

Unité d'enseignement : UEF 3.1.2

Matière 1 : Electrochimie

Volume horaire semestriel : 45h 00 Cours : 1h30 TD : 1h30

Crédits : 4

Coefficient : 2

**Contenu de la matière :**

**Chapitre 1 :**

Rappels sur les solutions électrolytiques : Conductivité, mobilité des ions, loi de dilution d'Oswald, relation de Kohlrausch).

**Chapitre 2 :**

Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes : Théorie de Debye-Huckel : applications aux calculs des coefficients d'activité ; Solvation et hydratation des ions ; Lois de Faraday (Ecart et rendements).

**Chapitre 3 :**

Thermodynamique des réactions électrochimiques : Définition et rappels préliminaires ; Notions de potentiel chimique ; Tension d'électrode et potentiel d'équilibre ; Notions de double couche électrochimique et modèle de Stern ; Relation de Nernst et ses applications ; prévisions des réactions redox ; Différents types d'électrodes ; Piles électrochimiques et notions de tension de jonction (loi d'Henderson).

**Chapitre 4 :**

Cinétique des réactions électrochimiques : Définitions ; Vitesse d'une réaction électrochimique ; Montages électrochimiques, Loi de Butler-Vollmer ; Approximation de Tafel.

**Chapitre 5 :**

Méthodes et techniques électrochimiques : Voltampérométrie ; Chronopotentiométrie, ....

**Références bibliographiques:**

1. G. Milazo, Electrochimie, Dunod, 1969.
2. Brenet, Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre, Masson, 1980.
3. Allen J. Bard, Electrochimie : principes, méthodes et applications, Masson, 1983.
4. Fabien Miomandre, SaïdSadki, Pierre Audebert, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, 2005.
5. F.Cœuret, A. Stock, Eléments de génie électrochimique, Lavoisier Tech. & Doc, 1993.

## CHAPITRE I : Rappels sur les solutions électrolytiques

### 1. Définition de l'électrochimie

L'électrochimie est une discipline qui étudie la relation entre la transformation chimique et le passage du courant électrique. Son domaine d'application 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 appel à des connaissances dans des domaines très variés : thermodynamique, cinétique, phénomène de transfert, électricité, hydrodynamique. Le but de ce module est d'introduire quelques notions de base nécessaire sur l'étude des réactions électrochimiques comme par exemple : notion d'oxydant, de réducteur, d'électrode, de cellule électrochimiques, électrolyse,....

### 2. Electrolyte :

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.

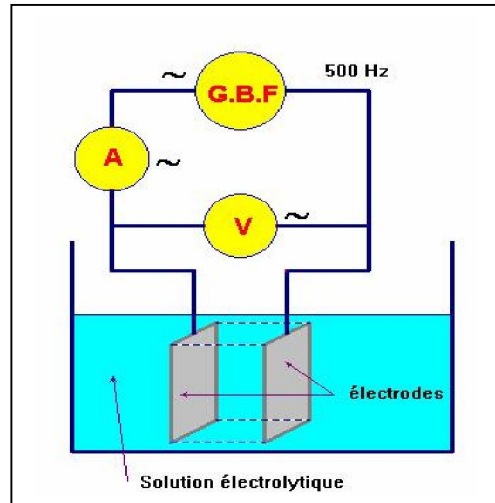
Il existe deux types d'électrolytes fort et faible :

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

### 3. Conductance d'une solution électrolytique

La conductance d'une solution électrolytique est égale à l'inverse de la résistance de cette même solution. Elle s'exprime en Siemens (S) ou ( $\text{ohm}^{-1}$ ).

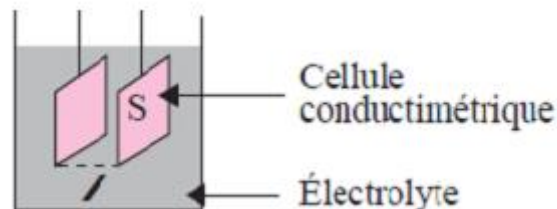
Pour déterminer la conductance d'une solution électrolytique, on applique grâce à un générateur de basses fréquences (GBF) de tension alternative (pour éviter le phénomène d'électrolyse) aux bornes de 2 plaques conductrices. On mesure la tension (U) aux bornes des plaques et le courant électrique (I) du qui traverse le circuit (Figure 1).



**Figure 1:** Conductance d'une solution électrolytique.

La loi d'Ohm donne :  $U = R \times I$  et la conductance est l'inverse de la résistance :  $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$  avec  $I$  ampères (A),  $U$  en volts (V) et  $G$  en Siemens (S) ou en  $\text{ohm}^{-1}$ .

La conductance dépend des deux électrodes utilisées pour la mesure (l'ensemble des deux électrodes est appelé cellule conductimétrique). Ces deux électrodes (ou plaques) sont généralement en platine, métal précieux qui résiste bien à la plupart des solutions aqueuses courantes (sauf l'eau régale).



**Figure 2 :** Cellule conductimétrique.

La constante de la cellule conductimétrique est donnée par la relation suivante :

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

Où:

$L$  : écartement des électrodes (m).

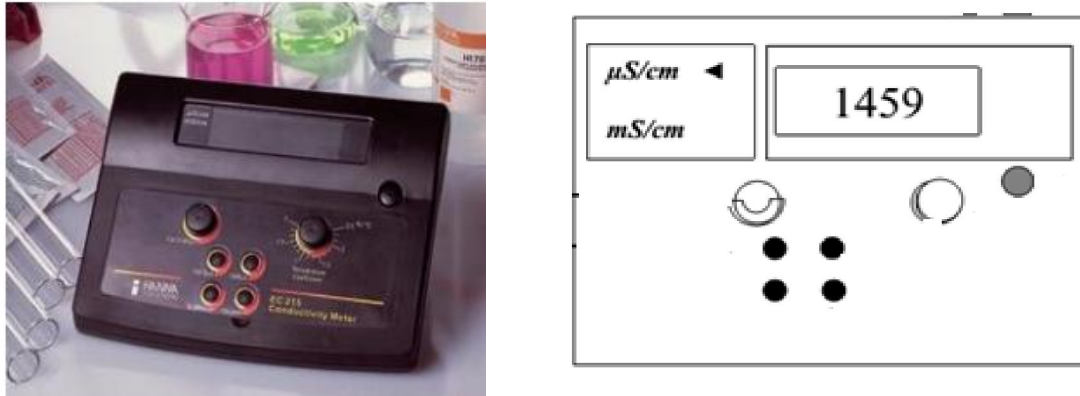
$S$  : surface des électrodes ( $\text{m}^2$ ).

#### 4. Conductivité électrique

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

Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les métaux (comme le cuivre, l'aluminium, etc.) pour lesquels les

porteurs de charge sont les « électrons libres ». Dans le cas des solutions électrolytes le passage du courant est assuré par les ions. La conductivité de ces solutions dépend de la nature des ions présents et de leurs concentrations. Elle peut être mesurée à l'aide d'un **conductimètre (Figure 3)**. Cet appareil est essentiellement constitué d'une cellule de mesure formée d'un corps rigide sur lequel sont fixées deux plaques parallèles de surface  $S$ , distantes de  $L$ .



**Figure 3:** Schéma du conductimètre.

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

$$K_{\text{solution}} = \frac{1}{\rho} \quad (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

Donc

$$K_{\text{solution}} = \frac{1}{\rho} = \frac{\gamma}{R} = \gamma G$$

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 :

$$K_{\text{Solution}} = \sum K_i = \sum 10^{-3} C_i Z_i \lambda_i$$

Avec :

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

$Z_i$ : La charge de l'ion.

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

A dilution infinie (lorsque  $C_i$  tend vers 0) la conductivité ionique molaire (ou équivalente) est notée  $\lambda_i^0$  et appelée conductivité ionique molaire limite (ou conductivité ionique équivalente limite).

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.

$$K_{\text{Solution}} = K_{\text{électrolyte}} + K_{\text{eau}}$$

### 5. Facteurs influençant la conductivité

- **Concentration** : la conductivité d'une solution électrolytique augmente si la concentration des espèces chimiques présentes dans cette solution augmente.
- **Température** : la conductivité d'une solution électrolytique augmente si la température de cette solution augmente.

### 6. Conductivité équivalente

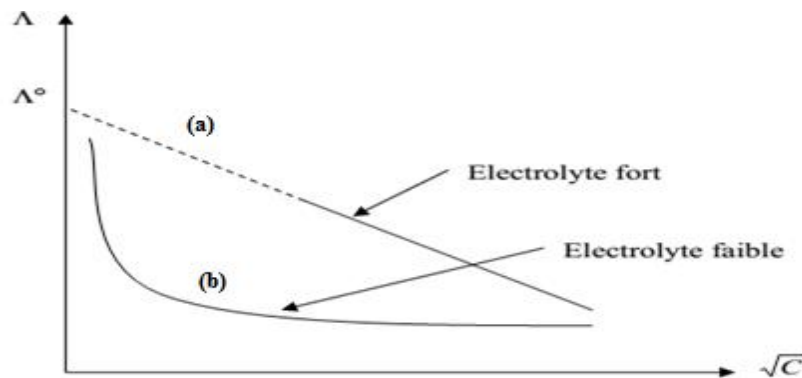
La conductivité équivalente d'une solution électrolytique est la conductance d'un volume  $v$  (se trouvant entre les deux électrodes de la cellule de conductivité électrique) contenant 1eqg de l'électrolyte et dont les électrodes sont distantes de 1 cm. la conductivité équivalente  $\Lambda_C$  est donnée par la relation suivante :

$$\Lambda_C = \frac{1000 K_{\text{electrolyte}}}{C \text{ (eqg/l)}} \quad (\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{ eqg}^{-1})$$

A dilution infinie (lorsque  $c$  tend vers 0)  $\Lambda_C$  tend vers une valeur limite appelée conductivité équivalente limite notée  $\Lambda_0$ .

### 7. Loi de Kohlrausch

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



- 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...
- 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...

