formant une pile électrochimique.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être calculé par l'équation de Nernst basée sur la thermodynamique électrochimique des réactions de corrosion.

3.7. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst

Cette équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température.

Soit l'équilibre redox suivant :



Lorsque cette réaction s'effectue spontanément son enthalpie libre diminue : $\Delta G < 0$

Pour un équilibre chimique on a :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln K = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_{Red}^b}{a_{Ox}^a} \quad (\text{III-7})$$

tout en considérant que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad (\text{III-8})$$

Pour un équilibre électrochimique on a :

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{III-9})$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (\text{III-10})$$

La combinaison entre les équations (III-8), (III-9) et (III-10) donne :

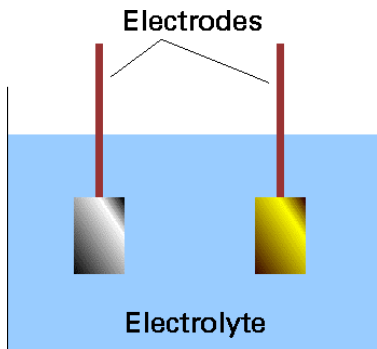
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad (\text{III-11})$$

• À 25°C, la formule s'écrit :

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad (\text{III-12})$$

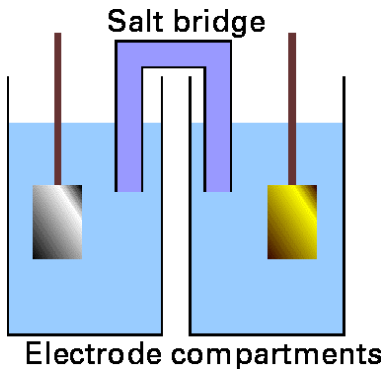
3.8. Cellules électrochimiques

3.8.1. Cellule à un compartiment



- **Cellule électrochimique**: le dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions
- Une cellule électrochimique est composée de 2 électrodes (conducteurs métalliques) en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) et d'un circuit externe.
- Une électrode et son électrolyte constituent un **compartiment électrochimique**.

3.8.2. Cellule à deux compartiments



- Isolation chimique des compartiments anodique et cathodique
- **Le pont salin** (agar 3% + solution de KCl(aq) saturée) assure la conductivité ionique en permettant le passage du courant véhiculé par les ions.

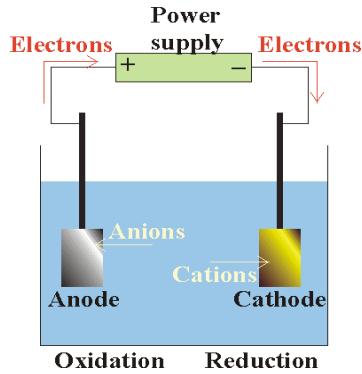
| Compartiment anodique | Compartiment cathodique |
|---|---|
| - L'électrode est l'anode - La demi-réaction est l'oxydation : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne$ Ex.: $\text{Zn}_s \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e$ | - L'électrode est la cathode - La demi-réaction est la réduction : $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}$ Ex.: $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}_s$ |

Deux types de cellules:

*Cellule électrolytique: une source de courant externe (batterie) est requise pour effectuer des réactions de transfert d'électrons.

*Cellule galvanique: produit de l'électricité à partir de réactions qui se produisent spontanément lorsque les électrodes sont connectées électriquement.

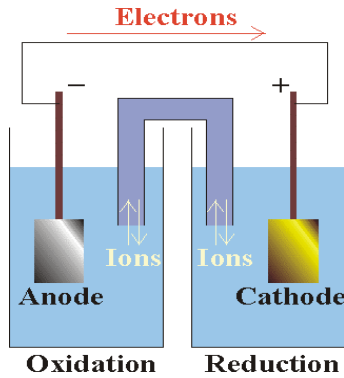
3.8.3. 1. Cellule électrolytique :



L'énergie électrique est utilisée pour provoquer une réaction chimique.

- Processus commerciaux utilisant des cellules électrolytiques:
- électrosynthèse; ex. production de $F_2(g)$ et Al
- raffinage de métaux; ex. Cu
- électrodéposition de couches minces; ex. placage d'Ag ou d'Au

3.8.3.2. Cellule galvanique :



- Les cellules galvaniques sont utilisées pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique.

