

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université d'Adrar
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Hydrocarbures et Energies Renouvelables



Cours

Électrochimie

Réalisé par

Dr Mohamed El Amine DAHOU

Destiné aux étudiants :

3^{ème} année Licence Génie des Procédés

Année universitaire : 2023 / 2024

PREFACE

L'électrochimie est devenue ces derniers jours de plus en plus importante dans l'étude de plusieurs domaines, que ce soit dans le domaine des énergies nouvelles avec les batteries, les piles à combustible et les autres cellules solaires, de la chimie "verte" avec l'électrocatalyse, des nano- et neurosciences avec les ultramicroélectrodes et la microscopie électrochimique ou encore de l'électronique moléculaire avec les jonctions molécule-métal. L'électrochimie est souvent présente et la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent la problématique électrochimique est un passage obligé vers le développement de ces domaines à fort impact technologique et sociétal.

Le présent polycopié constitue un support pédagogique destiné principalement aux étudiants de la 3^{ème} année Génie des Procédés, il peut-être même utilisé par les étudiants d'autres spécialités concernées par l'étude de ce module telles que le Master en Génie des Procédés, la 3^{ème} année Chimie et le Master chimie.

Le programme de cette polycopie est conforme à celui cité dans le canevas harmonisé de la spécialité génie des procédés, qui comporte cinq chapitres. Le premier chapitre présente des rappels sur les solutions électrolytiques. Ensuite, les propriétés et les grandeurs physiques des électrolytes sont abordées, suivies de la thermodynamique des réactions électrochimiques et de la cinétique des réactions électrochimiques, pour en arriver finalement aux méthodes et techniques électrochimiques. De plus, une série d'exercices est proposée avec la solution de certains à la fin de cette polycopie.

Pour une meilleure compréhension des cours, les étudiants doivent avoir des prérequis concernant les connaissances de base en chimie des solutions, en thermodynamique chimique et en notions de cinétique.

L'objectif principal de ce cours est d'acquérir les notions de base de l'électrochimie, de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques nécessaires à la compréhension des phénomènes électrochimique.

Voilà ci-dessous les différentes informations liées à ce module.

Matière : Electrochimie

Semestre : 5

Unité d'enseignement : UEF 3.1.2

Volume horaire semestriel : 45h00

Cours : 1h30 ; **TD :** 1h30

Crédits : 4 ; **Coefficient :** 2

Mode d'évaluation : **Contrôle continu :** 40% ; **Examen :** 60%.

Contenu de la matière

Chapitre 1 : Rappels sur les solutions électrolytiques

- 1- Conductivité ;
- 2- Mobilité des ions ;
- 3- Loi de dilution d'Oswald ;
- 4- Relation de Kohlrausch.

Chapitre 2 : Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

- 1- Théorie de Debye-Huckel : applications aux calculs des coefficients d'activité ;
- 2- Solvatation et hydratation des ions ;
- 3- Lois de Faraday (Ecart et rendements).

Chapitre 3 : Thermodynamique des réactions électrochimiques

- 1- Définition et rappels préliminaires ;
- 2- Notions de potentiel chimique ;
- 3- Tension d'électrode et potentiel d'équilibre ;
- 4- Notions de double couche électrochimique et modèle de Stern ;
- 5- Relation de Nernst et ses applications ;
- 6- Prévisions des réactions redox ;
- 7- Différents types d'électrodes ; Piles électrochimiques et notions de tension de jonction (loi d'Henderson).

Chapitre 4 : Cinétique des réactions électrochimiques

- 1- Définitions ;
- 2- Vitesse d'une réaction électrochimique ;
- 3- Montages électrochimiques ;
- 4- Loi de Butler-Vollmer ;

5- Approximation de Tafel.

Chapitre 5 : Méthodes et techniques électrochimiques

1- Voltampérométrie ;

2- Chronopotentiométrie.

NOMENCLATURE

E_a : énergie d'activation de la réaction

E : champ électrique/potentiel d'électrode ou potentiel redox

E° : potentiel standard

°C : degré Celsius.

j : représente la densité de courant.

I : force ionique.

h : Heure.

g : gramme.

g : granité.

K_s : constante de solubilité.

M : masse molaire.

m : masse.

pH : potentiel d'hydrogène.

Q : quantité d'électricité

R : constante des gaz parfaits

S : aire de l'électrode.

t : temps.

T : température

V : volume.

V_a : la vitesse de la réaction anodique.

V_c : la vitesse de la réaction cathodique.

Liste des figures

Figure I.1 : solutions conductrices du courant électrique.....	6
Figure I.2 : solutions non conductrices du courant électrique.....	7
Figure I.3 : exemple de différents types d'électrolyte.....	8
Figure I.4 : cellule conductimétrique.....	10
Figure I.5 : loi de Kohlrausch pour les électrolytes forts et faibles.....	16
Figure II.1 : Représentation de la répartition des ions dans le cas d'un électrolyte.....	18
Figure II.2 : solution idéale et réelle.....	19
Figure II.3 : solubilité du sel dans l'eau.....	24
Figure II.4 : Saturation de l'eau en sel.....	24
Figure III.1 : la molécule d'eau.....	32
Figure III.2 : électrode de pH en verre.....	34
Figure III.3 : interface métal-solution.....	35
Figure III.4 : la double couche électrochimique.....	36
Figure III.5 : le pouvoir oxydant et réducteur de quelques couples redox.....	39
Figure III.6 : électrode à gaz.....	40
Figure III.7 : électrodes de première espèce.....	41
Figure III.8 : schéma d'une électrode de deuxième espèce.....	42
Figure III.9 : électrodes de troisième espèce.....	43
Figure III.10 : schéma d'une électrode standard à hydrogène.....	44
Figure III.11 : électrode au calomel saturée (ECS).....	45
Figure III.12 : électrode au chlorure d'argent.....	46
Figure III.13 : exemple d'une cellule électrolytique.....	52
Figure III.14 : exemple d'une cellule galvanique.....	53
Figure III.15 : schéma d'une pile.....	57
Figure III.16 : la pile de Daniell.....	58
Figure III.17 : constitution d'un électrolyseur.....	60
Figure III.18 : fonctionnement d'un électrolyseur.....	61
Figure V.1 : profil d'énergie d'une réaction chimique.....	67
Figure V.2 : la réaction électrochimique.....	67
Figure V.3 : la réaction cathodique.....	69
Figure V.4 : la réaction anodique.....	70
Figure V.5 : montage à trois électrodes.....	73

Figure V.6 : contact métal-solution.....	74
Figure V.7 : courbe intensité/potentiel-courbe anodique.....	76
Figure V.8 : courbe intensité/potentiel-courbe cathodique... ..	77
Figure V.9 : système rapide.....	78
Figure V.10 : système lent.	79
Figure V.1 : place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques.....	86

Liste des tableaux

Tableau I.1 : les valeurs de la conductivité molaire ionique limite de quelques ions à une température de 25 °C.....	14
Tableau II.1 : solubilité de différents solutés dans l'eau à 20 °C.....	25
Tableau II.2 : variation de la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau.....	26
Tableau III.1 : les valeurs des potentiels standard de quelques couples redox à 25 °C (ESH).....	48

Sommaire

Nomenclature.....	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iv

Chapitre I : Rappels sur les solutions électrolytiques

1. Introduction.....	5
2.2. Généralités sur les solutions.....	5
2.1 Définitions d'une solution	5
2.2 Solution électrolytique	5
2.3 Solution non électrolytique	6
2.4 Les types d'électrolytes.....	7
2.4.1 Electrolytes forts	7
2.4.2 Electrolytes faibles	7
3. Coefficient de dissociation	8
4. La constante d'équilibre de dissociation.....	9
5. Conductimétrie.....	9
5.1 La résistance / conductance électrique.....	10
5.2 Conductivité / résistivité électrique.....	11
5.3 Conductivité molaire ionique (λ_i).....	12
5.4 La mobilité ionique	12
5.5 Conductivité molaire d'un électrolyte (Λ).....	13
5.6 Conductivité molaire ionique limite (λ°).....	13
5.7 Conductivité molaire équivalente limite d'un électrolyte (Λ°).....	14
6. Loi de dilution d'Ostwald.....	15
7. Loi de Kohlrausch.....	15

Chapitre II : Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

1. Théorie de Debye-Huckel.....	18
1.1 Activité chimique d'une espèce en solution.....	18
1.2 La force ionique d'une solution.....	20
1.3 Loi de Debye - Hückel.....	20
1.4 Activité des gaz.....	22

1.4.1 Cas des gaz réels.....	22
1.4.2 Cas du gaz parfait.....	21
1.4.3 Cas du mélange de gaz parfaits.....	22
1.5 L'activité moyenne a_{\pm} d'un électrolyte ($A\alpha B\beta$).....	23
2. Solubilité.....	23
2.1 Facteurs influençant la solubilité.....	25
2.1.1 La température.....	25
2.1 Facteurs influençant la solubilité.....	25
2.1.2 La pression.....	26
2.1.3 Le potentiel hydrogène (pH)	26
2.1.4 La nature du soluté et du solvant sur la solubilité	26
2.2 Produit de solubilité K_s	26
3. Lois de Faraday.....	27
3.1 1ère loi de Faraday.....	27
3.2 2ème loi de Faraday.....	27
3.3 Rendement faradique.....	27

Chapitre III : Thermodynamique des réactions électrochimiques

1. Introduction.....	29
2. Les réactions d'oxydoréduction	29
2.1 Les demi-réactions redox.....	29
2.1.1 La demi-réaction d'oxydation.....	29
2.1.2 La demi-réaction de réduction.....	30
2.1.3 Ecrire et équilibrer les demi-équations.....	30
2.2 L'équation globale de l'oxydoréduction.....	30
2.3 Couple oxydant / réducteur ou couple redox.....	31
2.3.1 Définition.....	31
3. Le nombre d'oxydation (n.o).....	31
3.1 Détermination du nombre d'oxydation.....	32
3.2 Utilisation des nombres d'oxydation.....	33
3.2.1 Reconnaître les réactions d'oxydoréduction.....	33
3.2.2 Désignation l'oxydant et le réducteur d'une réaction redox.....	33
3.2.3 Désignation l'oxydant et le réducteur d'un couple redox.....	33
4. Potentiel chimique.....	33

5. Electrode	34
5.1 Tension d'électrode.....	34
5.2 Notion de la double couche électrochimique.....	35
5.2.1 Zone compacte.....	35
5.2.2 Zone de diffuse.....	36
5.2.3 Le sein de la solution.....	36
5.3 Potentiel d'équilibre d'une électrode	36
5.4 Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre : loi de Nernst	37
6. Prévion du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction.....	38
7. Les types d'électrodes	40
7.1 Electrodes à gaz.....	40
7.2 Les électrodes de première espèce (métalliques).....	41
7.3 Les électrodes de deuxième espèce (anioniques).....	41
7.4 Les électrodes de troisième espèce (redox).....	42
7.5 Les électrodes de référence.....	43
7.5.1 Electrode normale ou standard à hydrogène (ENH ou ESH)	43
7.5.2 Electrode au calomel saturée (ECS).	44
7.5.3 Électrode au chlorure d'argent.....	45
8. Potentiel standard d'un couple redox.....	46
8.1 Potentiel standard apparent.....	49
9. Constante d'équilibre et potentiel redox : Prévisions des réactions redox.....	51
10.1.1 Cellule électrolytique.....	51
10.1.2 Cellule galvanique (cellule voltaïque).....	52
11. Les piles	53
11.1 Constitution d'une pile.....	54
11.1.1 Deux compartiments.....	54
11.1.2 Deux électrodes.....	54
11.1.3 Un pont salin.....	54
11.2 Réactions aux électrodes.....	54
11.3 Les polarités d'une pile	55
11.3 Force électromotrice d'une pile.....	55
11.4 Capacité électrique d'une pile.....	56
11.5 Représentation symbolique d'une pile.....	56
11.6 Schéma d'une pile.....	57