#### 7.1 Détermination de la conductivité équivalente limite $\Lambda_0$ d'un électrolyte fort

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

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \beta\sqrt{C}$$

Où:  $\beta$  Est une constante qui dépend de la nature de l'électrolyte.

L'extrapolation graphique des mesures expérimentales quand  $C$  tend vers 0 permet de déterminer  $\Lambda_0$ .

**A dilution infinie**, chaque **ion migre indépendamment** des autres ions présents dans la solution. Il en résulte que  **$\Lambda_0$  est la somme des conductivités équivalentes ioniques limites** des **cations**,  $\lambda_+^0$ , et des **anions**,  $\lambda_-^0$  caractéristiques de l'électrolyte :

$$\Lambda_c = \Lambda_o = \sum_i \lambda_i^o = \lambda_+^o + \lambda_-^o$$

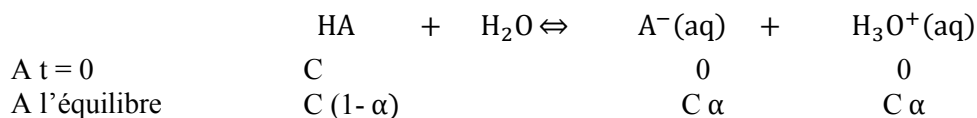
$\lambda_i^o$  est appelée **conductivité ionique limite**.

$\lambda_i^o$  s'exprime en ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ ) ou ( $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ )

## 7.2. Détermination de la conductivité équivalente limite $\Lambda_0$ d'un électrolyte faible

A partir de la courbe (b) on ne peut pas déterminer expérimentalement  $\Lambda_0$  pour les électrolytes faibles, alors on le calcule d'une autre manière.

Soit un électrolyte faible HA de constante de dissociation ( $k_d$ ):



$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre initial de molécules introduisent dans le solvant}}$$

$\alpha$  pouvant varier de 0 (électrolyte très faible) à 1 (électrolyte fort, complètement dissocié)

$$[A^-] = C \alpha, \quad [H^+] = C \alpha, \quad [HA] = C (1 - \alpha)$$

En portant ces valeurs dans l'expression de la constante  $k_d$ , il vient :

Donc :

$$k_d = \frac{[A^-(aq)][H_3O^+(aq)]}{[HA]} = \frac{(C \alpha)(C \alpha)}{C (1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Il est aussi défini  $\alpha$  par la relation :  $\alpha = \frac{\Lambda_o}{\Lambda_c}$

on remplace  $\alpha$  par son expression  $\Lambda_c/\Lambda_0$ , et on obtient la relation suivante:

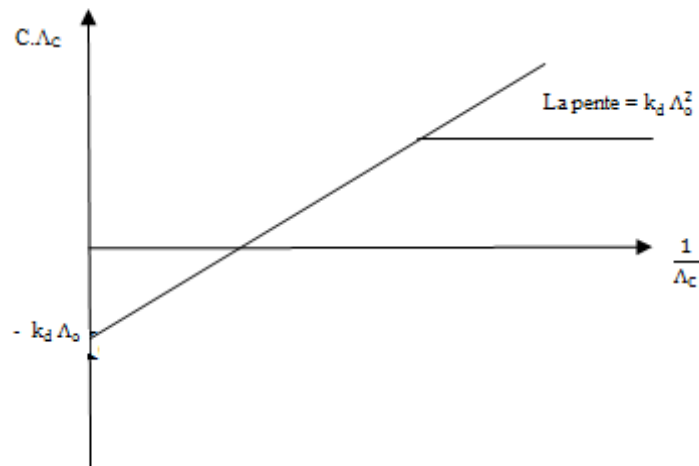
$$k_d = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{C \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}\right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}\right)}$$

Après transformation on obtient l'équation suivante :

$$k_d \left(1 - \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}\right) = C \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}\right)^2$$

$$C \Lambda_c = k_d \frac{\Lambda_o^2}{\Lambda_c} - k_d \Lambda_o = k_d \Lambda_o^2 \left(\frac{1}{\Lambda_c}\right) - k_d \Lambda_o$$

Donc en traçant  $C \cdot \Lambda_c$  en fonction de  $\left(\frac{1}{\Lambda_c}\right)$ , on peut déduire  $\Lambda_o$  et  $k_d$



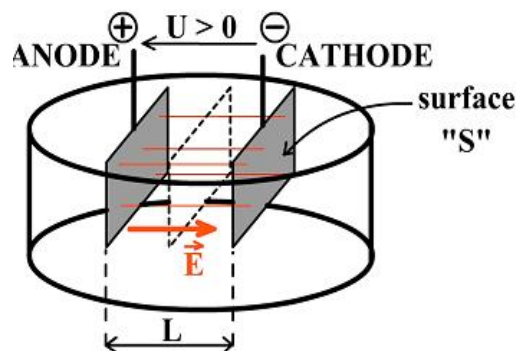
On peut aussi déterminer  $\Lambda_o$  d'un électrolyte faible par calcul à partir des valeurs obtenues pour les électrolytes forts qui sont faciles à déterminer expérimentalement.

**Exemple:** calcul  $\Lambda_o$  d'un électrolyte faible (HA)

$$\Lambda_o(\text{HA}) = \Lambda_o(\text{HCl}) + \Lambda_o(\text{NaA}) - \Lambda_o(\text{NaCl})$$

## 8. Mobilité d'un ion

Soit un ion assimilé à une sphère de rayon  $r$  et de charge  $q$ , se déplaçant à la vitesse  $v$  dans la solution, entre les deux électrodes.



L'ion est soumis à deux forces opposées :

- force électrique  $F_{\text{elec}} = q E$  (  $E$ : champ électrique résultant de la mise sous tension des deux électrodes)
- résultante des forces de frottements  $F_{\text{frott}} = - 6\pi\eta r v$  où  $\eta$  est la viscosité dynamique de la solution.

Au bout d'un temps relativement court, les deux forces se compensent et l'ion atteint alors une vitesse limite telle :  $6\pi\eta r v_{\text{lim}} = q E$        $k v_{\text{lim}} = q E$        $v_{\text{lim}} = q E/k$

On définit la mobilité ionique de l'ion considéré par  $\mu_{\text{ion}} = v_{\text{lim}}/E = q/k = q/6\pi\eta r$

Unité de  $\mu_{\text{ion}}$ , on a unité de  $E$  : V/m, unité de  $v$ : m/s      unité de  $\mu_{\text{ion}}$ , : m<sup>2</sup>/Vs.

Remarque :  $\mu_{\text{ion}} = v_{\text{lim}}/E \longrightarrow v_{\text{lim}} = \mu_{\text{ion}} E$  Dans un même champ électrique, l'ion qui a la plus grande mobilité ionique a la plus grande vitesse de déplacement.

$$\vec{v} = + \mu_+ \vec{E} \quad \text{pour les cations}$$

$$\vec{v} = - \mu_- \vec{E} \quad \text{pour les anions}$$

Les termes  $\mu_+$  et  $\mu_-$  représentent la mobilité ionique du cation ou de l'anion considéré.

$\mu_+$  et  $\mu_-$  dépendent de la viscosité du solvant, de la taille et de la concentration des ions.

#### Relation entre la mobilité et la conductivité équivalente ionique :

Soit un ion  $A_i^{z_i+}$  par définition, le produit de la constante de Faraday  $F$  (~ 96500 Cb) par la mobilité  $\mu_i$  de l'ion et par la valeur absolue du nombre de charge  $z_i$ , est la conductivité ionique molaire  $\lambda_i$  de l'ion  $A_i^{z_i+}$ :

$$\lambda_i = z_i \mu_i F$$

Lorsque les solutions de concentration  $C_i$  sont diluées :

$$C_i \rightarrow 0 \text{ alors } \mu_i \rightarrow \mu_i^0 \text{ et } \lambda_i \rightarrow \lambda_i^0$$

Mobilité de quelques ions en solutions aqueuses à  $T = 298 \text{ K}$  et à concentrations très diluées.

ion	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$
$\mu_{\text{ion}} (10^{-9} \text{m}^2/\text{Vs})$	362	205	76	52

## 9. Dosage conductimétrique

Le dosage conductimétrique consiste à déterminer la concentration en ions d'une solution par mesure de sa conductivité.



Un dosage conductimétrique utilise la capacité des ions à conduire le courant électrique dans un milieu aqueux, on mesure alors la conductivité de la solution grâce à une électrode.

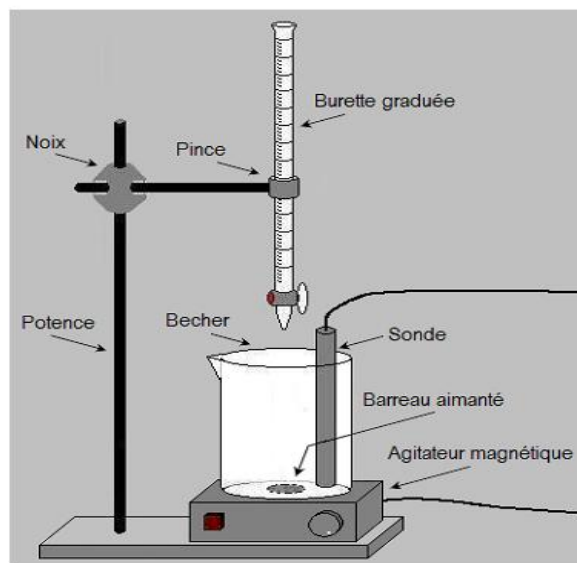
Comme chaque ion conduit le courant différemment, la conductivité varie pendant le dosage. La conductivité est directement liée à la concentration des ions dans la solution.

Un titrage nécessite :

- une **solution à titrer** qui contient le réactif dont on veut déterminer la concentration ;
- une **solution titrante** qui contient le réactif dont on connaît précisément la concentration.

Lors d'un dosage par titrage on cherche à déterminer l'équivalence, c'est-à-dire la valeur du volume de solution titrante versée nécessaire pour que l'espèce à titrer soit entièrement consommée.