- Types de cellules galvaniques d'importance commerciale:
- pile Leclanché : Zn / MnO_2 et Zn / Ag_2O_3 - piles non-rechargeables utilisées dans les montres
- pile Daniell: Zn / $ZnSO_4$ / $CuSO_4$ / Cu
- pile à combustible; ex. H_2-O_2

3.9. Différents types d'électrodes

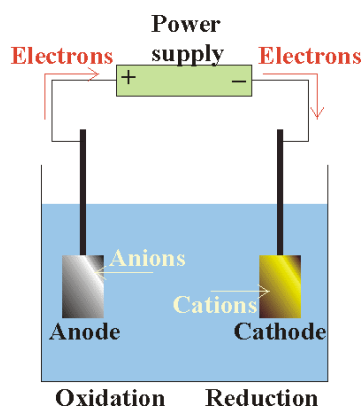
| Type | électrode à gaz | électrode métal/ion métallique |
|----------------|---|--|
| Figure | | |
| Electrolyte | des ions H^+ | des ions Cu^{2+} |
| Représentation | $Pt/H_2/H^+$ $Pt/Cl_2/Cl^-$ | Cu/Cu^{2+} M/M^{n+} |
| Couple redox | H^+ / H_2 Cl_2 / Cl^- | Cu^{2+} / Cu M^{n+} / M |
| Demi-réaction | $H^+ + e = 1/2H_2$ $1/2Cl_2 + e = Cl^-$ | $Cu^{2+} + 2e = Cu$ $M^{n+} + ne = M$ |
| E | $E = E^0 - 0.0591 \log \frac{[P_{H_2}]^{1/2}}{[H^+]}$ | $E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - 0.0591 \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$ |

| Type | électrode à sel insoluble | électrode redox |
|----------------|--|---|
| Figure | | |
| Electrolyte | des ions Cl ⁻ | des ions Fe ²⁺ et Fe ³⁺ |
| Représentation | Ag/AgCl _(s) /Cl ⁻ M/MX _(s) /X ⁻ | Pt/Fe ²⁺ , Fe ³⁺ Pt/M ⁿ⁺ , M ^{(n-m)+} |
| Couple redox | Ag/AgCl _(s) /Cl ⁻ M/MX _(s) /X ⁻ | Fe ³⁺ /Fe ²⁺ M ⁿ⁺ /M ^{(n-m)+} |
| Demi-réaction | AgCl _(s) + e = Ag + Cl ⁻ MX _(s) + e = M + X ⁻ | Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺ M ⁿ⁺ + me = M ^{(n-m)+} |
| E | $E = E^0 - 0.0591 \log [Cl^-]$ | $E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.0591 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$ |

3.10. Notation des cellules

Pour les cellules, on symbolise l'interface entre phases par un tiret vertical.

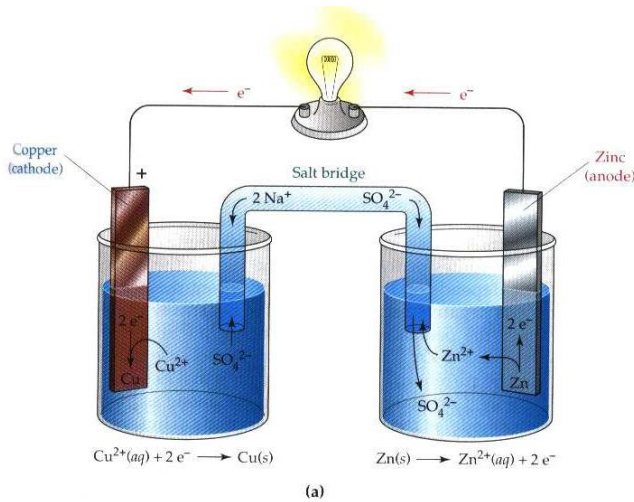
3.10.1. Cellule à un compartiment:



électrode gauche / électrolyte / électrode / droite

Ex. Pt / H_{2(g)} / HCl_(aq) / AgCl_(s) / Ag_(s)

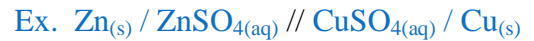
3.10.2. Cellules à deux compartiments:



Les compartiments anodique et cathodique sont séparés.

Un double trait vertical || indique un pont salin.