11.7 La pile Daniell.....	57
11.7.1 Fonctionnement de la pile Daniell.....	58
11.7.2 Représentation symbolique de la pile Daniell.....	59
11.7.3 Force électromotrice de la pile Daniell.....	59
12. Electrolyse	59
12.1 Electrolyseur	60
12.2 Constitution et fonctionnement.....	60
12.3 Réactions aux électrodes et polarité.....	61
12.4 Intensité I du courant traversant l'électrolyseur.....	62

Chapitre IV : Cinétique des réactions électrochimiques

1. Introduction.....	64
2. Notions générales de cinétique chimique.....	64
2.1 Définition d'un facteur cinétique.....	64
2.2 La vitesse d'une réaction chimique.....	64
2.3 Vitesse d'une réaction et énergie d'activation : loi d'Arrhenius.....	66
3. Vitesse d'une réaction électrochimique.....	67
3.1 Facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique	71
3.2 Polarisation d'une électrode et surtension.....	71
4. Courbe de polarisation (courbes intensité-potentiel).....	72
4.2 Systèmes rapides et systèmes lents.....	77
4.3 Loi de Butler-Volmer.....	79
4.4 Approximation de Tafel.....	81

Chapitre V : Méthodes et techniques électrochimiques

1. Introduction	83
2. Voltampérométrie.....	83
2.1 Définition.....	83
2.2 Principe.....	83
2.3 Modalités expérimentales.....	87
3. Chronopotentiométrie.....	87
Série d'Exercices.....	90
Référence bibliographiques	

1- Définition de l'électrochimie

L'électrochimie est une discipline scientifique dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique.

Electrochimie = électricité + système chimique

L'électrochimie comprend toutes technologies et techniques issues de ses travaux scientifiques Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs), etc.

On classe généralement les applications industrielles de l'électrochimie en cinq grandes catégories :

- 1- **L'électrosynthèse** : est une méthode de synthèse de substances chimiques selon des procédés électrolytiques (electrolyse) : aluminium, chlore, soude, lithium, sodium, magnésium, hydrogène...etc.
- 2- **Les traitements de surface et la corrosion** : électrodéposition de métaux (nickel, zinc), anodisation de l'aluminium, l'électrochimie permet d'expliquer et d'étudier les phénomènes de corrosion.
- 3- **Le stockage et la conversion de l'énergie** : piles et accumulateurs ;
- 4- **Les méthodes d'analyse et de mesure** : Du fait de leur faible coût, on utilise de plus en plus de capteurs électrochimiques. Le plus simple d'entre eux est l'électrode à pH, conductimétrie, polarographie, méthodes potentiométriques Le plus simple d'entre eux est l'électrode à pH. ;
- 5- **L'environnement et la biologie** : électrodialyse (est une technique qui assure une extraction des ions suffisamment ionisés d'une solution), etc

L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique, (thermodynamique, cinétique, phénomènes de transport, électricité, hydrodynamique...etc.). Le but de ce

chapitre est d'introduire quelques-unes des notions de base nécessaires à l'étude des réactions électrochimiques il s'agit principalement des notions d'oxydant, de réducteur, d'électrode, de cellule, de potentiel électrochimique.

2- Histoire de l'électrochimie

La naissance de l'électrochimie remonte historiquement à 1786, lorsque Luigi Galvani à Bologne démontra qu'un muscle de grenouille se contracte au contact de deux métaux différents reliés par un conducteur électrique. Galvani eut le génie d'interpréter ce phénomène grâce aux connaissances de l'électrostatique de l'époque. Cependant, ne pouvant interpréter les phénomènes biologiques liés à sa découverte, il développa le concept stérile d'« électricité animale ». En 1800,

Alessandro Volta reprit l'expérience de Galvani, en utilisant cette fois sa langue comme détecteur. En effet, à l'époque, les chimistes avaient l'habitude de goûter leurs produits ! Volta comprit que l'association de deux métaux différents et d'une solution aqueuse génère de l'électricité. C'est ainsi que naquit le premier générateur électrochimique.

Le tableau ci-dessous regroupe les principales dates, ainsi que les principaux inventeurs de l'histoire de l'électrochimie.

Tableau 1 : les principaux inventeurs de l'histoire de l'électrochimie.

Année	INVENTEUR	Découverte
1786	GALVANI	Électricité « animale »
1800	VOLTA	Pile et électrolyse de l'eau
1807	DAVY	Sodium
1812	BERZELIUS	Théorie électrochimique des réactions chimiques
1834	FARADAY	Lois de l'électrolyse
1836	DANIELL	Pile impolarisable
1859	PLANTE	L'accumulateur au plomb
1866	LECLANCHÉ	Pile saline Zn-MnO ₂

1886	MOISSAN	Élaboration du fluor
1886	HALL HEROULT	Élaboration de l'aluminium
1888	NERNST	Loi des équilibres électrochimiques
1920	HEYROWSKY	Polarographie
1924	BUTLER VOLMER	Lois de la cinétique électrochimique

Chapitre I

Rappels sur les solutions électrolytiques

1. Introduction

Au niveau macroscopique et microscopique, la solution aqueuse est définie comme un mélange homogène de deux matières ou plus ; elle est constituée d'une ou de plusieurs substances (corps) appelées solutés, dissoutes, ou dissoutes et dissociées dans un liquide appelé solvant.

A cet égard, on note que toutes les propriétés et les caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses sont dépendantes de la nature de ces substances, de leurs états moléculaires ou ioniques et évidemment de leurs proportions.

2. Généralités sur les solutions

2.1 Définitions d'une solution

Une solution est un mélange contenant un ou plusieurs solutés dissous dans un solvant.

Le soluté est le composé le moins abondant d'une solution. Il peut être un solide, liquide ou gaz.

Le solvant est le composé (liquide) le plus abondant d'une solution. Une solution liquide dans laquelle le solvant est l'eau est appelée solution aqueuse.

2.2 Solution électrolytique

Une solution électrolytique appelée encore une solution ionique est une solution qui conduit le courant électrique. Cette solution contient des ions chargés (anions et cations) résultant de la dissociation partielle ou totale des solutés dans le solvant. Le soluté dans ce cas est appelé électrolyte. C'est la présence de ces espèces chargées qui assurent le transport du courant dans la solution.

Le courant électrique dans la solution est dû au déplacement des cations dans un sens et au déplacement des anions dans le sens contraire. C'est un déplacement de charges et non un déplacement d'électrons seuls.

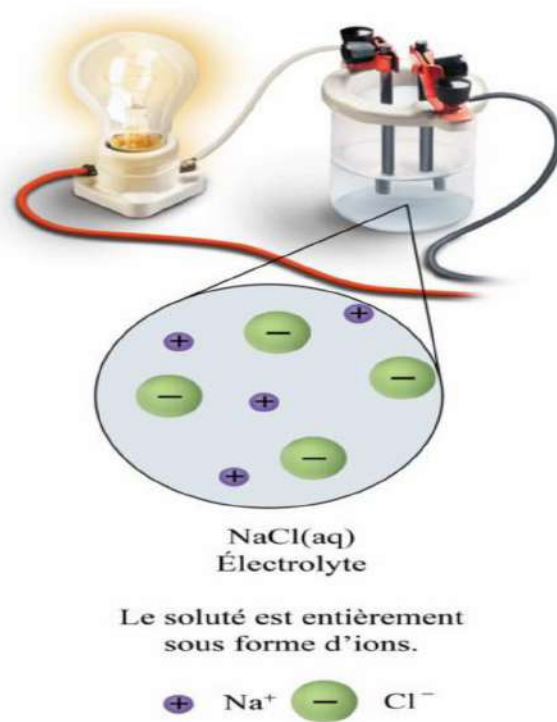


Figure I.1 : solutions conductrices du courant électrique.

2.3 Solution non électrolytique

À l'inverse, une solution non électrolytique ne conduit pas l'électricité car le soluté reste sous la forme de molécule neutre et ne se dissocie pas.



Figure I.2 : solutions non conductrices du courant électrique.

2.4 Les types d'électrolytes

Il existe deux types d'électrolytes fort et faible.

2.4.1 Electrolytes forts

Un électrolyte fort est une substance qui se dissocie complètement dans l'eau donnant des ions de bonnes conductivités électriques.



$$[AB]_f = 0$$

2.4.2 Electrolytes faibles

Un électrolyte faible est une substance qui se dissocie partiellement dans l'eau donnant des ions de faibles conductivités électriques.



$$[AB]_f \neq 0$$

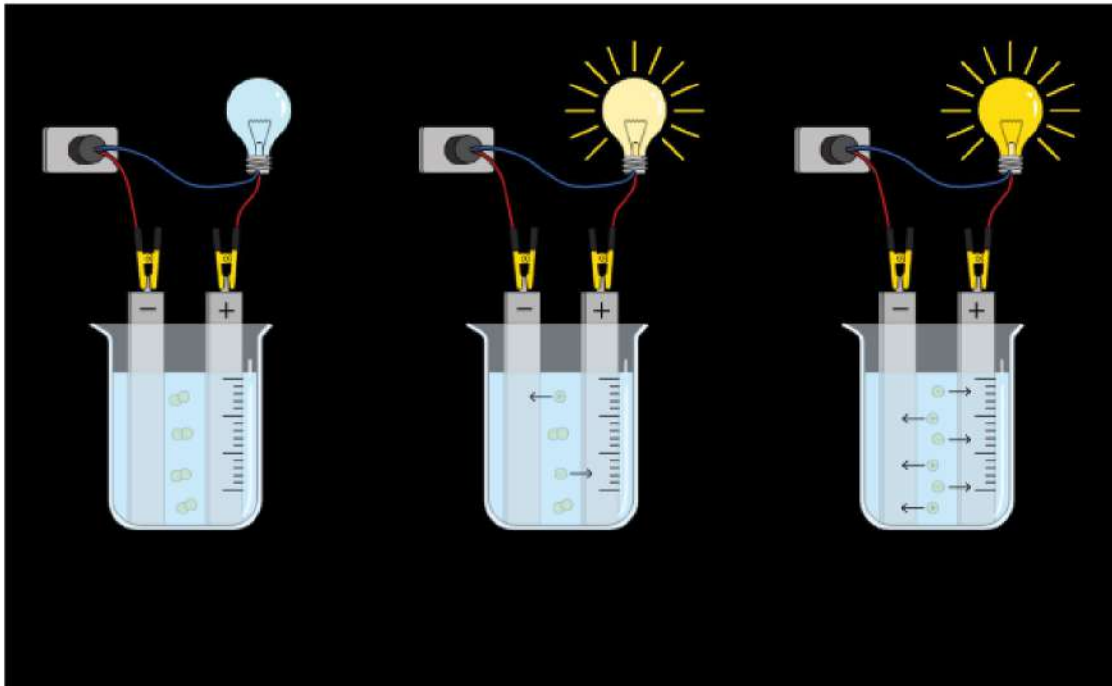
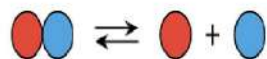


Figure I.3 : exemple de différents types d'électrolyte.