Dans le cas d'un titrage conductimétrique, on suit la conductivité de la solution titrée au fur et à mesure qu'on y verse la solution titrante. Ceci permet la détermination de l'équivalence.

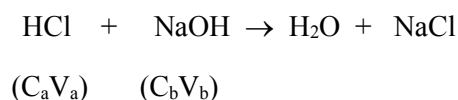


### 9.1. Dosage acido-basique suivi par la méthode conductimétrique:

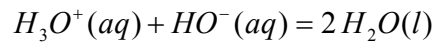
#### a/. Dosage d'un acide fort par une base forte

Exemple : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration ( $C_a$ ) par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration ( $C_b$ ).

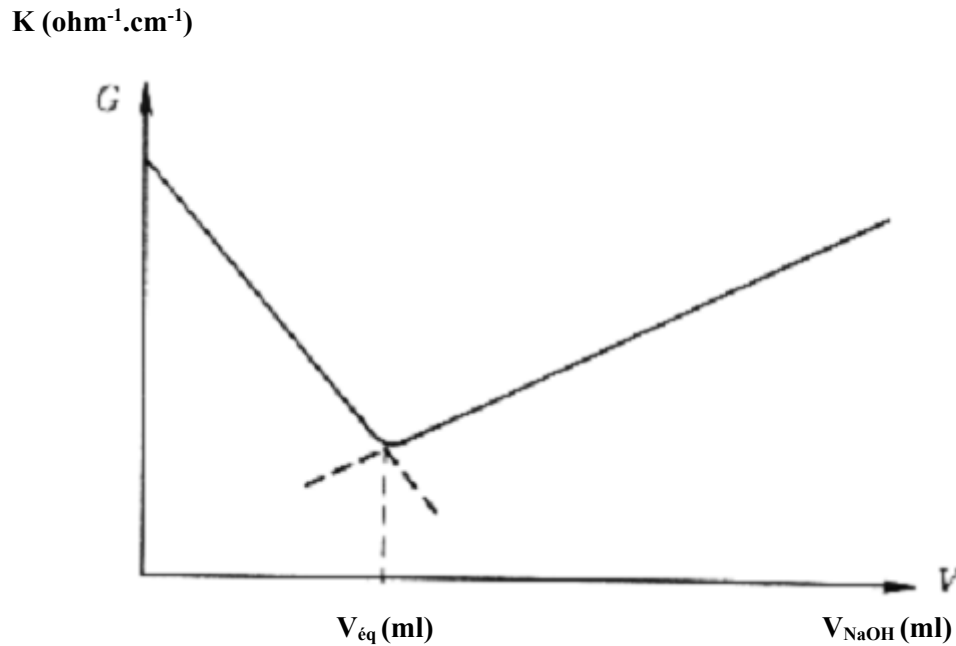
Qualitativement, la réaction de dosage s'écrivant :



L'équation du dosage s'écrit



L'évolution de la conductivité  $K$  de la solution titrée en fonction du volume  $V_b$  d'hydroxyde de sodium versé est donnée sur la figure suivante :



Au début du titrage, on ajoute des ions  $HO^-$  qui sont immédiatement consommés par les ions  $H_3O^+$  dont la quantité diminue : globalement, **la conductivité diminue**.

Après l'équivalence, les ions  $H_3O^+$  ont totalement disparu et on continue à ajouter des ions  $HO^-$  qui ne sont plus consommés : **la conductivité augmente globalement**.

Les tableaux suivants regroupent les concentrations et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques :

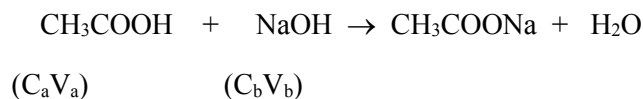
$V_b$	$[H_3O^+]$	$[Cl^-]$	$[Na^+]$	$[OH^-]$
0	$C_a$	$C_a$	0	0
$V_b < V_{eq}$	$\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T}$	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_b}{V_T}$	0
$V_b = V_{eq}$	0	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_{eq}}{V_T}$	0
$V_b > V_{eq}$	0	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_b}{V_T}$	$\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T}$

$V_b$	$K_{\text{solution}} = \sum K_i = \sum 10^{-3} c_i z_i \lambda_i^0$
0	$(\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)) \cdot C_a$
$V_b < V_{\text{eq}}$	$(\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T}) + (\lambda^0(\text{Na}^+) \times \frac{C_b V_b}{V_T}) + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T}$
$V_b = V_{\text{eq}}$	$(\lambda^0(\text{Na}^+) \times \frac{C_b V_{\text{eq}}}{V_T}) + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T}$
$V_b > V_{\text{eq}}$	$(\lambda^0(\text{Na}^+) \times \frac{C_b V_b}{V_T}) + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T} + (\lambda^0(\text{OH}^-) \times \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T})$

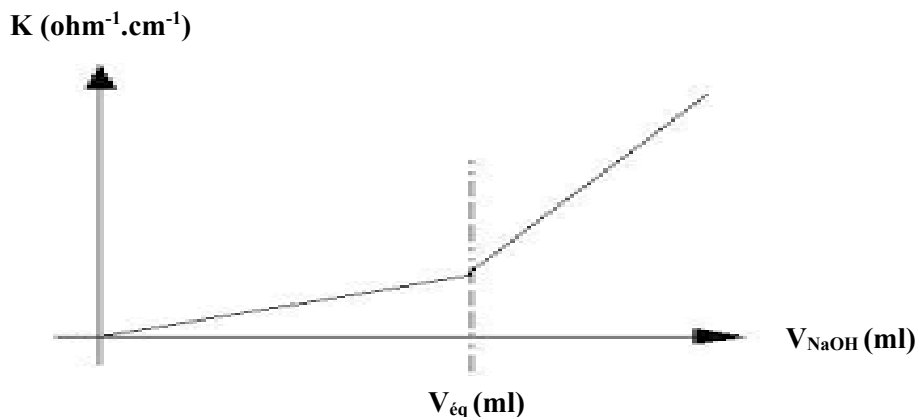
### b / Dosage d'un acide faible par une base forte

Exemple : Titrage d'une solution d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration ( $C_a$ ) par une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration ( $C_b$ ).

L'équation de la réaction de titrage est:



L'évolution de la conductivité  $K$  de la solution titrée en fonction du volume  $V_b$  d'hydroxyde de sodium versé est donnée sur la figure suivante.



Avant l'équivalence, l'ajout d'ions  $\text{HO}^-$  (intégralement consommés) conduit à la production d'ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  : la conductivité augmente donc globalement.

Après l'équivalence, l'ajout d'ions  $\text{HO}^-$ , qui ne sont plus consommés, se traduit également par une augmentation de la conductivité globale ; la pente est plus raide car la conductivité molaire des ions  $\text{HO}^-$  est bien plus grande que celle des ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . C'est cette différence de pente qui permet de repérer le point d'équivalence à la rupture de pente.

Les tableaux suivants regroupent les concentrations et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques:

$V_b$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{Na}^+]$	$[\text{OH}^-]$
0	$C_a$	$C_a$	0	0

$V_b < V_{\text{éq}}$	$\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T}$	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_b}{V_T}$	0
$V_b = V_{\text{éq}}$	0	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_T}$	0
$V_b > V_{\text{éq}}$	0	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_b}{V_T}$	$\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T}$

$V_b$	$K_{\text{solution}} = \sum K_i = \sum 10^{-3} c_i z_i \lambda_i^0$
0	$(\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + (\lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-))).C_a$
$V_b < V_{\text{éq}}$	$(\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T}) + (\lambda^0(\text{Na}^+) \times \frac{C_b V_b}{V_T}) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T}$
$V_b = V_{\text{éq}}$	$(\lambda^0(\text{Na}^+) \times \frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_T}) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T}$
$V_b > V_{\text{éq}}$	$(\lambda^0(\text{Na}^+) \times \frac{C_b V_b}{V_T}) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T} + (\lambda^0(\text{OH}^-) \times \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T})$

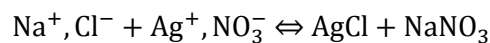
## 9.2 Dosage de précipitation suivi par la méthode conductimétrique:

On peut également suivre des réactions de précipitations par conductimétrie.

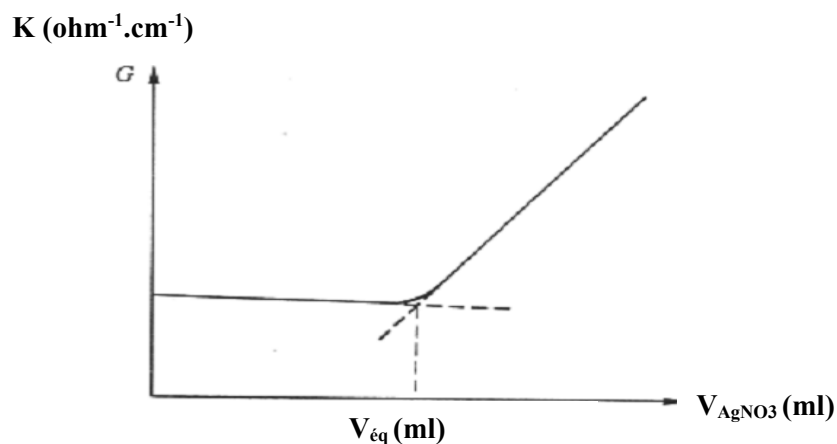
Exemple : Dosage d'un chlorure par les ions  $\text{Ag}^+$

La figure suivante représente l'évolution de la conductivité de la solution (K) en fonction de V pour le dosage d'une solution de chlorure de sodium NaCl de concentration ( $C_o$ ) par une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration (C).

Soit la réaction de dosage :



( $C_o, V_o$ )      (C, V)



Avant l'équivalence, on remplace formellement des ions  $\text{Cl}^-$  ( $\lambda^\circ = 76,3 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ ) par des ions  $\text{NO}_3^-$  ( $\lambda^\circ = 71,4 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ ),  $K$  va donc diminuer faiblement.