Electrode gauche/électrolyte gauche//électrolyte droite/ électrode droite



3.11. Réaction de la cellule

- La réaction globale d'une pile est la somme des deux demi-réactions:
oxydation + réduction = réaction globale

- La demi-réaction de droite correspond au compartiment cathodique (réduction) : $Ox + ne \rightarrow Red$
alors que celle de gauche par rapport à l'électrolyte ou à la jonction liquide correspond à l'anode (oxydation) : $Red \rightarrow Ox + ne$

Problèmes: Réactions de cellules

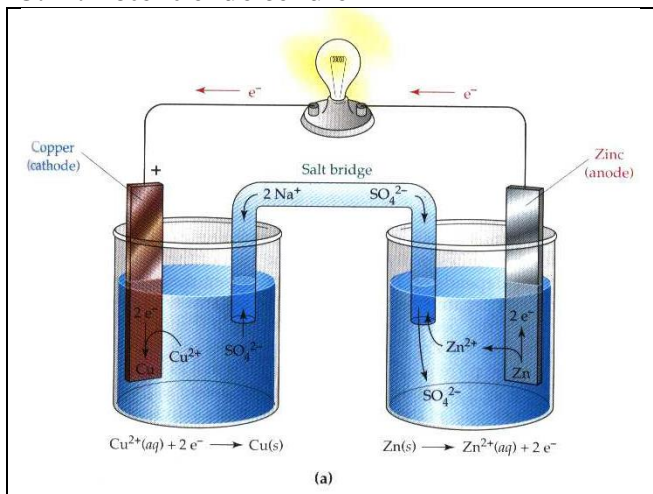
1. Écrire les demi-réactions aux électrodes et les réactions de cellules pour les notations suivantes:

- $Zn | ZnSO_{4(aq)} || AgNO_{3(aq)} | Ag$
- $Cd | CdCl_{2(aq)} || HNO_{3(aq)} | H_{2(g)} | Pt$
- $Pt | K_3Fe(CN)_{6(aq)}, K_4Fe(CN)_{6(aq)} || CrCl_{3(aq)} | Cr$

2. Concevoir les cellules qui seront le siège des réactions suivantes:

- $Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$
- $2AgCl_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

3.12. Potentiel de cellule



- Dans une cellule électrochimique, la demi-réaction d'oxydation dépose des électrons à l'anode qui seront ensuite utilisés à la cathode par la demi-réaction de réduction.

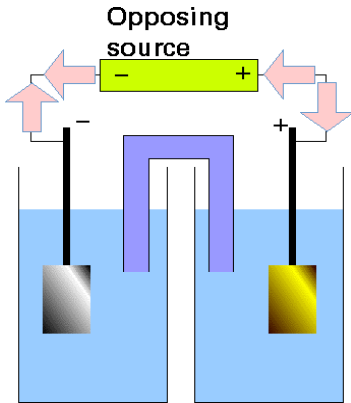
- Tant que la réaction globale n'a pas atteint l'équilibre, la cellule peut effectuer un travail électrique du fait que la réaction fait circuler des électrons à travers un circuit externe.

- Le travail électrique réalisable dépend de la différence de potentiel entre les deux électrodes.
- Cette différence de potentiel ΔV est dite potentiel de cellule (en volts, V).

- Le potentiel de cellule est égale au travail (w) requis pour transporter 1 Coulomb de charge d'une électrode à l'autre.
- À T et P constante:

$$w = Q \times \Delta V, \quad J = C \times V, \quad V = J/C \quad (\text{III-13})$$

3.13. Mesure du potentiel de cellule



- On mesure le potentiel d'une cellule à circuit ouvert en contrebalançant par une source externe de potentiel qui s'oppose à la réaction dans la cellule (i.e. **courant nul**).
- Lorsqu'il n'y a pas de circulation de courant, la différence de potentiel externe est égale au potentiel de la cellule.
- La différence de potentiel mesurée ainsi est dénommée **potentiel de pile à circuit ouvert, E** , et correspond au travail maximal réalisable par la cellule.

- Le travail électrique maximal réalisable par une cellule est donné par l'énergie de Gibbs de réaction ΔG :

$$w_{\max} = \Delta G \quad (\text{III-14})$$

- Lors de la circulation n moles d'électrons entre les électrodes, $-nF$ (n moles d'électrons \times 96 485 C/mole) de charge est transférée. Il ensuit que:

$$w = -nFE, \quad \Delta G = -nFE$$

- Pour éviter toute ambiguïté sur la valeur de n , l'équation globale doit être équilibrée pour que le nombre stoechiométrique des électrons des 2 demi-réactions combinées soit le même.