3. Coefficient de dissociation

En général, la dissociation d'une substance implique la séparation de la substance en composants individuels. On peut regarder le degré de dissociation de la même manière que le rendement en pourcentage.

Imaginez une réaction réversible où une substance se dissocie en deux parties.



Le degré de dissociation, appelé encore le coefficient de dissociation, est défini comme la proportion de la substance qui est dissociée, et il est généralement exprimé sous forme décimale. Le degré de dissociation est souvent donné par le symbole α (alpha) calculé selon la relation suivante :

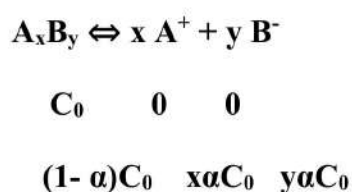
$$\alpha = \frac{\text{quantité de substance dissociée}}{\text{quantité totale de substance (dissociée et non dissociée)}}$$

Le degré de dissociation est toujours compris entre 0 et 1.

- ❖ Si $\alpha = 1$: électrolyte fort ;
- ❖ Si $0 < \alpha < 1$: électrolyte faible.

4. La constante d'équilibre de dissociation

La constante de dissociation est la constante de réaction associée à la dissociation d'un composé chimique. Soit la dissociation de l'électrolyte AB suivante :



La constante d'équilibre est donnée par :

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

5. Conductimétrie

Le terme de conductimétrie désigne une méthode de mesure des propriétés conductrices d'une solution. Cela permet de déterminer la concentration des ions contenus dans la solution étudiée. La conductimétrie peut ainsi servir dans les opérations de dosage ou de détermination de la cinétique d'une réaction.

Les mesures de conductivité se font avec un dispositif appelé cellule de conductimétrie constitué de deux électrodes planes, parallèles, identiques en forme, nature et surface, plongeant dans une solution électrolytique (on utilise généralement une solution de chlorure de potassium (KCl)). Les deux électrodes sont séparées par une distance L et reliées à une source de courant alternatif.

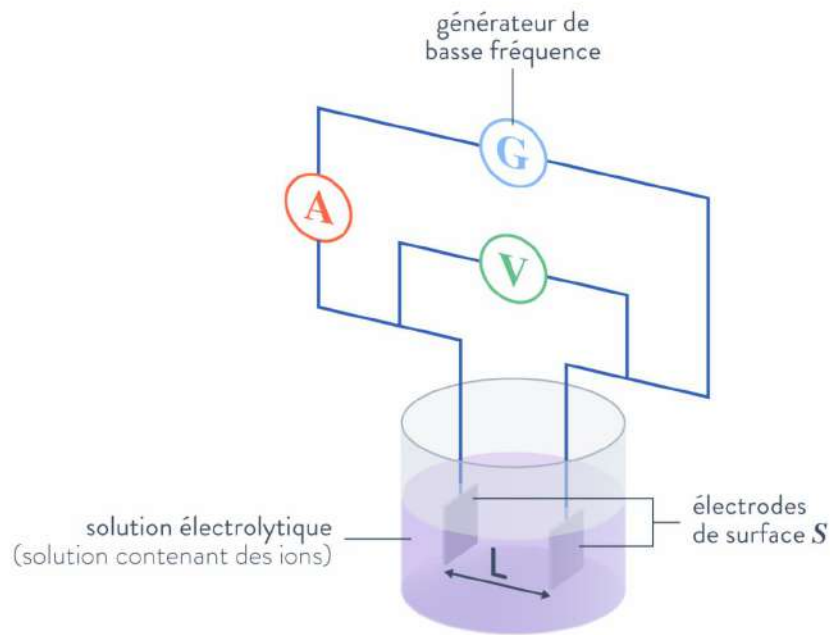


Figure I.4 : cellule conductimétrique.

Le conductimètre s'appuie sur la loi d'Ohm :

$$U = R \times I$$

U : représente la tension donnée en (V) ;

I : l'intensité exprimée en (A) ;

R : la résistance exprimée en (Ω).

La tension est peut-être donnée par la relation suivante :

$$U = E \times L$$

E : champ électrique ($v.m^{-1}$) ;

L : la distance entre les deux plaques en (m).

5.1 La résistance / conductance électrique

La résistance est l'aptitude d'un matériau conducteur à ralentir le passage du courant électrique. Elle dépend de sa forme géométrique. Elle est proportionnelle à L et inversement proportionnelle à S, donnée par la relation suivante :

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

R : résistance en (Ω) ;

L : la distance entre les deux plaques en (m) ;

S : la surface des électrodes en (m^2) ;

ρ : résistivité en ($\Omega.m$).

Le facteur L/S est désigné par K, appelé constante de cellule exprimé en m^{-1} .

L'inverse de la résistance donne la conductance G.

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

G : conductance en Siemens ($S = \Omega^{-1}$) ;

Plus G est élevée, plus la solution électrolytique conduit le courant électrique.

5.2 Conductivité / résistivité électrique

La conductivité électrique, notée σ , 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. Cette notion est inversement proportionnelle à celle de résistivité électrique.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{K}{R} = K.G$$

σ : conductivité en ($S.m^{-1}$).

La conductivité σ est en fonction de :

- ❖ Concentration : la conductivité d'une solution électrolytique augmente si la concentration des espèces chimiques présentes dans cette solution augmente ;
- ❖ Type de la solution (nature d'électrolyte) ;
- ❖ Température : la conductivité d'une solution électrolytique augmente avec la température de 2% environ par degré Celsius.

5.3 Conductivité molaire ionique (λ_i)

La conductivité molaire ionique λ_i d'un ion est un facteur caractérisant la migration de l'ion sous l'effet d'un champ électrique unitaire.

5.4 La mobilité ionique

On entend par la mobilité ionique μ_i la capacité de l'ion de se mettre en mouvement lorsque l'on applique un champ électrique.

La mobilité ionique est en fonction de :

- ❖ La taille : la mobilité est inversement proportionnelle au rayon de l'ion ;
- ❖ La concentration de l'ion : à dilution infinie, la mobilité tend vers une valeur limite ;
- ❖ La viscosité solvant : la mobilité est inversement proportionnelle à du solvant ;
- ❖ De la température : la mobilité est proportionnelle à la température de la solution.

On distingue les mobilités ioniques des anions et des cations, notés μ^+ pour les cations et μ^- pour les anions données comme suit :

$$\mu_+ = \frac{V_+}{E}$$

$$\mu_- = \frac{V_-}{E}$$

5.5 Conductivité molaire d'un électrolyte (Λ)

Notons l'existence d'une conductivité molaire (Λ) définie pour un électrolyte de concentration c : la conductivité molaire électrolytique est donnée par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C}$$

σ : conductivité de l'électrolyte à la concentration C en $S.m^{-1}$;

C : concentration est en mol/m^3 ;

Λ est en $S.m^2.mol^{-1}$.

5.6 Conductivité molaire ionique limite (λ°)

La conductivité molaire ionique possède pour un ion donné, sa valeur maximale, appelée conductivité molaire ionique à dilution infinie et symbolisée λ_i° par :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \lambda_i = \lambda_i^\circ$$

Quand la solution n'est plus une solution diluée, mais une solution réelle, la conductivité molaire des ions diminue $\lambda < \lambda^\circ$.

Le tableau suivant montre les valeurs de la conductivité molaire ionique limite de quelques ions à une température de 25 °C.

Tableau I.1 : les valeurs de la conductivité molaire ionique limite de quelques ions à une température de 25 °C.

Ion	H ₃ O ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Na ⁺	Li ⁺
λ_i° (S.m².mol⁻¹)	34,98	7,78	7,73	7,35	7,34	6,19	5,01	3,87
Ion	OH ⁻	Br ⁻	I ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	MnO ₄ ⁻	F ⁻	CH ₃ COO ⁻
λ_i° (S.m².mol⁻¹)	19,86	7,81	7,68	7,63	7,142	6,10	5,54	4,09

5.7 Conductivité molaire équivalente limite d'un électrolyte (Λ°)

C'est la conductivité de la solution à dilution infinie, elle est donnée par :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^\circ$$

Remarques

- 1- Λ s'utilise dans le cas d'un électrolyte (anion + cation) et λ s'utilise dans le cas d'un ion pris individuellement.
- 2- Dans le cas d'un électrolyte faible, la concentration de chaque ion $\alpha_i C$, le coefficient de dissociation est donné par :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}}$$

5.8 Nombre de transport (indice de transfert)

Le nombre de transport t_i d'un ion est défini comme étant la fraction de courant total transportée par cet ion, il est donné par la relation suivante :

$$t_i = \frac{I_i}{I_T} = \frac{Q_i}{Q_T}$$

C_i : la concentration de l'ion i en mol/l ;

Z_i : la charge de l'espèce i ;

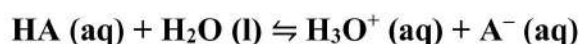
μ_i : la mobilité de l'espèce i en $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$.

Avec :

$$\sum_i t_i = 1$$

6. Loi de dilution d'Ostwald

Par définition, les acides faibles ne se dissolvent pas totalement sous forme d'ions H_3O^+ et A^- :



Similairement, les bases faibles de type ne se convertissent pas totalement en ions BH^+ et OH^-



Ce ne sont pas des électrolytes forts, mais des électrolytes faibles.

Ils obéissent à la loi de dilution d'Ostwald qui stipule que l'équilibre de dissociation d'un électrolyte faible en ions se déplace vers la droite par dilution. À

très grande dilution, l'équilibre est totalement déplacé vers la droite, il devient une réaction quantitative dans le sens 1 (sens direct). L'électrolyte faible se comporte alors comme un électrolyte fort.

Cette loi, très importante, se généralise à tout acide ou toute base faible ; à grande dilution, tout acide se comporte comme un acide fort.

7. Loi de Kohlrausch

En 1900, Kohlrausch montre que la courbe expérimentale $\Lambda = f(\sqrt{C})$ présente une partie linéaire pour certains électrolytes : les électrolytes forts (exemple KCl). C'est cette base expérimentale qui permet de définir et de distinguer un électrolyte fort d'un électrolyte faible. Les deux types d'électrolytes ont un comportement expérimental très différent : on ne peut accéder à Λ° que dans le cas d'un électrolyte fort.