Après l'équivalence, on ajoute des ions  $\text{Ag}^+$  et des ions  $\text{NO}_3^-$  sans réaction,  $K$  va donc augmenter.

Les tableaux suivants regroupent les concentrations et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques :

	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Na}^+]$	$[\text{NO}_3^-]$	$[\text{Ag}^+]$
<b>0</b>	$C_o$	$C_o$	0	0
<b><math>V &lt; V_{\text{eq}}</math></b>	$\frac{C_o V_o - C V}{V_T}$	$\frac{C_o V_o}{V_T}$	$\frac{C V}{V_T}$	0
<b><math>V = V_{\text{eq}}</math></b>	0	$\frac{C_o V_o}{V_T}$	$\frac{C V_{\text{eq}}}{V_T}$	0
<b><math>V &gt; V_{\text{eq}}</math></b>	0	$\frac{C_o V_o}{V_T}$	$\frac{C V}{V_T}$	$\frac{C V - C_o V_o}{V_T}$

	$K_{\text{solution}} = \sum K_i = \sum 10^{-3} C_i Z_i \lambda_i^\circ \quad (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
<b>0</b>	$[\lambda^\circ(\text{Na}^+) \times C_o + (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) \times C_o)] \times 10^{-3}$
<b><math>V &lt; V_{\text{eq}}</math></b>	$[(\lambda^\circ(\text{Na}^+) \times \frac{C_o V_o}{V_T}) + (\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \times \frac{C V}{V_T}) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \times (\frac{C_o V_o - C V}{V_T})] \times 10^{-3}$
<b><math>V = V_{\text{eq}}</math></b>	$[(\lambda^\circ(\text{Na}^+) \times \frac{C_o V_o}{V_T}) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \times (\frac{C V_{\text{eq}}}{V_T})] \times 10^{-3}$
<b><math>V &gt; V_{\text{eq}}</math></b>	$[(\lambda^\circ(\text{Na}^+) \times \frac{C_o V_o}{V_T}) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \times (\frac{C V}{V_T}) + (\lambda^\circ(\text{Ag}^+) \times (\frac{C V - C_o V_o}{V_T}))] \times 10^{-3}$

Quelques valeurs de conductivités ioniques  $\lambda_i$  à 25°C sont données dans le tableau ci-dessous.

Cas des cations		
Cations	Nom	$\lambda_i (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1})$
$\text{H}_3\text{O}^+$	Ion oxonium	350
$\text{Na}^+$	Ion sodium	50,1
$\text{K}^+$	Ion potassium	73,5
$\text{Ag}^+$	Ion argent (I)	61,9
$\text{Ca}^{2+}$	Ion calcium	60
$\text{Mn}^{2+}$	Ion manganèse	53,5
$\text{Mg}^{2+}$	Ion magnésium	53
$\text{Cu}^{2+}$	Ion cuivre (II)	53,6
$\text{Fe}^{2+}$	Ion fer (II)	54

$\text{Zn}^{2+}$	Ion zinc (II)	52,8
$\text{Al}^{3+}$	Ion aluminium	61
$\text{Fe}^{3+}$	Ion fer (III)	68
$\text{NH}_4^+$	Ion ammonium	73,5
<b>Cas des anions</b>		
<b>Cations</b>	<b>Nom</b>	<b><math>\lambda_i (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1})</math></b>
$\text{OH}^-$	Ion hydroxyde	198
$\text{Cl}^-$	Ion chlorure	76,3
$\text{Br}^-$	Ion bromure	78,1
$\text{I}^-$	Ion iodure	76,8
$\text{NO}_3^-$	Ion nitrate	71,4
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Ion éthanoate	40,9
$\text{MnO}_4^-$	Ion permanganate	61,3
$\text{SO}_4^{2-}$	Ion sulfate	80
$\text{CO}_3^{2-}$	Ion carbonate	69,3
$\text{PO}_4^{3-}$	Ion phosphate	68

## 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 :

$$a_i = f_i C_i$$

Où  $f_i$  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  $f$  le rapport de l'activité à la concentration :

$$f = \frac{a}{C}$$

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

#### 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 auxquelles 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 :  $A_n B_m \rightleftharpoons n A^{+m} + m B^{-n}$

- Coefficient d'activité moyen ( $f_{\pm}$ ) :  $f_{\pm} = [f_+^n \cdot f_-^m]^{\frac{1}{n+m}}$
- Concentration moyenne ( $C_{\pm}$ ) :  $C_{\pm} = [C_+^n \cdot C_-^m]^{\frac{1}{n+m}}$
- Activité moyenne ( $a_{\pm}$ ) :  $a_{\pm} = [a_+^n \cdot a_-^m]^{\frac{1}{n+m}}$

#### 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 :

$$I = \sum_{i=1}^n (C_i z_i^2)$$

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 ( $f_{\pm}$ ), selon les valeurs de la force ionique de la solution.

1<sup>ère</sup> loi de Debye – Huckel:  $I \leq 10^{-2} \text{ M}$

$$\text{Log} f_{\pm} = -0,508 |z^+||z^-|\sqrt{I}$$

2<sup>ème</sup> loi de Debye – Huckel:  $10^{-2} \text{ M} < I \leq 0,5 \text{ M}$

$$\text{Log} f_{\pm} = \frac{-0,508 |z^+||z^-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

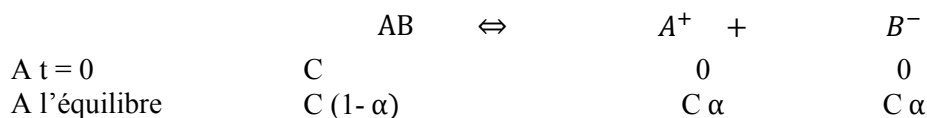
3<sup>ème</sup> loi de Debye – Huckel:  $I > 0,5 \text{ M}$

$$\text{Log} f_{\pm} = \frac{-0,508 |z^+||z^-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \beta \cdot I \quad \text{avec } \beta : \text{constante de D-H}$$

### 2.1.5 Détermination de $K_{\text{ost}}$ et $K_{\text{th}}$ :

#### a) Cas des solutions diluées :

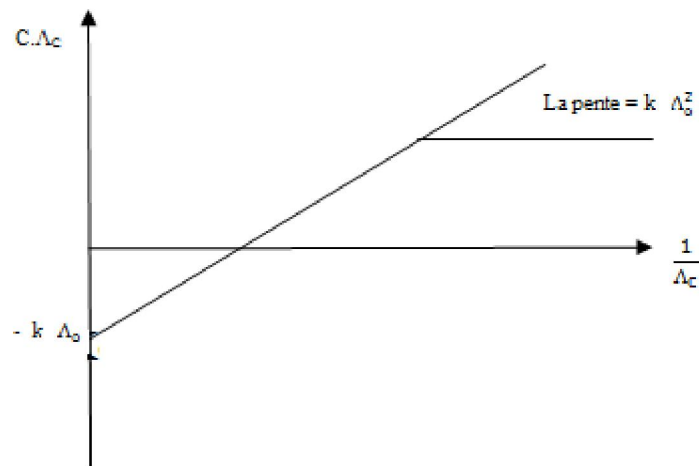
Soit un électrolyte AB :



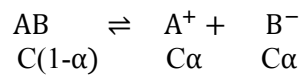
$$k_{\text{ost}} = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{C \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}\right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}\right)}$$

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





**b) Cas de solutions moyennement concentrées :**



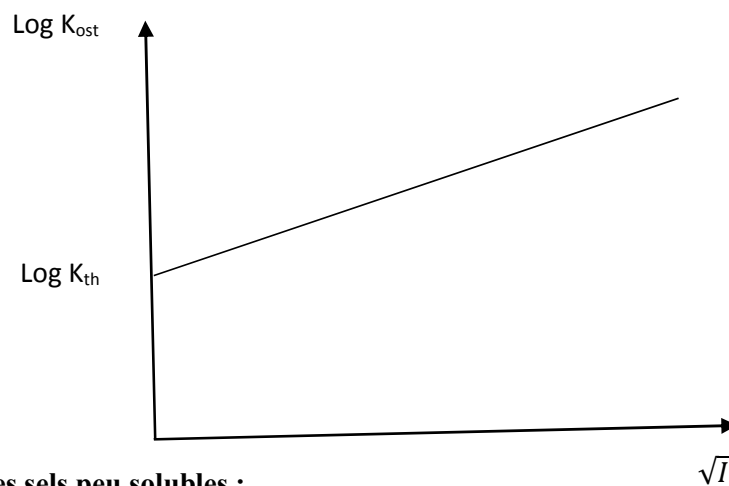
$$K_d = K_{th} = \frac{a_+ a_-}{a_{AB}} = \frac{C\alpha f_+ C\alpha f_-}{C(1-\alpha)f_{AB}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} f_{\mp}^2 = K_{ost} f_{\mp}^2 \quad (f_+ = f_- = f_{\mp} \text{ et } f_{AB} = 1)$$

$$\text{Log} K_{th} = \text{Log} K_{ost} - 2 \text{Log} f_{\mp}$$

Si  $f_{\mp}$  est donné par la 1<sup>ère</sup> loi de Debye-Huckel (D-H) donc :

$$\text{Log} K_{ost} = \text{Log} K_{th} + 2 \times 0,508 |z^+||z^-| \sqrt{I}$$

Pour déterminer la constante thermodynamique on trace  $\text{Log} K_{ost}$  en fonction de  $\sqrt{I}$

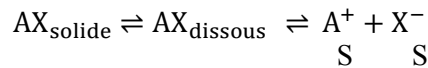


**c) Cas des sels peu solubles :**

L'influence de la force ionique sur la solubilité permet de déterminer le produit de 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<sup>ère</sup> loi de Debye-Huckel.