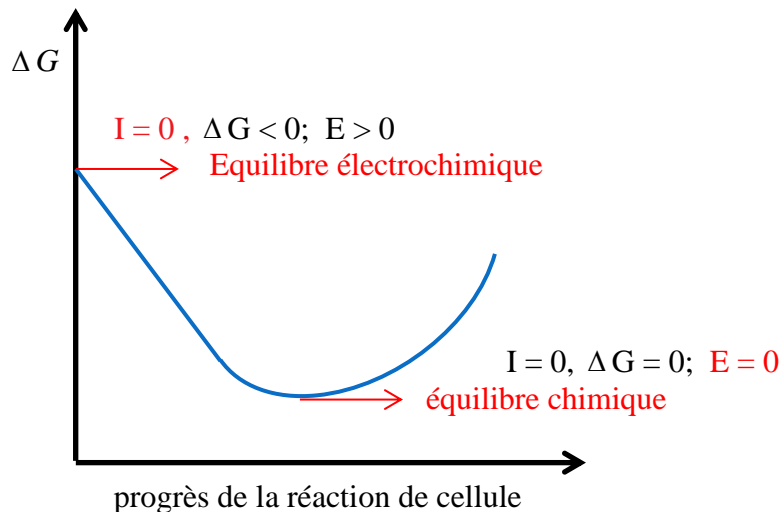


Fig. (III-6) Réaction de cellules galvaniques sous conditions d'équilibre

3.14. L'énergie libre de Gibbs

- Le potentiel d'une pile et l'énergie de Gibbs sont liés par la relation:

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (\text{III-15})$$

où ΔG , ΔG° = énergie libre ou énergie libre à l'état standard (J mol⁻¹)

n = nb. d'électrons par mole de produit formé

$F = 96\,485\text{ C / mole d'électrons}$

E , E° = le potentiel ou le potentiel à l'état standard à $I=0$ (V)

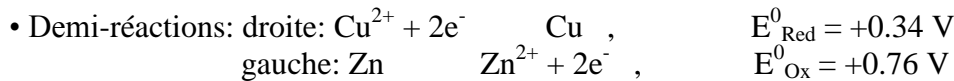
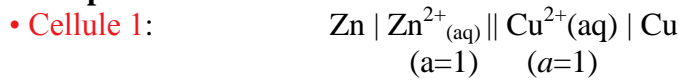
- Pour une réaction spontanée $\Delta G < 0$ donc $E > 0$
- Pour une réaction non-spontanée $\Delta G > 0$ donc $E < 0$
- Pour une réaction à l'équilibre chimique $\Delta G = 0$ donc $E = 0$

3.15. Calcul du potentiel de cellule

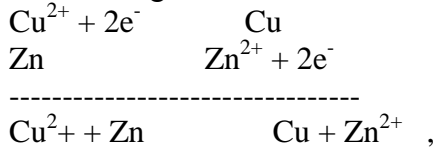
- Calculé à partir des potentiels de demi-réactions (réductions)
- Convention: demi-réaction à gauche = oxydation, demi-réaction à droite = réduction

• Donc : $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{droite}} - E^\circ_{\text{gauche}}$

Exemples

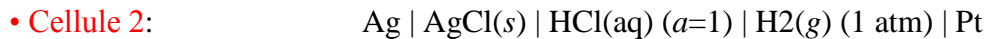


• Réaction globale:

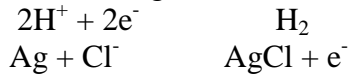


$E^\circ_{\text{cell}} = E_{\text{Red}}^\circ + E_{\text{Ox}}^\circ = (+0.34) + (+0.76) = +1.10\text{ V}$

$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot (96\,485\text{ C / mole}) \cdot (1.10\text{ V}) = -212\text{ kJ mol}^{-1}$



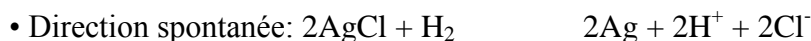
• Réaction globale:



$E^\circ_{\text{cell}} = 0.000\text{ V} - (0.222\text{ V}) = -0.222\text{ V}$

$\Delta G^\circ = -2 \cdot (96\,485\text{ C / mole}) \cdot (-0.222\text{ V}) = +42.8\text{ kJ mol}^{-1}$

• La réaction n'est pas spontanée telle qu'écrite.