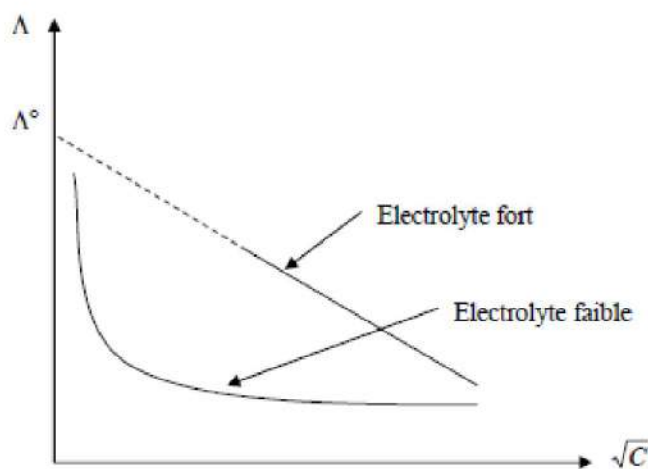


Figure I.5 : loi de Kohlrausch pour les électrolytes forts et faibles.

Plus tard Debye et Hückel mettent en équation la constatation expérimentale de Kohlrausch pour les électrolytes forts :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{C}$$

A : est une constante dépend de l'électrolyte.

La dernière équation montre que la conductivité d'un électrolyte diminue quand sa concentration augmente. On peut comprendre cet effet en considérant que le déplacement d'un ion de l'électrolyte sous l'action d'un champ électrique est freiné par l'atmosphère ionique environnante.

Chapitre II

Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

1. Théorie de Debye-Huckel

La théorie de Debye-Hückel est un modèle destiné à expliquer l'écart à l'idéalité en solution, à travers le calcul des coefficients d'activité dans l'échelle des concentrations. Proposé par Peter Debye et Erich Hückel en 1923, cette théorie est basée sur le modèle de l'atmosphère ionique. L'écart à l'idéalité γ est vu comme la conséquence de l'interaction électrostatique entre les sphères de solvation ioniques.

La théorie de Debye-Hückel est fondée sur ce que Peter Debye appelle l'atmosphère ionique. Autour d'un ion donné, on trouve un excès d'ions de charge opposée. Ainsi, pour respecter l'équilibre des charges, la charge globale du nuage ionique est l'opposée de celle de l'ion central.

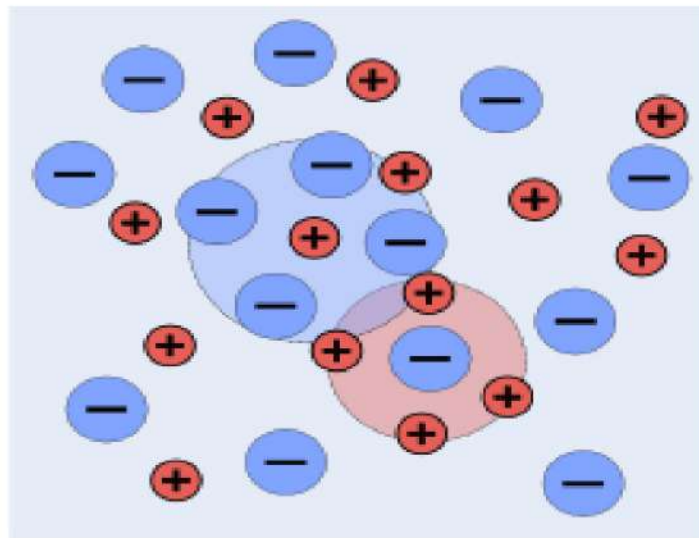


Figure II.1 : représentation de la répartition des ions dans le cas d'un électrolyte.

Hypothèses

Il faut de plus considérer 5 hypothèses pour que l'énoncé soit correct :

1. Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles indéformables.

2. On ne considère que des électrolytes forts, quelle que soit la concentration.
3. Les seules forces d'interactions considérées sont de nature électrostatique, les interactions de Van der Waals sont négligées.
4. Le solvant est considéré comme un fluide de constante diélectrique uniforme et égale à celle du solvant pur.
5. L'énergie d'agitation thermique est grande devant celle issue des interactions électrostatiques.

1.1 Activité chimique d'une espèce en solution

Lorsqu'on dissout un soluté dans un solvant, un sel dans l'eau par exemple, en très faible quantité, la distance entre les espèces est très grande, les espèces dans ce cas n'interagissent pratiquement pas et peuvent se déplacer indépendamment les unes des autres, ce qui signifie que concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique, la solution dans ce cas est dite idéale.

Au contraire, dans une solution réelle, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Donc l'activité d'une espèce dépend de sa concentration.

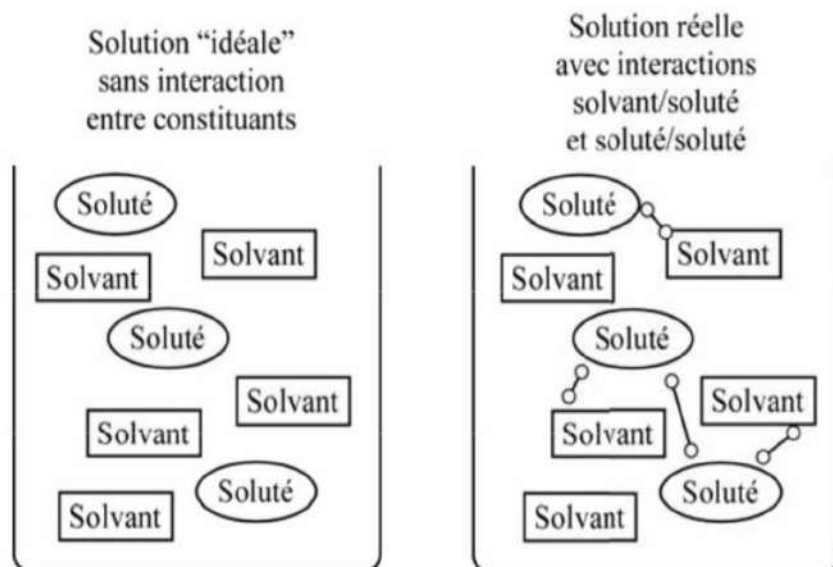


Figure II.2 : solution idéale et réelle.

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

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$$

a_i : l'activité chimique sans dimension.

γ_i : coefficient d'activité compris entre $0 < \gamma_i \leq 1$;

C_i : concentration de l'espèce i dans le mélange exprimée en mol/L ;

C° : concentration de référence.

Remarques

- ❖ Dans le cas de phases condensées pures, solides ou liquides, l'activité a_i est égale à 1 par convention.
- ❖ Pour les solutions idéales : $a_i = C_i$ ($\gamma_i = 1$) ;
- ❖ Pour les solutions réelles : $a_i \leq C_i$; $\gamma_i \leq 1$.
- ❖ En solution infiniment diluée, concentration et activité deviennent identiques.

Dans le but de simplifier les calculs, il est couramment admis que pour une solution diluée (une concentration inférieure ou égale à 10^{-3} mol/l), il est possible d'assimiler activité et concentration pour le soluté i : $a_i = C_i$.

1.2 La force ionique d'une solution

Cette force est donnée par la relation suivante :

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

I : force ionique en mol/L ;

z_i : charge de l'ion i ;

C_i : concentration de l'ion i en mol/l.

1.3 Loi de Debye - Hückel

Debye et Hückel ont tiré une expression mathématique valable seulement pour les solutions diluées, reliant le coefficient d'activité avec la force ionique I, cette relation est donnée par :

$$\log(\gamma_i) = \frac{-A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}}$$

A et B : sont des constantes qui ne dépendent que de la constante diélectrique du solvant.

d : distance minimale d'approche du cation et de l'anion.

$$A = \frac{e^2 B}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r K_B T (\ln 10)}$$

e : charge élémentaire de l'électron ;

ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide ;

ϵ_r : la permittivité diélectrique relative du milieu par rapport au vide ;

K_B : constante de Boltzmann ;

T : température.

$$B = \sqrt{\frac{2e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T}}$$

Dans l'eau, A et B valent respectivement 0.51 ($\text{mol}^{1/2}/\text{L}^{-1/2}$) et 3.29 ($\text{mol}^{1/2}/\text{L}^{-1/2}\text{nm}^{-1}$) à 25 °C.

Remarque

❖ Dans le cas où $I > 0,1 \text{ mol/l}$, les deux lois précédentes deviennent inopérantes.

1.4 Activité des gaz

1.4.1 Cas des gaz réels

Comme pour les solutions, nous pouvons définir l'activité d'un composé gazeux de la façon suivante :

$$a = \gamma_f \frac{P}{P^\circ} = \frac{f}{P^\circ} \text{ avec } f = \gamma_f \cdot P$$

P : pression du gaz (exprimée dans la même unité que P°)

γ_f : coefficient de fugacité (sans dimension)

P° : pression de référence qui vaut 1 bar = 101325 Pa

f : fugacité (grandeur assimilée à une pression)

1.4.2 Cas du gaz parfait

Dans le cas où le gaz est supposé parfait (interactions entre molécules négligeables, ce qui peut être réalisé à très faible pression), alors le coefficient de fugacité qui reflète l'écart à l'idéalité devient égal à 1.

$$\gamma_f = 1 \Rightarrow a = \frac{P}{P^\circ}$$

1.4.3 Cas du mélange de gaz parfaits

On définit alors l'activité de chaque composé gazeux à partir de sa pression partielle :

$$a_i = \frac{P}{P^\circ} = \frac{X_i P_t}{P^\circ} \text{ avec : } X_i = \frac{n_i}{n_t}$$

1.5 L'activité moyenne a_{\pm} d'un électrolyte ($A_{\alpha}B_{\beta}$)

Dans une solution liquide le coefficient d'activité d'un ion donné (ex : Ca^{2+} ...) n'est pas mesurable car il est expérimentalement impossible de mesurer indépendamment le potentiel électrochimique d'un ion en solution.

C'est pourquoi on introduit la notion de coefficient d'activité moyen. Le coefficient d'activité moyen d'une solution est noté a_{\pm} . Pour un électrolyte de type $(A_{\alpha}B_{\beta})$, il est égal à :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C_{\pm}$$

γ_{\pm} : est le coefficient d'activité moyen donné par l'un des deux relations suivantes :

C_{\pm} : Concentration moyenne présent en solution, donnée par la relation suivante :

Remarque

L'utilisation de la relation I.10 ou I.11 donne le même résultat.

2. Solubilité

La solubilité (s) est une propriété physique caractéristique. Il s'agit de la quantité maximale de soluté (solide, d'un liquide d'un gaz) qui peut être dissoute dans un volume donné de solvant à une température et une pression données. Cette solubilité peut être exprimé en mol/L ou de façon massique en g/L.