Soit un sel peu soluble AX :



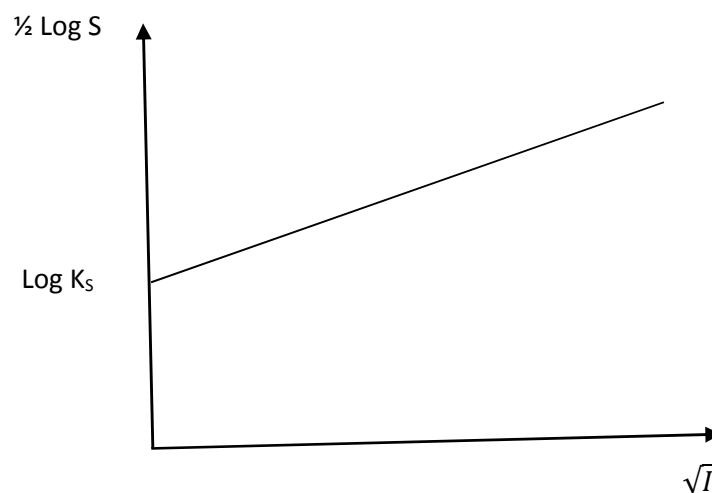
$$K_S = S^2 f_{\mp}^2$$

$$\text{Log} K_S = 2 \text{Log} S - 2 \text{Log} f_{\mp}$$

Si  $f_{\mp}$  est donné par la 1<sup>ère</sup> loi de Debye-Huckel (D-H) donc :

$$\text{Log} S = \frac{1}{2} \text{Log} K_S + 0,508 |z^+| |z^-| \sqrt{I}$$

Pour déterminer la constante thermodynamique on trace  $\frac{1}{2} \text{Log} S$  en fonction de  $\sqrt{I}$ .



### 2.1.6 Solvation :

Les solvants sont des produits chimiques capables de dissoudre ou de diluer d'autres substances sans les modifier ni se modifier eux-mêmes. Un solvant est un liquide dans lequel on introduit une ou plusieurs substances – les solutés – de manière à constituer une phase homogène : la solution. Le solvant est donc défini non par sa structure chimique, mais par son état physique – l'état liquide – et par l'usage qui en est fait ; il existe ainsi une variété infinie de solvants : l'eau, les composés organiques (alcools, acides, hydrocarbures, etc.) sont les plus classiques, et des gaz condensés ou sous pression, comme l'ammoniac ou le dioxyde de carbone.

La solvation 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 solvation. Elle est de différente nature suivant le soluté et le solvant et recouvre des phénomènes aussi différents que des interactions ion-dipôle, des liaisons hydrogène ou des liaisons de van der Waals.

## 2.2 Electrolyse :

### 2.2.1 Définition

Lorsqu'on fait passer un courant continu dans une solution d'électrolyte, il se produit des réactions électrochimiques au voisinage des électrodes. L'électrolyse c'est une réaction chimique résultant d'une différence de potentiel appliquée aux électrodes.

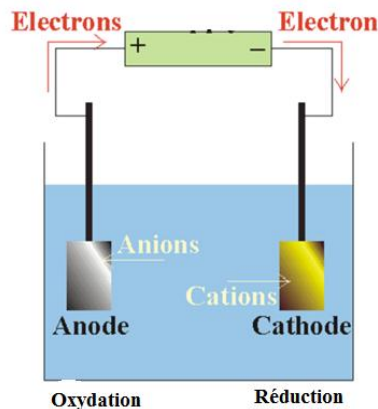


Figure 1: Cellule d'électrolyse

### 2.2.2 Loi de Faraday

Lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction, due au passage d'un courant d'intensité  $I$ , une quantité de matière se forme ou disparaît, elle est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad \text{et} \quad I \cdot t = Q_T$$

Avec : (**m**) : masse de produit formée à l'électrode ; (**A**) Masse atomique (g/mol); (**n**) : nombre d'électrons par mole de produit formé ; (**I**) : Intensité du courant d'électrolyse (Ampère) ; (**t**) : Temps d'électrolyse (secondes) ; (**F**) : Constante de FARADAY (96500 Coulomb).

### 2.2.3 Rendement faradique :

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

$$\rho_F = \frac{m}{m_{th}}$$

Où  $m$  est la masse obtenue au cours de l'électrolyse et  $m_{th}$  la masse théorique calculée par la loi de Faraday.

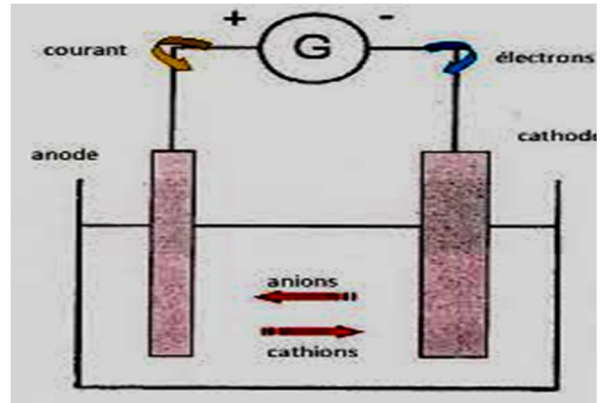
### 2.2.3 Indice de transfert (nombre de transport)

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  $t$  :

$$Q_T = I \times t \quad \text{et} \quad Q_T = Q^+ + Q^-$$

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 :

$$\left. \begin{aligned} t^+ &= \frac{Q^+}{Q_T} = \frac{I^+}{I_T} \\ t^- &= \frac{Q^-}{Q_T} = \frac{I^-}{I_T} \end{aligned} \right\} \quad \text{et} \quad t^+ + t^- = 1$$

Soit  $n^+$  : le nombre d'éqg de cation qui se déplacent.

$n^-$  : le nombre d'éqg d'anion qui se déplacent.

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

$$t^+ = \frac{n^+}{n_T} \quad \text{et} \quad t^- = \frac{n^-}{n_T}$$

$$t^+ = \frac{\lambda^+}{\Lambda_o} \quad \text{et} \quad t^- = \frac{\lambda^-}{\Lambda_o}$$

Où  $\lambda_i$  c'est la conductivité équivalente ionique.

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.

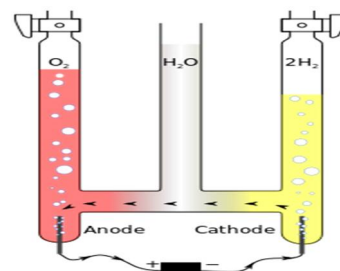


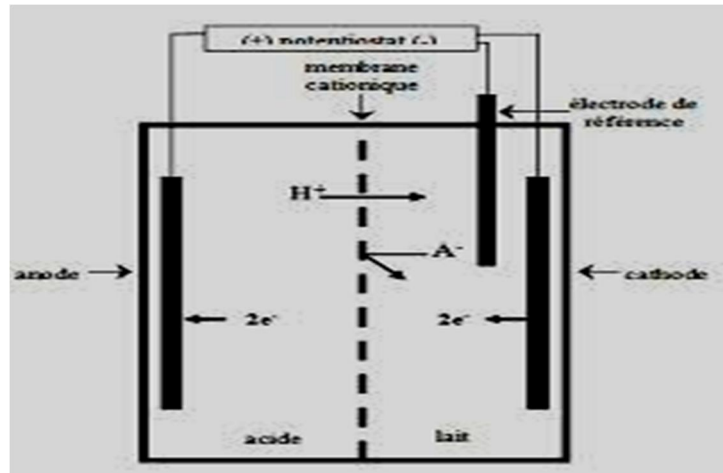
Figure 2 : Cellule de HITTORF.

### 2.2.4 Détermination expérimentale du nombre de transport par la méthode de Hittorf :

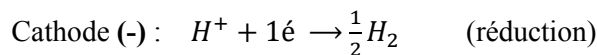
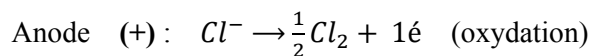
#### Exemple d'application :

Soit l'électrolyse d'une solution de HCl dans une cellule de Hittorf. En supposant que l'on fait passer au travers de cette cellule une quantité d'électricité  $Q_T = 1F$ .

Pour 1F passé dans la cellule d'électrolyse, on a 1 éqg de matière déposé à la cathode et 1 éqg ayant réagi à l'anode, et 1 éqg de matière qui s'est déplacé au sein de la solution.



#### Réactions aux électrodes :



#### Bilan dans le compartiment cathodique :

*Variation en  $\text{H}^+$*  : -  $t^+$  éqg de  $\text{H}^+$  (arrivée de  $t^+$  éqg  $\text{H}^+$  due à la migration et disparition de 1 éqg  $\text{H}^+$  due à la réduction).

*Variation en  $\text{Cl}^-$*  : -  $t^-$  éqg de  $\text{Cl}^-$  (départ de  $t^-$  éqg de  $\text{Cl}^-$ ).

*Variation globale* : -  $t$  éqg de HCl départ de  $t$  éqg de HCl

#### Bilan dans le compartiment Anodique :

*Variation en  $\text{H}^+$*  : -  $t^+$  éqg de  $\text{H}^+$  (départ de  $t^+$  éqg  $\text{H}^+$ ).

*Variation en  $\text{Cl}^-$*  : -  $t^+$  éqg de  $\text{Cl}^-$  (arrivée de  $t^-$  éqg  $\text{Cl}^-$  due à la migration et disparition de 1 éqg de  $\text{Cl}^-$  due à la réaction d'oxydation).

*Variation globale* : -  $t^+$  éqg de HCl (départ de  $t^+$  éqg de HCl). \*

### 2.2.5 Exercice d'application :

On réalise l'électrolyse d'une solution de  $\text{CuSO}_4$  de concentration  $6.10^{-3} \text{ M}$  dans une cellule de Hittorf entre deux électrodes de cuivre. On place en série avec cette cellule d'électrolyse, un coulomètre à nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). Après électrolyse, la cathode en argent augmente de 279,5 mg et le compartiment anodique de la cellule à l'électrolyse donne une concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  égale à 1,29 mg/mL.

Le compartiment anodique a un volume de 50 mL.