3.16 Loi de Nernst

- Comment peut-on relier le potentiel de pile à circuit ouvert à sa composition?

- Si $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ est la réaction de la pile

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad \text{où} \quad Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Divisant par $-nF$, il ensuit que

$$\frac{\Delta G}{-nF} = \frac{\Delta G^0}{-nF} + \frac{RT}{-nF} \ln Q \Rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{III-16})$$

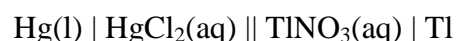
• À 25°C, la formule de Nernst s'écrit sous une forme plus commode:

$$\frac{RT}{F} = \frac{8.31451 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{96485 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}} = 0.02569 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.02569}{n} \ln Q, \quad \ln x = 2.30 \log x \quad \therefore \quad E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log Q \quad (\text{III-17})$$

Problème:

• (a) Calculez le potentiel standard de la cellule à 25°C



• (b) Calculez le potentiel de cette cellule lorsque l'activité des ions Hg^{2+} est 0.15 et celle des ions Tl^+ est 0.93.

3.17. Applications des potentiels standards et de la loi de Nernst

3.17.1. Échelle électrochimique des métaux

Couple Demi-réaction E° (V) à 298 K, et pH = 0

Standard reduction potentials at 298 K, 1 M, 1 atm

| Reduction Half-Reaction | Standard Reduction Potential (V) |
|---|----------------------------------|
| $\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$ | +2.87 |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ | +2.01 |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | +1.23 |
| $\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$ | +1.09 |
| $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ | +0.80 |
| $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ | +0.77 |
| $\text{I}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$ | +0.54 |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ | +0.34 |
| $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ | +0.15 |
| $\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ | +0.14 |
| $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ | 0.00 |
| $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{g})$ | -0.14 |
| $\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq})$ | -0.26 |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ | -0.44 |
| $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$ | -0.74 |
| $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ | -0.76 |
| $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$ | -1.18 |
| $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$ | -2.71 |
| $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$ | -3.04 |

Exemple d'une réduction chimique



3.17.2. La loi de Nernst et la constante d'équilibre d'une réaction

- À l'équilibre chimique, la réaction de la cellule ne peut pas réaliser de travail. La différence de potentiel entre les 2 électrodes de la cellule galvanique est nulle.
- Pour une cellule à l'équilibre chimique, $Q = K$ et $E = 0$.
- L'équation de Nernst donne:

$$0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{nFE^0}{RT} \quad (\text{III-18})$$

- Si une réaction chimique peut s'écrire comme la somme de 2 demi-réactions, on peut calculer sa constante d'équilibre à partir des potentiels standards d'électrodes.

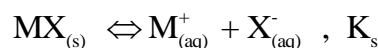
Problème:

- Calculez la constante d'équilibre de la réaction suivante à 298 K:



3.17.3. Produit de solubilité

- On peut discuter de la solubilité c (la molalité d'une solution saturée) d'un sel peu soluble MX en termes de l'équilibre



- où la constante d'équilibre est $K_s = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{X}^-} = \gamma_{\text{M}^+} [\text{M}^+] \cdot \gamma_{\text{X}^-} [\text{X}^-]$

- Il s'agit des activités dans une solution saturée. Lorsque la solubilité du sel est très faible, $\gamma_{\pm} \approx 1$
Donc : $K_s \approx c$, $c \approx c^2$, où c est la solubilité du sel en mol/L

- c est calculée à partir du potentiel d'une cellule dont la réaction correspond à l'équilibre de solubilité.