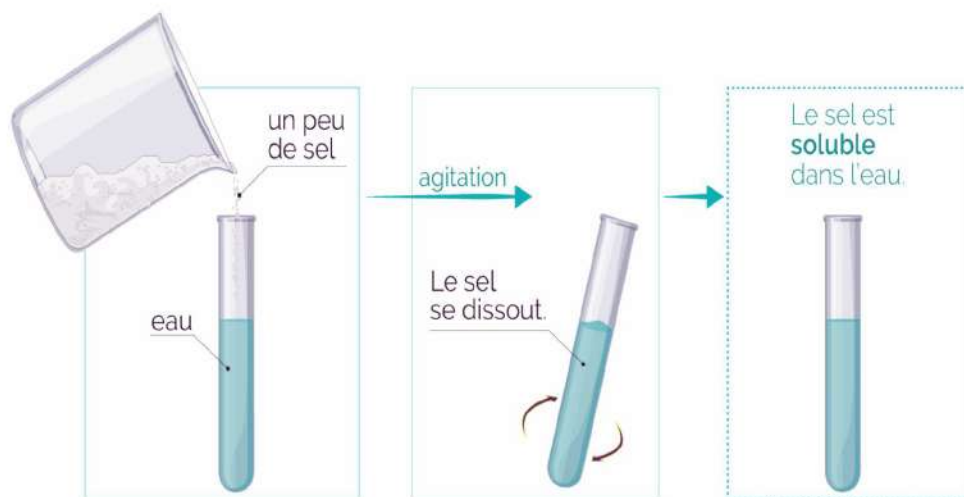


Figure II.3 : solubilité du sel dans l'eau.

On ne peut pas dissoudre n'importe quelle masse de soluté (substance chimique solide) dans un volume donné de solvant (substance chimique majoritaire). Il y a une

quantité limitée et lorsqu'on la dépasse, on dit que la solution est saturée. Dans ce cas le solide ne se dissout plus et reste alors visible.

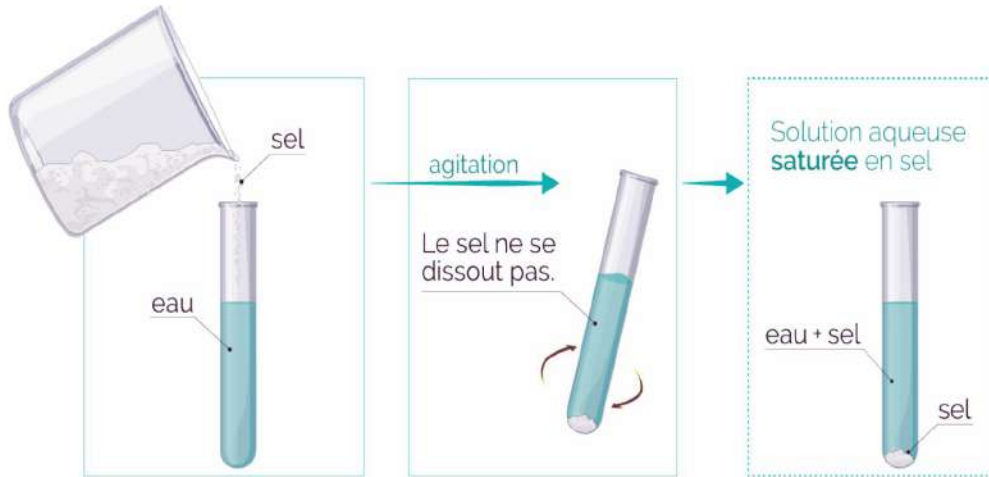


Figure II.4 : saturation de l'eau en sel.

Le tableau II.1 ci-dessous montre la solubilité en (g/100 mL) de quelques solutés dans l'eau à 20 °C.

Tableau II.1 : solubilité de différents solutés dans l'eau à 20 °C.

Soluté	Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/100 mL)
Oxygène gazeux (O ₂)	0,001
Chlorure de sodium (NaCl)	35,7
Hydroxyde de sodium (NaOH)	111,1
Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	100,0
Éthanol (C ₂ H ₆ O)	Miscible en toute proportion

La dissolution partielle du composé solide C_nA_m dans l'eau fourni une solution saturée, siège de l'équilibre hétérogène



2.1 Facteurs influençant la solubilité

Différents paramètres physico-chimiques peuvent avoir une influence sur la solubilité d'un soluté dans un solvant donné.

2.1.1 La température

La température a une grande influence sur la solubilité des solutés. Généralement, la solubilité des solutés liquides et solides augmente lorsque la température de la solution augmente. Une plus grande agitation des particules de solvant favorise le mélange des particules de soluté.

Dans le cas des solutés gazeux, une augmentation de la température diminue leur solubilité dans un solvant liquide. Dans ce cas, les molécules de gaz sont trop agitées pour se mélanger adéquatement à un liquide. Une augmentation de la température augmente l'agitation déjà excessive des particules de gaz, ce qui amène les particules gazeuses à quitter la solution.

Tableau II.2 : variation de la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau.

Solubilité du chlorure de sodium dans l'eau		
à 0 °C	à 20°C	à 100°C
s = 357 g/L	s = 358,5 g/L	s = 391,2 g/L

2.1.2 La pression

Dans le cas des gaz une augmentation de la pression engendre une augmentation de la solubilité.

2.1.3 Le potentiel hydrogène (pH)

Le caractère acido-basique d'un solide moléculaire, ou des ions constitutifs d'un solide ionique peuvent directement influencer sa solubilité dans le solvant.

2.1.4 La nature du soluté et du solvant sur la solubilité

Tous les solutés n'ont pas la même solubilité. L'oxygène, qui est un gaz, est peu soluble dans l'eau. À l'inverse, le chlorure de sodium, un sel solide, est très soluble dans l'eau. Par contre, l'aluminium est un solide très peu soluble dans l'eau.

Par ailleurs, les solvants n'ont pas tous la même capacité à dissoudre un soluté. Le chlorure de sodium (sel de table) est très soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'éthanol.

2.2 Produit de solubilité K_s

Le produit de solubilité apparent K_s , couramment utilisé, est exprimé en fonction des concentrations molaires.

$$K_s = [C^{m+}]^n \times [A^{n-}]^m$$

Remarque

- ❖ Le produit de la solubilité K_s est un nombre adimensionnel.

3. Lois de Faraday

3.1 1^{ère} loi de Faraday

La quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

$$m = K \cdot Q$$

m : La quantité du corps (g) ;

I : intensité de courant en Ampère (A) ;

t : temps de l'électrolyse en second (s) ;

Q : charge électrolytique qui traverse la cellule en Coulomb ($C = A \cdot s$) ;

K : Coefficient de proportionnalité.

3.2 2^{ème} loi de Faraday

Cette loi relie la masse formée à une électrode avec la charge passée :

$$m = \frac{M \cdot Q}{Z \cdot F}$$

m : masse théorique de produit formée à l'électrode (g) ;

M : masse molaire de l'élément (g/mol) ;

I : intensité de courant (A) ;

t : durée de l'électrolyse (s) ;

Z : la charge portée par l'élément ;

F : constante de Faraday ($F = N_A \cdot e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) .

3.3 Rendement faradique

On appelle rendement d'une réaction le rapport, exprimé en % (toujours <1), entre la masse obtenue réellement et la masse théorique :

$$\rho = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}}$$

Chapitre III

Thermodynamique des réactions électrochimiques

1. Introduction

Un processus électrochimique est constitué de l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface fermée par la mise en contact d'une électrode avec un électrolyte, c'est-à-dire d'un conducteur électrique avec un conducteur ionique, ce type d'interface est une interface électrochimique.

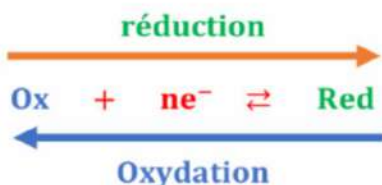
2. Les réactions d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction occupent une place importante aussi bien en chimie (corrosion, générateurs électrochimiques, ...etc.), qu'en biologie (réactions enzymatiques, transformation de l'ATP, ...etc.). Il est donc essentiel de comprendre parfaitement le fonctionnement de telles réactions.

Une réaction d'oxydoréduction (souvent abrégé en redox) est une réaction qui fait intervenir un échange d'électron(s). Le mot oxydoréduction est un condensé de deux termes « oxydation » et « réduction ».

2.1 Les demi-réactions redox

La demi-réaction de réduction est une équation dans laquelle les électrons sont à la gauche de la flèche de la réaction.



2.1.1 La demi-réaction d'oxydation

Lors d'une demi-réaction d'oxydation, un atome perd un ou plusieurs de ses électrons. Dans l'équation de cette demi-réaction, les électrons font toujours partie des produits ; ils sont donc situés à la droite de la flèche de l'équation. L'espèce chimique

qui donne un ou des électrons, en l'occurrence le réactif de la réaction, est nommée l'agent réducteur.

2.1.2 La demi-réaction de réduction

Lors d'une demi-réaction de réduction, un atome gagne un ou plusieurs électrons. Dans l'équation de cette demi-réaction, les électrons font toujours partis des réactifs ; ils sont donc situés à la gauche de la flèche de l'équation. La substance qui accepte des électrons, en l'occurrence le réactif de la réaction, est nommée l'agent oxydant.

Remarques

- ❖ L'écriture des demi-équations redox est fondée sur les lois de conservation des éléments et des charges électriques.
- ❖ La flèche utilisée dans ces équations est la flèche d'équilibre (\rightleftharpoons).

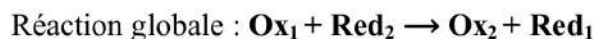
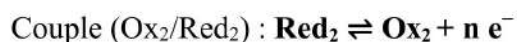
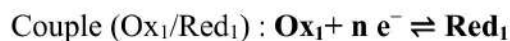
2.1.3 Ecrire et équilibrer les demi-équations

Pour équilibrer une demi-équation chimique, il faut suivre les étapes suivantes :

- 1- Équilibrer les éléments chimiques hors l'oxygène et hors l'hydrogène ;
- 2- Équilibrer les atomes O en ajoutant des molécules d'eau H₂O ;
- 3- Équilibrer les atomes H en ajoutant des ions H⁺ ou H₃O⁺ (pour certaines réactions qui ont lieu en milieu acide) ;
- 4- Equilibrer les charges en ajoutant des électrons.

2.2 L'équation globale de l'oxydoréduction

Pour obtenir l'équation globale de l'oxydoréduction, on additionne les deux demi-réactions, celle d'oxydation et celle de réduction.



Remarque

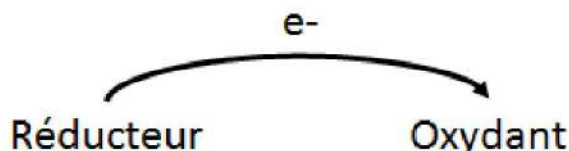
- ❖ La réaction globale se déroule dans un sens tout dépend des potentiels redox des couples mis en jeu.

- ❖ Les électrons n'apparaissent pas dans le bilan final

2.3 Couple oxydant / réducteur ou couple redox

2.3.1 Définition

Dans une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant et le réducteur forment un « couple redox », chacun étant lié à l'autre par un échange d'électron(s).



Remarques

- ❖ Par convention, on écrit toujours l'oxydant à gauche et le réducteur à droite : Ox/Red.
- ❖ Une espèce chimique peut être un oxydant dans un couple et un réducteur dans un autre. Par exemple, l'ion fer II est l'oxydant dans le couple Fe^{2+}/Fe et le réducteur dans le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .

3. Le nombre d'oxydation (n.o)

Le nombre d'oxydation est la charge électrique fictive qu'aurait un atome si les électrons de liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif. Il indique le nombre d'électrons gagnés ou perdus lors de la réaction d'oxydoréduction.

Le nombre d'oxydation représente le nombre d'électrons que possède un atome dans un composé. Les nombres d'oxydation sont représentés par des nombres romains entiers, qui peuvent être positifs, négatifs ou nuls. Dans certains cas, l'état d'oxydation peut être une fraction, car il résulte d'une moyenne.

Prenons par exemple la molécule d'eau, l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène, donc il va avoir tendance à attirer à lui les électrons mis en jeu dans la liaison. L'oxygène est alors entouré de 8 électrons, tandis que l'hydrogène n'en possède plus (les électrons sont toujours mis en commun mais plus proches d'un des éléments).

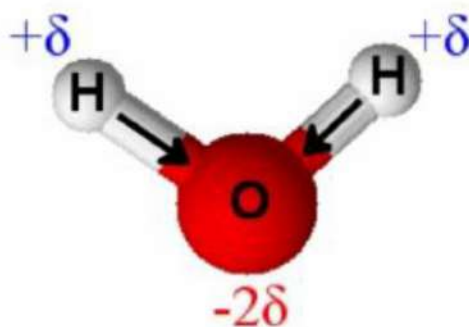


Figure III.1 : la molécule d'eau.

Remarque

- ❖ Un élément peut porter un nombre d'oxydation différent selon l'espèce chimique dans laquelle il se trouve.

3.2 Utilisation des nombres d'oxydation

3.2.1 Reconnaître les réactions d'oxydoréduction

Si, au cours d'une réaction, on n'observe une variation des n.o des éléments, donc cette réaction est une réaction d'oxydoréduction.

3.2.2 Désignation l'oxydant et le réducteur d'une réaction redox

Au cours d'une oxydation, le nombre d'oxydation de l'un des éléments composant le réactif et qui constitue l'espèce oxydée **augmente**. Au cours d'une réduction, le nombre d'oxydation de l'un des éléments constituant le réactif et qui constitue l'espèce réduite **diminue**.

3.2.3 Désignation l'oxydant et le réducteur d'un couple redox

Dans un couple redox, l'oxydant est celui qui a le n.o le plus grand, tandis que le réducteur est celui qui a le n.o le plus petit.

4. Potentiel chimique

Le potentiel chimique d'une espèce chimique i correspond à la variation de l'enthalpie libre du système thermodynamique due à la variation de la quantité de matière (nombre de moles) de cette espèce dans ce système.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

Le potentiel chimique d'une espèce se met sous la forme :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a_i$$

μ : est le potentiel chimique de l'espèce i en (j/mol);

μ° : est le potentiel chimique standard de l'espèce i (j/mol);

T : température ;

R : constante des gaz parfaits ;

a_i : l'activité de l'espèce.

5. Electrode

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur électrique (le métal) et un conducteur ionique (la solution), dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases.

Chaque électrode mettra en jeu un couple redox dont on pourra déterminer le potentiel d'équilibre.



Figure III.2 : électrode de pH en verre.

5.1 Tension d'électrode

Lorsque l'on place un métal au sein d'une solution, ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant ; une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions.

Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution.

Le système obtenu alors est caractérisé par une différence de potentiel (ddp) notée par E_{eq} entre le métal et la solution.

$$\Delta\phi_{M/S} = \phi_M - \phi_S$$

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

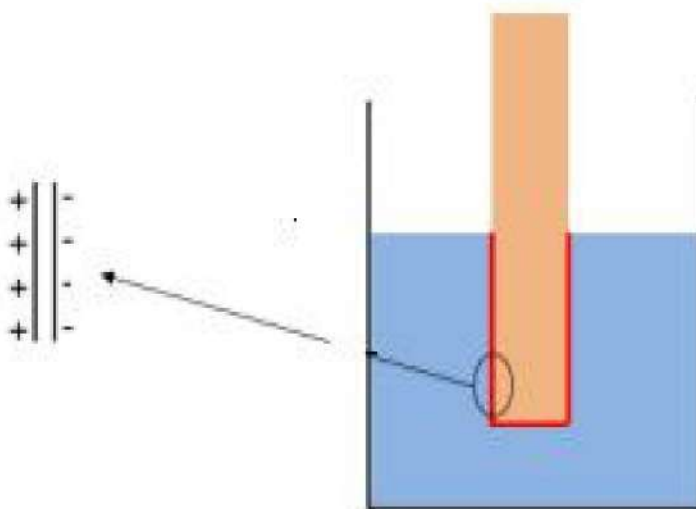


Figure III.3 : interface métal-solution.

5.2 Notion de la double couche électrochimique

L'interface M/S est généralement polarisée, c-à-d qu'il existe un excès de charge positif d'un côté de l'interface et négatif de l'autre côté : on parle de double couche

électrochimique. Selon le modèle de Stern, on peut définir trois zones au sein de la solution.

5.2.1 Zone compacte

Appelée encore couche d'Helmholtz, directement au contact de l'électrode, dans laquelle les espèces chargées vont s'organiser afin de compenser parfaitement la charge présente en surface de l'électrode. Son épaisseur est très faible.

5.2.2 Zone de diffuse

Au sein de laquelle les espèces vont moins ressentir la polarisation de l'électrode. Cette zone sera peuplée d'un mélange d'espèces chargées positivement et négativement, sans pour autant engendrer une parfaite électroneutralité.

5.2.3 Le sein de la solution

Où nous retrouvons autant de charges positives que négatives ; l'électroneutralité est respectée.

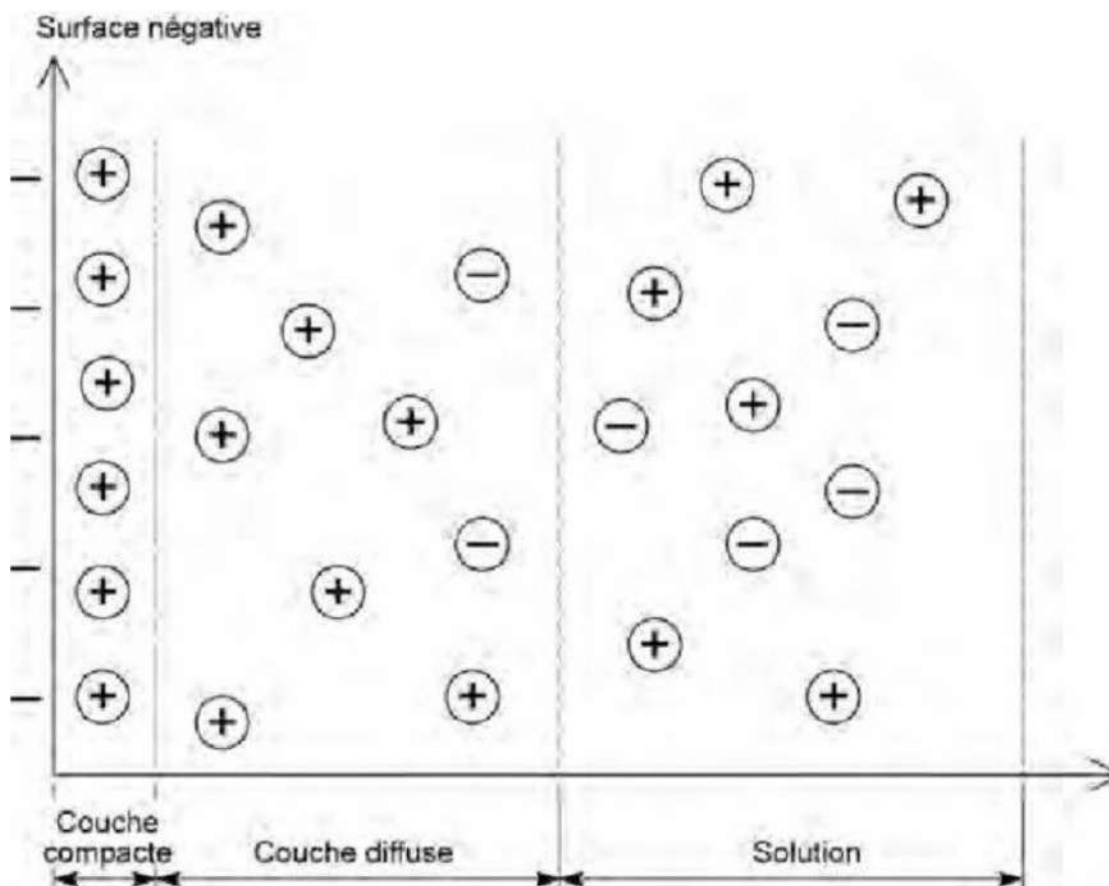


Figure III.4 : la double couche électrochimique.

5.3 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.

5.4 Expression du potentiel d'électrode à l'équilibre : loi de Nernst

La formule qui permet de prévoir la variation de de calculer le potentiel d'équilibre (E) associé à un couple redox avec la concentration et la pression s'exprime sous la forme d'une équation découverte par le chimiste allemand Walther Nernst.

On a d'une part :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\prod_i a_i^{v_{ox}}(ox)}{\prod_j a_j^{v_{re}}(re)}$$

Et d'autre part :

$$\Delta G = nFE \quad , \quad \Delta G^\circ = nFE^\circ$$

Si on remplace ΔG et ΔG° dans la relation précédente, on obtient :

$$nFE = nFE^\circ + RT \ln \frac{\prod_i a_i^{v_{ox}}(ox)}{\prod_j a_j^{v_{re}}(re)}$$

E : potentiel d'équilibre du couple (Ox/Red) en (V) ;

E° : potentiel standard du couple (Ox/Red) en (V)

R : constante des gaz parfaits $J.mol^{-1}.K^{-1}$;

T : température de mesure exprimée en °K ;

F : constante de Faraday ;

n : nombre d'électron mis en jeu dans la demi-équation ;

\prod : est l'opérateur « produit » ;

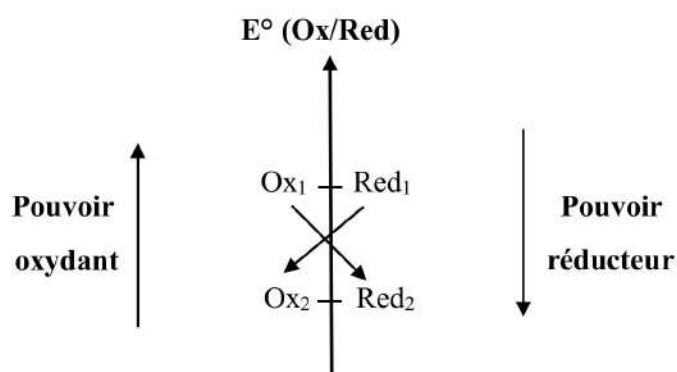
a_{ox} : correspond à l'activité chimique de l'oxydant ;

a_{red} : correspond à l'activité chimique de réducteur.

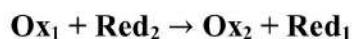
Cette dernière relation est appelée la relation de Nernst.

6. Prévion du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction

La connaissance de la valeur du potentiel standard de chaque couple redox va nous permettre de les classer sur un axe gradué en termes de potentiels.