- a) Schématiser la cellule d'électrolyse.
- b) Ecrire les réactions aux électrodes dans la cellule d'électrolyse.
- c) Ecrire les bilans ioniques par compartiment dans la cellule d'électrolyse.
- d) Calculer le nombre de transport des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

On donne :  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$ .

## Chapitre 3 : Thermodynamique des réactions électrochimiques

### 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 :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T;P,n_{j \neq i}}$$

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.

Les différentes expressions du potentiel chimique et la nature de l'état standard sont regroupées dans le tableau suivant :

Etat physique	Expression du potentiel chimique	Etat standard
Corps pur gazeux parfait	$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^o(T) + RT \ln \frac{P}{P^o}$	Corps pur gazeux, parfait, sous pression standard, à la température T
Gaz parfait en mélange parfait de gaz parfait	$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^o(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^o}$	Corps pur gazeux, parfait, sous pression standard, à la température T
solvant	$\mu(T, P) = \mu^o(T)$	Solvant pur, sous pression standard à la température T
Soluté en solution aqueuse très diluée	$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^o(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^o}$	Soluté infiniment dilué dans l'eau à concentration unitaire sous pression standard à la température T
Soluté en solution aqueuse diluée	$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^o(T) + RT \ln \frac{f_i C_i}{C^o}$	Soluté dilué dans l'eau à concentration unitaire sous pression standard à la température T

### 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. 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.

$$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s$$

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.

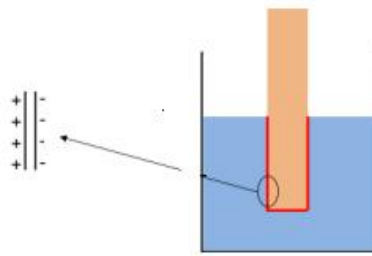


Figure 1: Interface métal-solution.

### 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 :  $\Phi_M - \Phi_S = 0$

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.



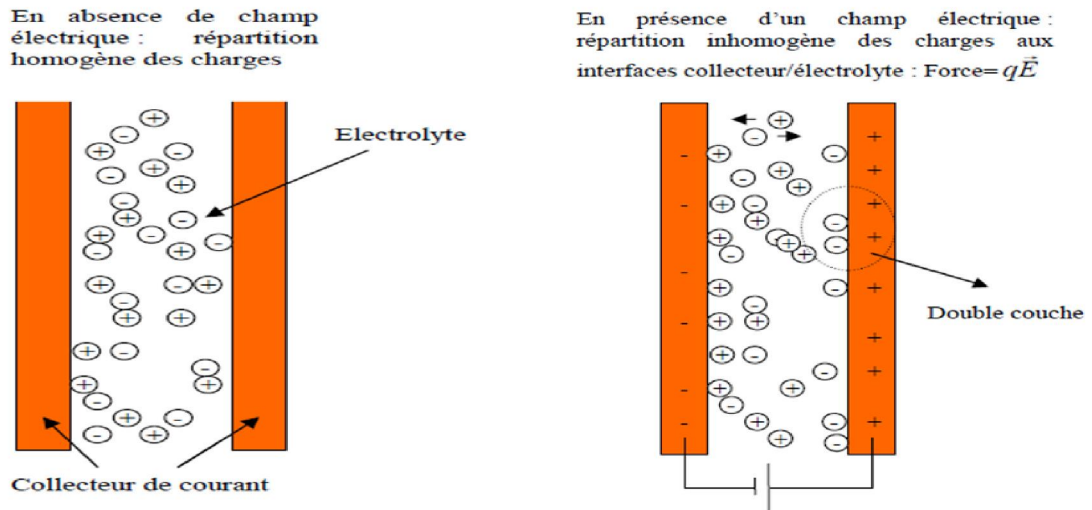


Figure 2 : Répartition des chargés en absence et présence d'un champ électrique.

### 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 ( $C_{dc}$ ).

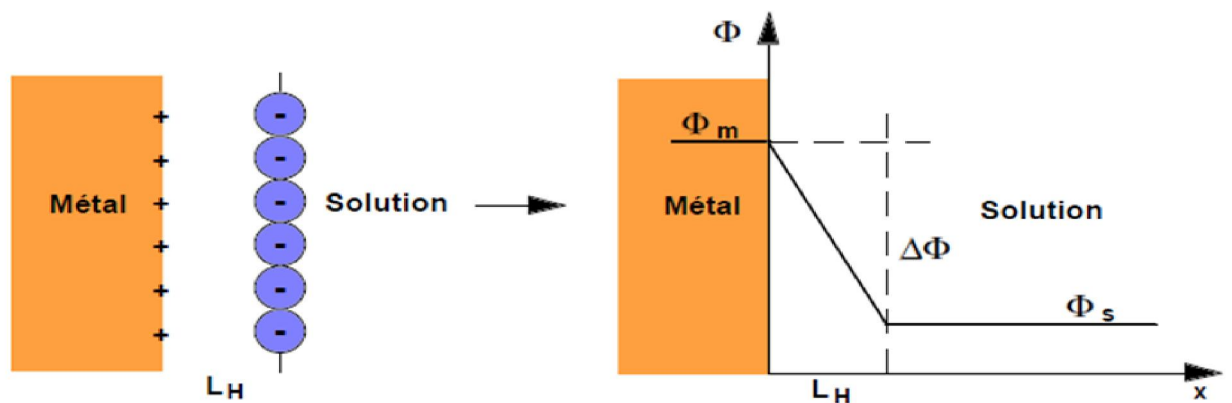


Figure 3 : modèle de Helmotz.

#### 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.

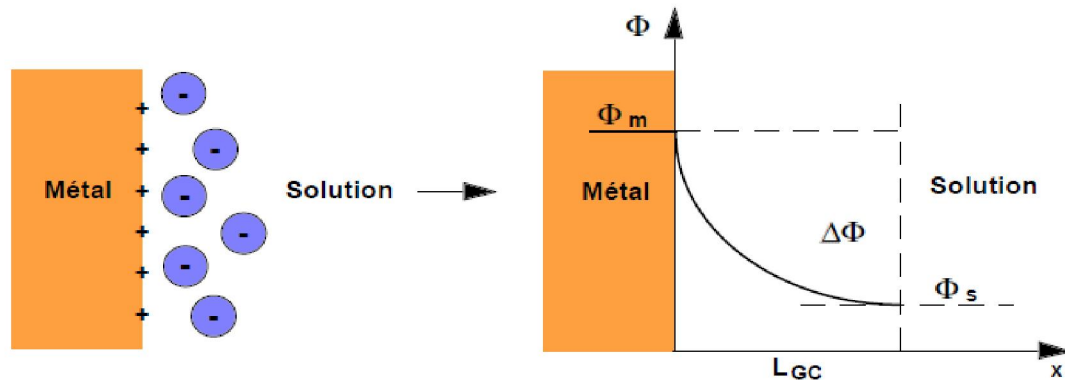


Figure 4 : modèle de Gouy-Chapman.

### 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 :  $\Delta\phi_{MS} = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{GC}$

La capacité de la double couche dans ce cas sera égale à :  $\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G.C}}$

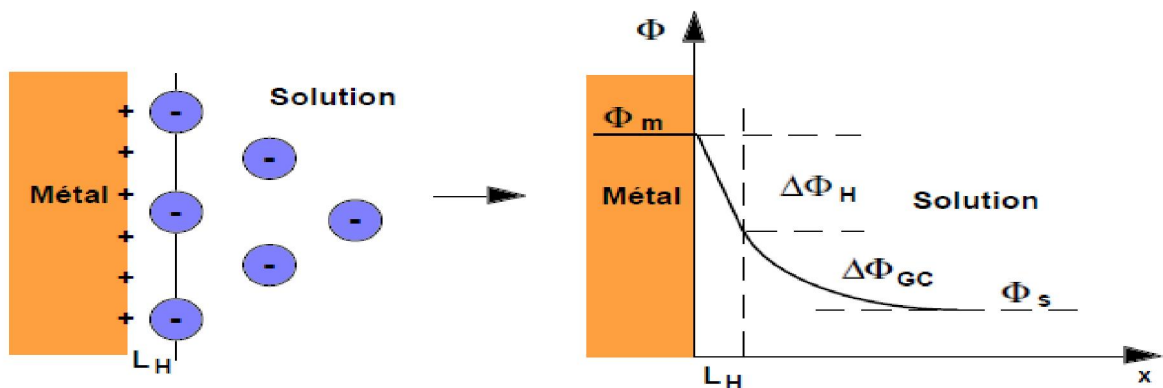


Figure 5 : modèle de Stern.

### 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 réversibles ( $E_{rev}$ ), il présente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution ( $\phi_M - \phi_S$ ).

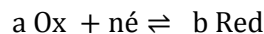
Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car en réalité, on ne mesure qu'une d.d.p. entre deux électrodes formant une pile électrochimique.

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

#### 3.6.1 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 :  $\Delta G_r < 0$

$$\text{Pour un équilibre chimique on a : } \Delta G_r = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln K = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}^b}{a_{Ox}^a}$$

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

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Pour un équilibre électrochimique on a : } \Delta G_r = -nFE \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta G_r^0 = -nFE^0 \dots\dots\dots(3)$$

La combinaison entre les équations (1), (2) et (3) donne :

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

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

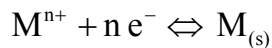
#### 3.6.2 Différents types d'électrodes

On appelle électrode tout métal plongé dans une solution. Chaque demi-pile, ou électrode, met en jeu un couple redox particulière. Selon la nature de ce couple redox, nous aurons affaire à différents types d'électrodes.

##### a/ Electrode de première espèce $M_{(s)} | M^{n+}$

Il s'agit d'un métal solide  $M_{(s)}$  plongeant dans une solution électrolyte contenant des cations  $M^{n+}$ , l'anion n'intervenant pas.