- **Exemple:** Calculez le produit de solubilité et la solubilité du chlorure de mercure (I) à 298 K.
(Indice: l'ion mercure (I) est l'entité diatomique Hg₂²⁺)

3.17.4. Mesure du pH d'une solution

- La réaction de l'électrode d'hydrogène est $\text{H}^+_{(\text{aq})} + e^- \rightleftharpoons 1/2\text{H}_{2(\text{g})}$

- À 25°C, on écrit $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \frac{0.0591}{n} \log Q$

$$E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0.00 \text{ V}; n = 1; P = 1 \text{ atm}, \text{ donc : } E_{H^+/H_2} = -0.0591 \log \frac{1}{a_{H^+}} = -0.0591 \text{pH}$$

Mesure du pH avec une électrode de verre

| | |
|--|---|
| | <ul style="list-style-type: none"> • En pratique, le pH des solutions est mesuré avec une électrode de verre. • Elle est utilisée en association avec une électrode au calomel (Hg_2Cl_2) qui assure le contact avec la solution à tester par l'intermédiaire d'un pont salin. • L'électrode de verre est calibrée à l'aide de solutions de pH connu. |
|--|---|

| | |
|--|---|
| | <p>Le verre agit comme une membrane sensible seulement aux ions H^+.</p> <ul style="list-style-type: none"> • La différence de $[\text{H}^+]$ dans les solutions de chaque côté de la membrane de verre produit une différence de potentiel D_f; les sol'ns 1 et 2 ayant des pH différents. $E_M = 0.0591 \text{ V} \times [\log(a_{\text{H}^+})_2 - \log(a_{\text{H}^+})_1]$ $E_M = 0.0591 \text{ V} \times [\text{pH}_1 - \text{pH}_2]$ $E_M = \text{constante} - 0.0591 \text{ V} \times \text{pH}_2$ |
|--|---|

- Les mesures du pH avec une électrode de verre permettent aussi de déduire le pK_a d'un acide
- Soit la dissociation d'un acide faible



$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

- Si on remplace les activités par des concentrations :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \text{ lorsque } [\text{HA}] = [\text{A}^-], \text{ pH mesuré} = \text{pK}_a \text{ de l'acide}$$

3.18. Électrodes de référence

- L'électrode d'hydrogène $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) (1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (a=1)$ est le système de référence universel: $E^\circ = 0.00 \text{ V}$ (par définition)

• Par contre, l'électrode standard d'hydrogène n'est pas pratique à employer (barbotage de $\text{H}_2(\text{g})$). Aussi lui préfère-t-on souvent d'autres électrodes plus adaptées à un usage particulier.

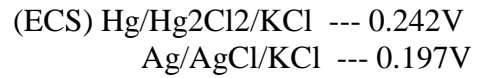
- Exemples d'électrodes de référence:

$\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq})$ (saturée) : électrode de calomel saturée (ECS)

$\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq})$ (saturée) : électrode métal-sel insoluble

- Une électrode de référence doit avant tout avoir un **potentiel constant** et **connu par rapport à l'électrode standard d'hydrogène**.

+ E



- L'électrode de référence doit aussi être **chimiquement réversible** afin que son potentiel de repos (zéro courant) soit constant (stable).



- E

3.19. Cellules de concentration-électrolyte

| | |
|---|--|
| pont salin $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0.01$ $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0.01$ | <ul style="list-style-type: none"> • Le potentiel de la cellule provient de la différence en activité des réactifs dans les deux compartiments. • Anode: Fe_(s) Fe²⁺ (a=0.01 m) + 2e⁻ , E°=+0.440 V • Cathode: Fe²⁺ (a=0.1 m) + 2e⁻ Fe_(s) , E°=-0.440 V • Réaction globale: Fe²⁺ (a=0.1) Fe²⁺ (a=0.01) , E°=0.00 V |
|---|--|

- Lorsque les compartiments contiennent des concentrations différentes, le potentiel de la cellule, à 25°C, est:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}(0.01)}}{a_{\text{Fe}^{2+}(0.1)}} \quad , \quad E^0 = 0.00 \text{ V} , n = 2$$

$$E = 0.00 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.01}{0.1} = +0.0296 \text{ V}$$

$E = +0.0296 \text{ V}$ **Que signifie un potentiel positif ?**

- Le potentiel de la cellule devient nul lorsque les activités des réactifs deviennent égales.

3.20. Entropie et enthalpie des réactions de piles

- Les propriétés thermodynamiques **H** (enthalpie) et **S** (entropie) pour une réaction de cellule peuvent être déduites par des mesures de potentiel de cellule en fonction de la température.
- Puisque il ensuit que

$$\Delta G = -nFE \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \text{(III-19)}$$

Puisque $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ il ensuit que $\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

- Lorsque ΔS et ΔG sont connus pour une certaine température, on peut calculer la valeur de ΔH :

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad \text{donc :} \quad \Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (\text{III-20})$$