La réaction spontanée dans ce cas est donnée par :



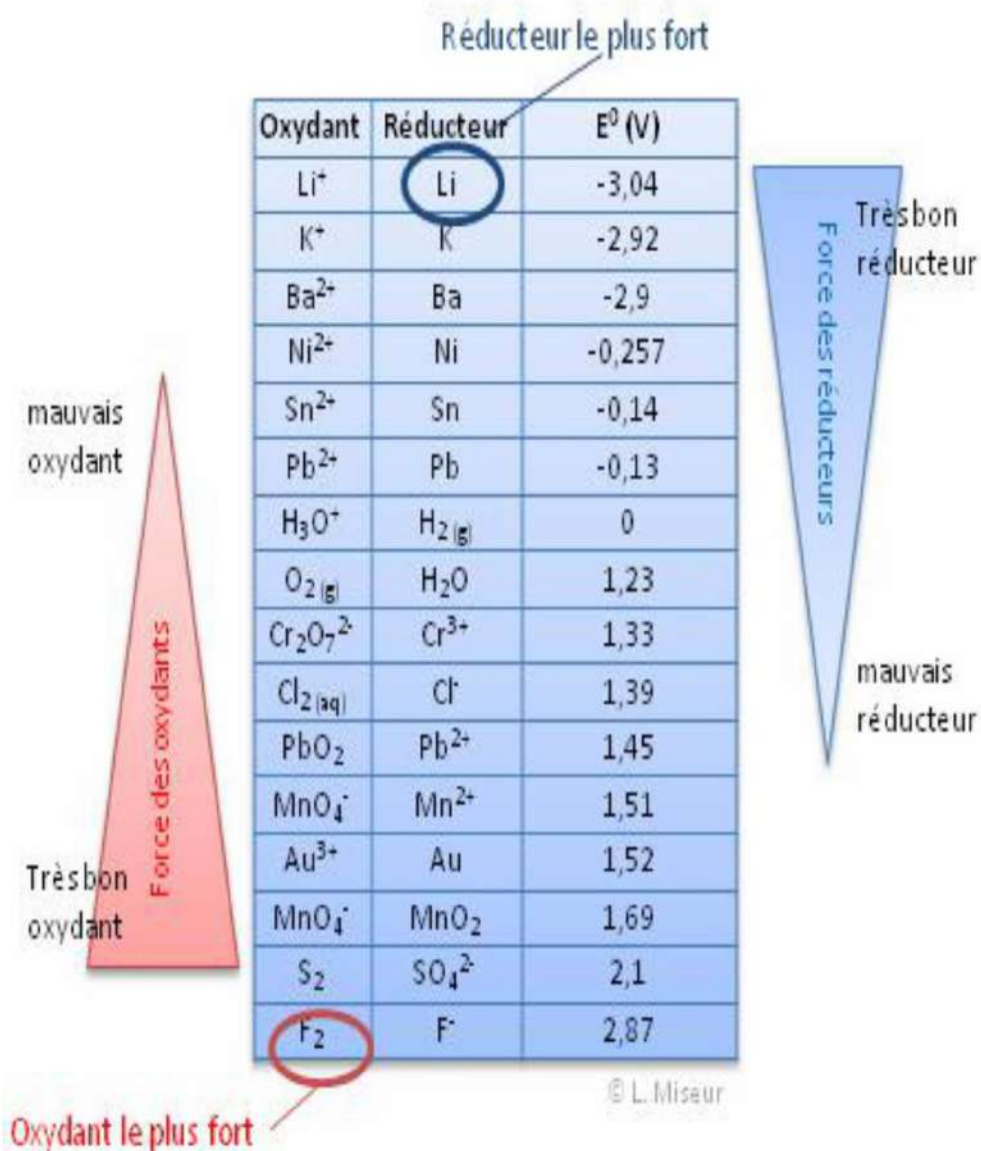


Figure III.5 : le pouvoir oxydant et réducteur de quelques couples redox.

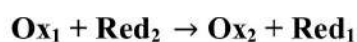
Le pouvoir oxydant des espèces augmente de façon ascendante sur la partie gauche de l'axe tandis que le pouvoir réducteur des espèces augmente de façon descendante sur la partie droite de l'axe.

Pour savoir la réaction qui a lieu, on utilise la règle dite gamma (γ) ; l'oxydant le plus fort réagira avec le réducteur le plus fort.

Remarque

En pratique, la prévision du sens de réaction par comparaison des potentiels standard fonctionne bien lorsque ces derniers ne sont pas trop proches. Pour être sûr et certain que la réaction considérée évoluera bien dans le sens prévu, il sera essentiel de confirmer notre prévision en appliquant la loi de Nernst.

Soit la réaction suivante :



$$\mathbf{E_{eq} = E_1 - E_2}$$

- Si $E_{eq} > 0$: le système évoluera spontanément dans le sens direct (sens 1) ;
- Si $E_{eq} < 0$: le système évoluera spontanément dans le sens indirect (sens 2) ;
- Si $E_{eq} = 0$: la réaction à l'équilibre.

7. Les types d'électrodes

En électrochimie, il est courant de classer les électrodes en fonction de leur constitution. Nous pouvons ainsi définir plusieurs familles d'électrodes.

7.1 Electrodes à gaz

Ces électrodes sont constituées d'un métal inerte qui ne jouera aucun rôle dans la réaction électrochimique, hormis celui de véhiculer les électrons. On fait buller un gaz (G_2) sur un métal qui est plongé dans une solution contenant la forme oxydée ou réduite de ce gaz (G^+ ou G^-).

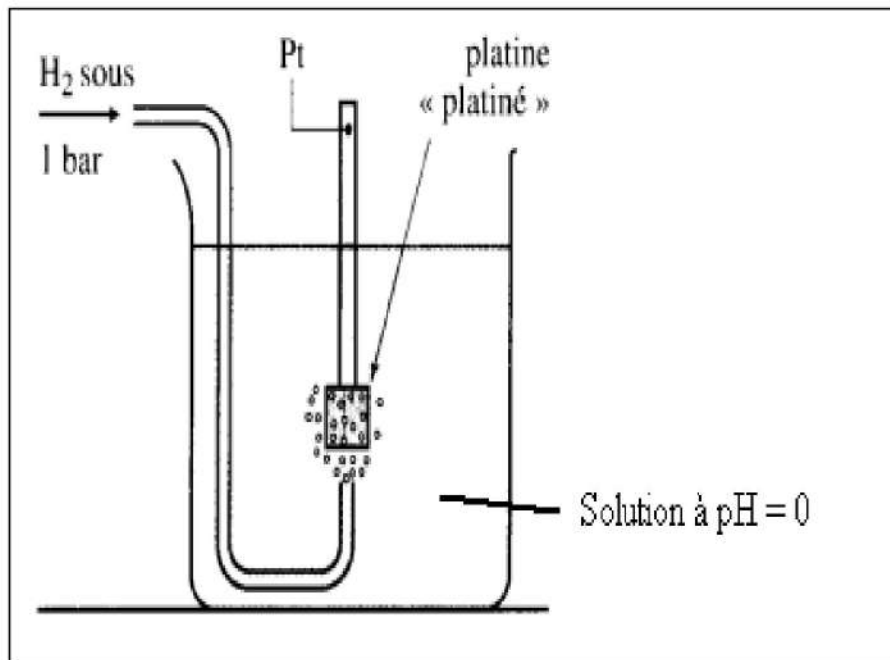


Figure III.6 : électrode à gaz.

7.2 Les électrodes de première espèce (métalliques)

Ce sont les électrodes les plus simples. Elles sont réalisées en plongeant un métal dans une solution contenant une forme ionique de ce métal. Le couple redox mis en jeu est le suivant (M^{n+}/M) :

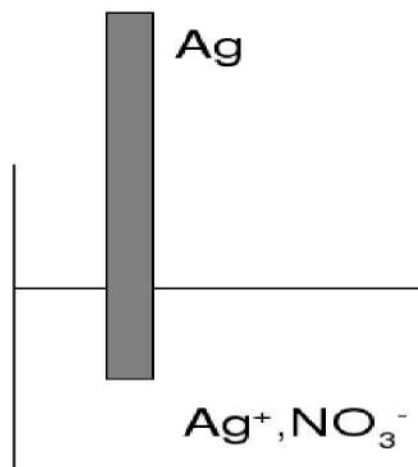
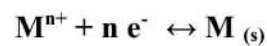


Figure III.7 : électrodes de première espèce.

7.3 Les électrodes de deuxième espèce (anioniques)

Ces électrodes sont composées d'un métal au contact d'un de ses sels peu solubles, le tout plongeant dans une solution contenant l'halogénure de ce sel.

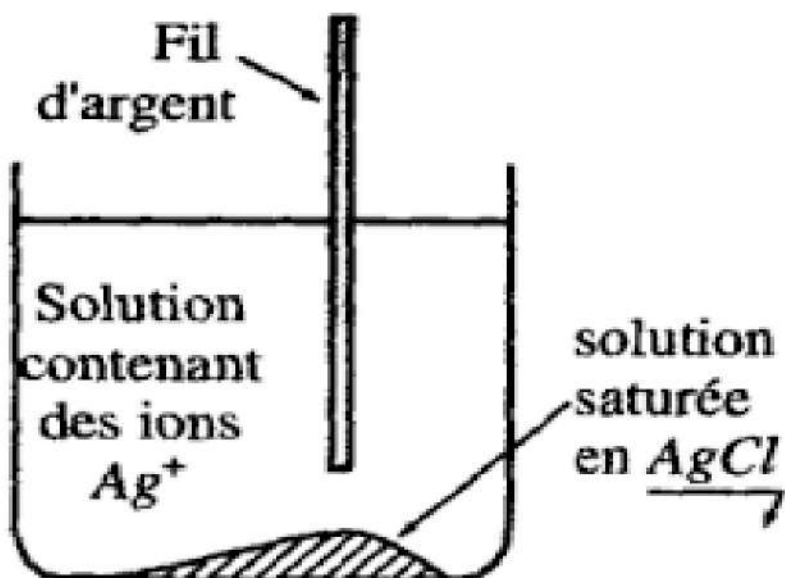


Figure III.8 : schéma d'une électrode de deuxième espèce.

7.4 Les électrodes de troisième espèce (redox)

Ces électrodes sont constituées d'un métal inerte (inattaquable tel que le platine, l'Or, ...etc.), plongeant dans une solution redox (contenant à la fois la forme oxydée et réduite d'un même couple redox).