Le potentiel d'électrode d'une électrode de première espèce est donné directement par la formule de Nernst du couple  $M_{(s)} / M^{n+}$  :



$$E = E^{\circ}_{(M^{n+}/M)} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

$$E = E^{\circ}_{(M^{n+}/M)} + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]$$

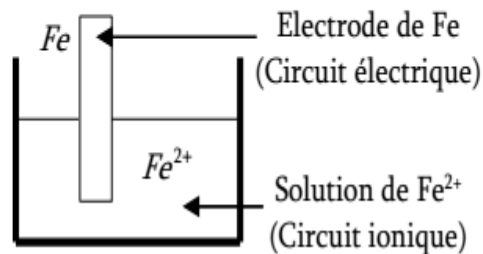
Ce potentiel est fonction de la concentration  $c$  de la solution. Nous noterons donc la demi-pile correspondante sous la forme :  $M_{(s)} | M^{n+}$

### Exemple 1 :

Une électrode de 1<sup>ère</sup> espèce  $Fe^{2+} / Fe$

#### Electrode de 1<sup>ère</sup> espèce de Fer

$$= \frac{1}{2} \text{ Pile } Fe^{2+} / Fe$$



**Exemple 2 :** les électrodes de la pile Daniell sont des électrodes de première espèce,  $Cu_{(s)} | Cu^{2+}$  et  $Zn_{(s)} | Zn^{2+}$ . Citons encore le cas d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent  $Ag_{(s)} | Ag^+$ .

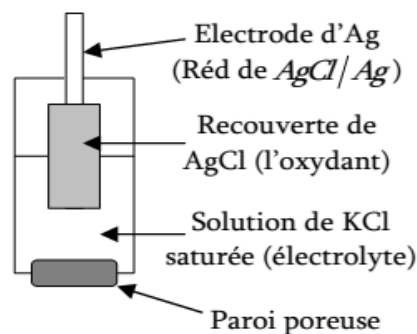
Notons enfin que deux électrodes d'un même couple, à des concentrations différentes, forment une pile que l'on appelle alors **pile de concentration**.

### b/ Electrode de seconde espèce

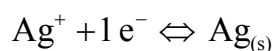
Il s'agit d'un métal mis en contact avec un sel solide du même métal par l'intermédiaire d'une solution électrolyte contenant un sel à anion commun.

**Exemple :** Une électrode en argent (Ag), en contact avec du chlorure d'argent (AgCl), plongeant dans une solution de chlorure de potassium (KCl).

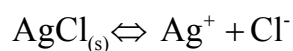
#### Electrode de 2<sup>nde</sup> espèce à l'Ag



Le couple rédox est  $Ag^+ / Ag$ , la concentration en ions  $Ag^+$  étant déterminée par la présence du précipité. Notant  $K_s$  le produit de solubilité de  $AgCl_{(s)}$ , nous avons alors :



$$E = E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)} + 0,06 \log [Ag^+]$$



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

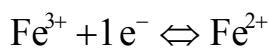
$$E = E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)} + 0,06 \log \left[ \frac{K_s}{[Cl^-]} \right] = E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)} + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [Cl^-]$$

Le potentiel d'une telle électrode ne dépend que de la température et de la concentration en anion  $Cl^-$ . Cette électrode, nommée par simplification électrode au chlorure d'argent, sera notée :  $Ag | AgCl(s) | Cl^-$

### c/ Electrode de troisième espèce

Un métal très peu réducteur, généralement le platine (Pt), plonge dans une solution contenant les deux composantes d'un couple redox. Le potentiel de la solution est alors fixé par le couple redox.

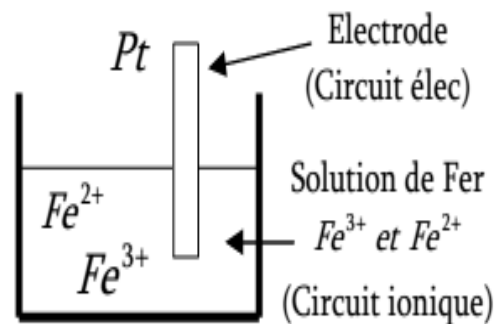
**Exemple :** une électrode constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant à la fois des ions  $Fe^{2+}$  et des ions  $Fe^{3+}$ .



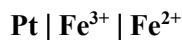
Le potentiel d'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 0,06 \log \left[ \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right]$$

### Electrode de 3<sup>ème</sup> espèce au Pt



Le potentiel d'électrode dépend, en plus de la température, de la nature chimique du métal et des concentrations en ions fer (II) et fer (III). Nous noterons donc cette électrode de la façon suivante :



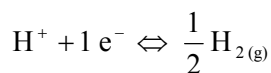
### d/Electrodes particulières :

#### 1. Electrode Normale (ou Standard) à Hydrogène : (ENH ou ESH)

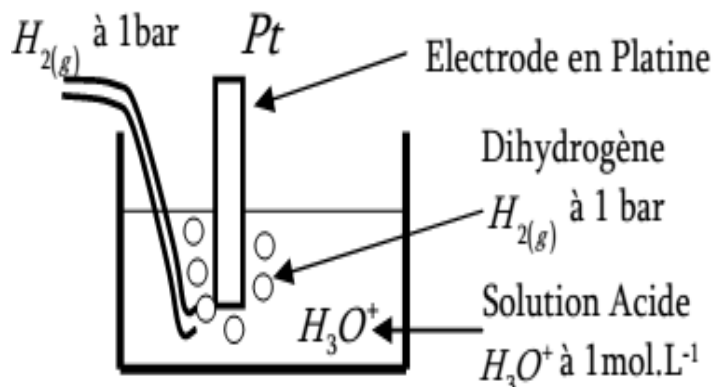
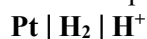
Une électrode à hydrogène est une électrode de platine faisant intervenir le couple redox  $H^+ / H_{2(g)}$ .

L'électrode est constituée d'un fil de platine platiné plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique.

La demi-réaction redox s'écrit :



Elle est représentée par diagramme :



Le potentiel de ce type d'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^{\circ}_{(H^+/H_2)} + 0,06 \log \left[ \frac{[H^+]}{P_{H_2}} \right]$$

Par convention internationale, nous considérons que le potentiel standard ( $E^0_{(H^+/H_2)}$ ), que l'on appelle *potentiel standard de l'électrode à hydrogène*, est nul à toute température ( $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$  et  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ ).

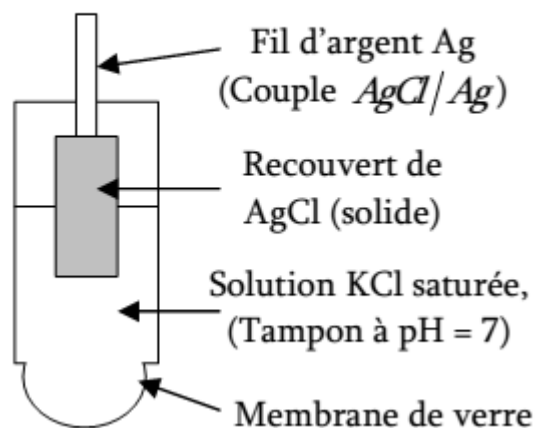
## 2. Electrode de verre : Mesure de pH

**Principe :** Une différence de concentration en ions hydronium ( $H_3O^+$ ) de part et d'autre d'une membrane de verre très fine (environ 0,1mm) génère un potentiel électrique, appelé potentiel de membrane. Ce potentiel est proportionnel au pH de la solution aqueuse dans laquelle l'électrode est plongée. On mesure la différence de potentiel en général avec une électrode de référence à l'argent ( $AgCl(s)/Ag(s)$ ).

**Remarque :** Les sondes de pH sont en général combinées :

- Electrode de Verre (Potentiel proportionnel au pH) ;
- Electrode de référence (Potentiel Fixe).
- Donne directement une tension proportionnelle au pH de la solution.

### Electrode de verre (pH)



## Potentiel redox d'un couple d'oxydo-réduction

### 3.6.2 Echelle de potentiel

On peut attribuer à chaque couple oxydant-réducteur un potentiel redox standard  $E^0$  (en volt). Le terme standard (symbolisé par le 0 en exposant) signifie que cette valeur de potentiel est uniquement valable lorsque l'on est dans des conditions où les concentrations des solutés sont égales à la concentration standard égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Par convention on attribue la valeur zéro au potentiel standard du couple ( $H^+/H_{2(g)}$ ), ceci à toute température.

Les valeurs de ce potentiel standard sont données à  $25^\circ\text{C}$  par des tables. Vous trouvez ci-dessous les potentiels standards des couples rédox les plus couramment utilisés :

Tableau 1 : quelques potentiels redox standard à 25 °C.

Oxydants les plus forts		E <sup>0</sup> (V)	Couple Oxydant / Réducteur	
	F <sub>2</sub>	2,87	F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> / F <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O
ion hypochlorite	ClO <sup>-</sup>	1,71	Cl <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup> / Cl <sup>-</sup>
ion permanganate	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,51	Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup>
ion dichromate	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	1,33	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup> / Cr <sup>3+</sup>
	O <sub>2</sub>	1,23	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O
	Br <sub>2</sub>	1,07	Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>
ion nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,96	NO	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / NO
	Hg <sup>2+</sup>	0,85	Hg	Hg <sup>2+</sup> / Hg
	Ag <sup>+</sup>	0,80	Ag	Ag <sup>+</sup> / Ag
	Fe <sup>3+</sup>	0,77	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>
	O <sub>2</sub>	0,68	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Cu <sup>+</sup>	0,52	Cu	Cu <sup>+</sup> / Cu
	Cu <sup>2+</sup>	0,34	Cu	Cu <sup>2+</sup> / Cu
ion sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,17	SO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / SO <sub>2</sub>
	Cu <sup>2+</sup>	0,16	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> / Cu <sup>+</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		0,00	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>
	Pb <sup>2+</sup>	- 0,13	Pb	Pb <sup>2+</sup> / Pb
	Sn <sup>2+</sup>	- 0,14	Sn	Sn <sup>2+</sup> / Sn
	Ni <sup>2+</sup>	- 0,23	Ni	Ni <sup>2+</sup> / Ni
	Fe <sup>2+</sup>	- 0,44	Fe	Fe <sup>2+</sup> / Fe
	Cr <sup>3+</sup>	- 0,74	Cr	Cr <sup>3+</sup> / Cr
	Zn <sup>2+</sup>	- 0,76	Zn	Zn <sup>2+</sup> / Zn
	H <sub>2</sub> O	- 0,83	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub>
	Al <sup>3+</sup>	- 1,67	Al	Al <sup>3+</sup> / Al
	Na <sup>+</sup>	- 2,71	Na	Na <sup>+</sup> / Na
	Ca <sup>2+</sup>	- 2,87	Ca	Ca <sup>2+</sup> / Ca
	Cs <sup>+</sup>	- 3,02	Cs	Cs <sup>+</sup> / Cs
			Réducteurs les plus forts	

Réducteurs les plus forts

### 3.7 Piles électrochimiques

#### 3.7.1 Définition

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

#### 3.7.2 Description générale d'une pile

Les piles présentent toutes :

- Deux électrodes constituées de matériaux conducteurs.
- Une ou plusieurs solutions électrolytiques (les ions nécessaires au fonctionnement peuvent être présents dans un gel. On ne présentera pas de pile à combustibles).
- Un pont salin ou une paroi poreuse.

Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou d'une simple feuille de papier). Les ions présents dans le pont salin (en général  $K^+$  et  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$ ) n'interviennent 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 le passage du courant dans la pile et d'autre part d'assurer la neutralité électrique des solutions.

#### 3.7.3 Fonctionnement de la pile

##### a/ Polarité de la pile

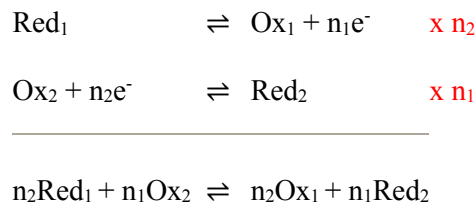
On appelle polarité, la nature positive ou négative de chaque électrode.

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

A la borne négative (-) il se produit l'oxydation du réducteur 1 :  $Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1e^-$

A la borne positive (+) il se produit la réduction de l'oxydant 2 :  $Ox_2 + n_2e^- \rightleftharpoons Red_2$

Le bilan électrochimique est alors :



**Exemple :** pile au cuivre et au zinc.

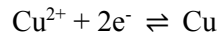
La borne négative est constituée par le zinc qui est donc un donneur d'électrons.



A la borne négative il se produit une oxydation (perte d'électrons) de Zn en  $Zn^{2+}$ .



La borne positive est constituée par le cuivre. Dans cette demi-pile  $\text{Cu}^{2+}$  reçoit les électrons cédés par le zinc.



A la borne positive il se produit une réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu.

Le bilan électrochimique de la pile est :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

### b/Force électromotrice E (f.e.m)

E est appelée force électromotrice (f.e.m) de la pile. Elle se mesure en volt. C'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas. Pour la mesurer il suffit de brancher un voltmètre aux bornes de la pile lorsqu'elle n'est pas reliée à un circuit. E est alors 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 :

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

### c/ Mouvement des porteurs de charges

Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont de deux sortes (voir la figure 7) :

- 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 conventionnel 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 tel que les solutions restent électriquement neutres. Dans la demi-pile qui s'enrichit en cations (électrode négative) le pont salin apporte d'anions et dans la demi-pile qui s'appauvrit en cations (électrode positive) le pont salin apporte des cations.

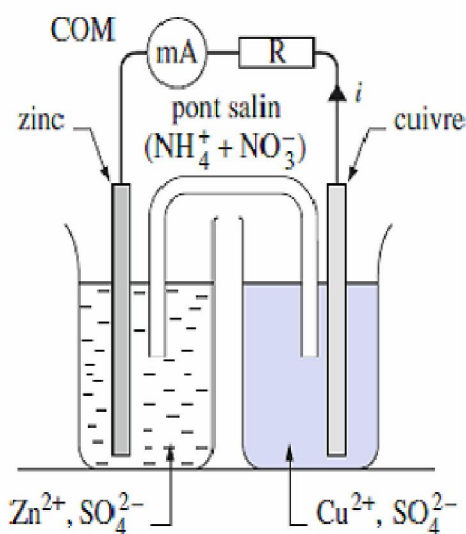


Figure 6 : Dispositif d'étude de la pile Daniell.

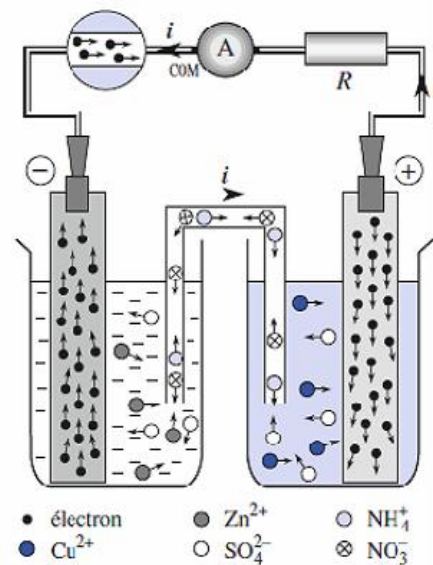


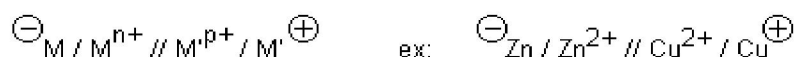
Figure 7 : Nature et circulation des différents porteurs de charges.

### 3.7.4 Représentation formelle d'une pile

Deux cas peuvent se présenter :

1. Cas où les couples mis en jeu sont tous les deux de la forme  $M^{n+} / M$  (où  $M$  est un métal qui joue le rôle d'électrode).

La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne négative à gauche et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin est représenté par une double barre.



2. Cas où les couples mis en jeu ne font pas apparaître de métal.

Les électrodes sont alors constituées d'un conducteur inerte (en général le platine Pt ou le carbone).



### 3.7.5 Différents types de piles électrochimiques :

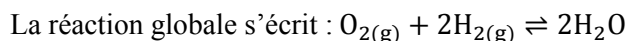
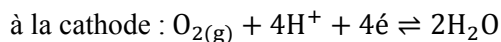
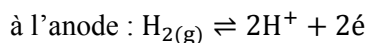
#### a/ La pile Daniell

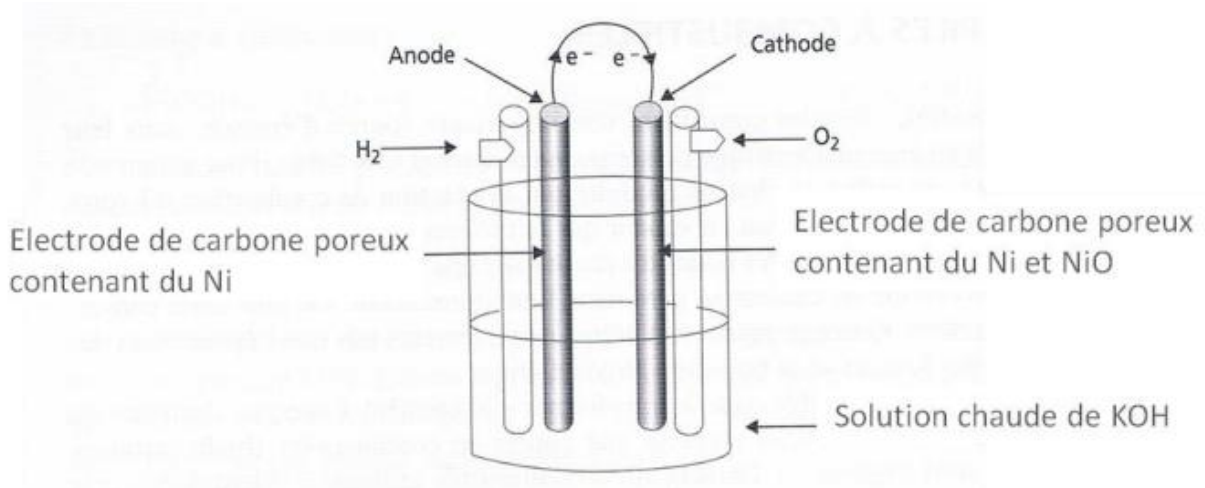
La pile Daniell est constituée de deux compartiments séparés (demi-piles) comportant chacun une électrode plongée dans une solution contenant des cations métalliques du même métal et reliés par une jonction électrochimique (pont ionique ou paroi poreuse perméable aux ions) (Voir la figure 6).

#### b/ pile à combustible

Une pile à combustible vise à transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique de façon continue par apport de combustible (hydrocarbures, méthanol, propane, dihydrogène, etc.).

Dans la pile à combustible utilisant le dihydrogène et le dioxygène, les réactions sont inverses de celles intervenant lors de l'électrolyse de l'eau.



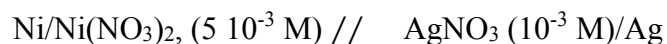


**Figure 8 :** Schéma d'une pile à combustible.

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

#### Exercice d'application 1 :

Soit la pile suivante :

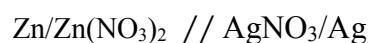


1. Ecrire la réaction globale lorsqu'elle débite.
2. Calculer la force électromotrice (f.e.m) de la pile.

On donne le coefficient d'activité des ions :  $f(\text{Ni}^{2+}) = 0,57$  et  $f(\text{Ag}^+) = 0,72$ . Les potentiels normaux aux électrodes sont :  $e^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ Volts/ENH}$  ;  $e^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ Volts/ENH}$ .

#### Exercice d'application 2 :

Soit la pile suivante :



1. Ecrire la réaction globale lorsqu'elle débite.
2. Calculer la force électromotrice de la pile si les deux solutions sont à 0,1 M sans rendre compte les coefficients d'activités.
3. Calculer les concentrations finales de  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  lorsque la pile est usée.

On donne :  $e^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ Volts/ENH}$  ;  $e^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ Volts/ENH}$