La demi réaction est : $\text{Ox} + n e^- \leftrightarrow \text{Red}$

La relation de Nernst est donnée par :

$$E = E^\circ(\text{ox/red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

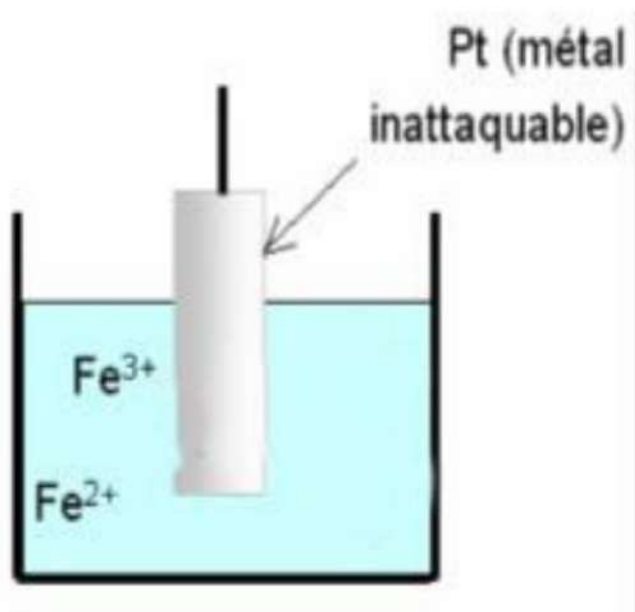


Figure III.9 : électrodes de troisième espèce.

7.5 Les électrodes de référence

Une électrode de référence est une demi-cellule dont le potentiel est connu et reste constant, indépendamment de la composition de la solution d'analyte. Le potentiel de l'électrode de référence ne doit en aucun cas varier pendant la mesure. L'électrode est formée d'un équilibre entre des éléments chimiques sous différents états de la matière (métal, sel, gaz, solution aqueuse). Pour que le potentiel soit fixé, on sature les composés, ainsi les concentrations sont constantes (à température constante), et le potentiel défini par l'équation de Nernst reste constant. On note toutefois que le potentiel d'une électrode de référence varie avec la température, car celle-ci intervient dans le pouvoir de solubilité des ions au sein de l'électrode et déplace l'équilibre chimique. Il existe plusieurs types d'électrode de référence :

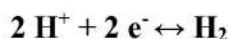
- ❖ Electrode normale ou standard) à hydrogène (ENH ou ESH) ;
- ❖ Electrode au calomel.

7.5.1 Electrode normale ou standard à hydrogène (ENH ou ESH)

L'électrode standard à hydrogène (ESH) est l'électrode de référence absolue, mettant en jeu le couple redox H^+ / H_2 . Sa réalisation pratique est l'électrode normale à

hydrogène (ENH) constituée par un fil de platine plongé dans un acide de pH=0 (solution normale en H_3O^+) dans lequel barbote de l'hydrogène gazeux sous 1 bar.

La demi-réaction de réduction mise en œuvre est :



Par convention, son potentiel est par définition égal à zéro à toute température : $E(H^+/H_2) = 0 V$

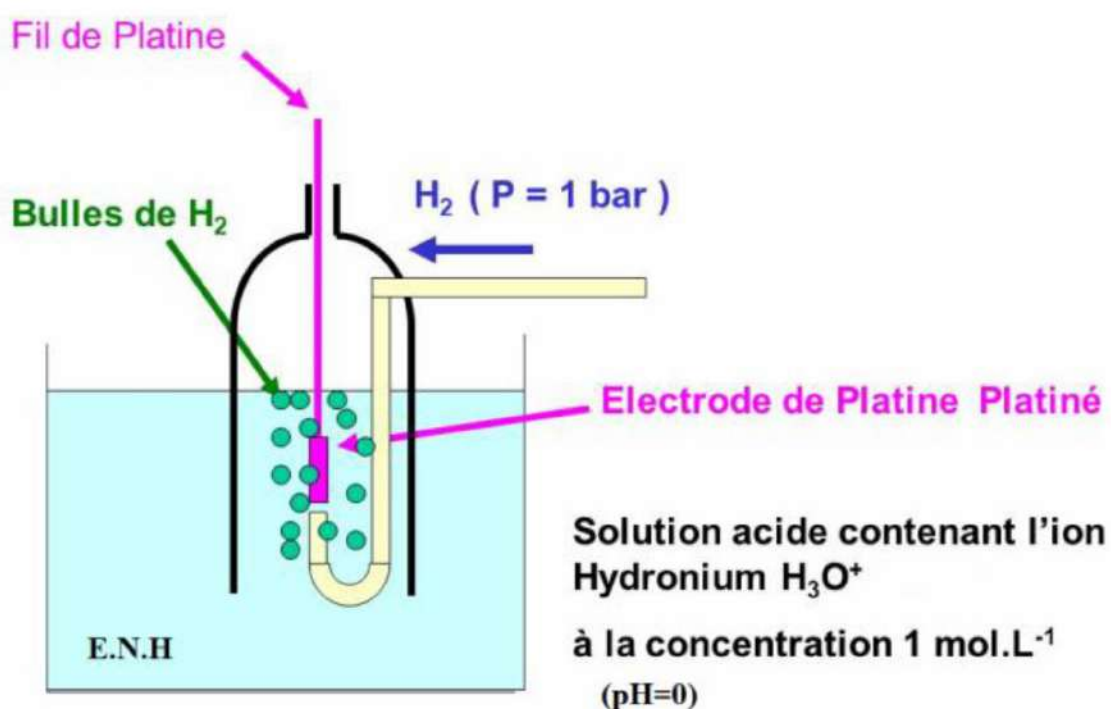


Figure III.10 : schéma d'une électrode standard à hydrogène.

Dans les conditions de l'ENH (pH = 0), en utilisant la formule de Nemst :

$$E(H^+/H_2) = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[H_2]}{P_{H_2}}$$

Dans les conditions standard, on obtient :

$$E = E^\circ = \text{constante} = 0 V.$$

7.5.2 Electrode au calomel saturée (ECS)

Elle est constituée d'une électrode de mercure métallique en contact avec du Calomel saturée (chlorure mercureux Hg_2Cl_2) lui-même en équilibre avec une solution du chlorure de potassium (KCl) : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$.

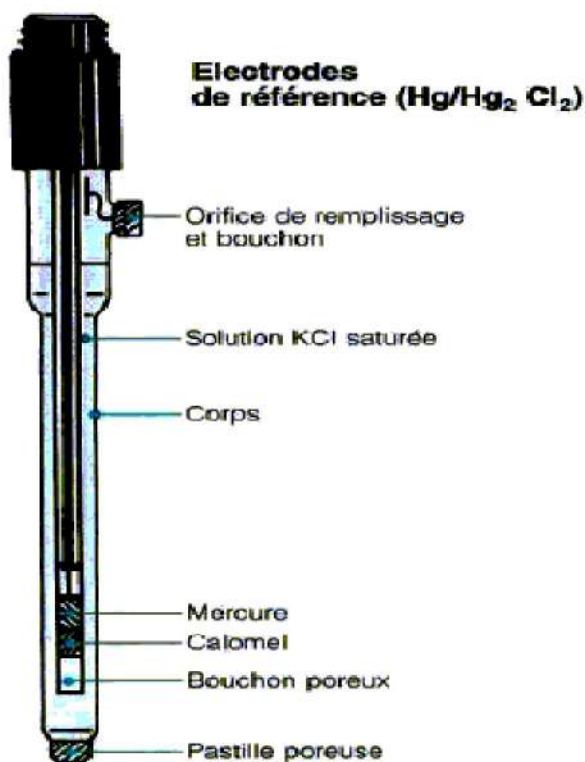


Figure III.11 : électrode au calomel saturée (ECS).

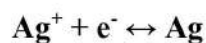
7.5.3 Électrode au chlorure d'argent

Une électrode au chlorure d'argent est une électrode de référence, couramment utilisée en électrochimie. Elle est par exemple souvent utilisée comme électrode de référence interne dans les électrodes de verre pour la mesure du pH. Pour des raisons environnementales, elle est de plus en plus utilisée en remplacement de l'électrode au calomel saturée ou l'électrode au sulfate mercureux qui contiennent du mercure.

Elle est constituée par une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en AgCl et en KCl : $Ag | AgCl (saturé), KCl (saturé) ||$

Son potentiel est fixé par l'équilibre rédox entre l'argent métallique (Ag) et les ions Ag^+ dont la concentration est fixée par la solubilité du chlorure d'argent (AgCl).

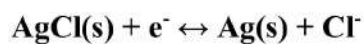
Cet équilibre peut être décrit par la demi-équation suivante :



Et d'autre part :



Ce qui donne finalement :



La relation de Nernst pour cette dernière demi-équation montre la dépendance du potentiel de cette électrode à l'activité des ions chlorure :

Le potentiel standard $E^0_{\text{AgCl/Ag}}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) vaut 0,222 V à 25 °C.



Figure III.12 : électrode au chlorure d'argent.

8. Potentiel standard d'un couple redox

On remarque que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

- ❖ De l'activité (ou concentrations, pressions, associés) des espèces oxydantes et réductrices ;
- ❖ Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H^+) ;
- ❖ De la température du milieu d'étude.

Dans ces conditions, il serait très difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n'étaient pas fixées. C'est pour cette raison que des conditions dites « standard » ont été définies.

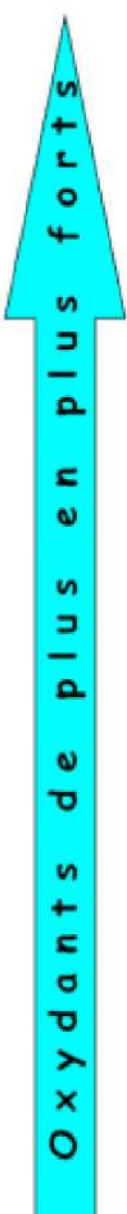
Les conditions standard sont les suivantes :

- ❖ La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1 mol/L ;
- ❖ Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar ;
- ❖ Le pH est égal à 0.

Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note $E^\circ(\text{Ox/Red})$. Cette grandeur thermodynamique va nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

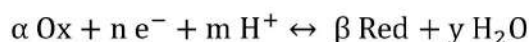
Le tableau ci-dessous montre les valeurs des potentiels standard de quelques couples redox à 25 °C (ESH).

Tableau III.1 : les valeurs des potentiels standard de quelques couples redox à 25 °C (ESH).

POTENTIELS STANDARD D'OXYDORÉDUCTION (E°) à 25°C			
	oxydant	réducteur	E° (V)
 Oxydants de plus en plus forts	F ₂	F ⁻	2,87
	S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01
	H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77
	PbO ₂	PbSO ₄	1,69
	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
	PbO ₂	Pb ²⁺	1,45
	Cl ₂	Cl ⁻	1,36
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
	MnO ₂	Mn ²⁺	1,23
	O ₂	H ₂ O	1,23
	Br ₂	Br ⁻	1,08
	NO ₃ ⁻	NO	0,96
	Hg ²⁺	Hg	0,85
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	0,84
	Ag ⁺	Ag	0,80
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77
	O ₂	H ₂ O ₂	0,68
	I ₂	I ⁻	0,62
	Cu ²⁺	Cu	0,34
	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	0,19
	SO ₄ ²⁻	SO ₂	0,17
	S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,08
	H ⁺	H ₂	0,00
	CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	-0,12
	Pb ²⁺	Pb	-0,13
	Sn ²⁺	Sn	-0,14
	Ni ²⁺	Ni	-0,23
	Co ²⁺	Co	-0,29
	PbSO ₄	Pb	-0,36
	Cd ²⁺	Cd	-0,40
	Fe ²⁺	Fe	-0,44
	Zn ²⁺	Zn	-0,76
	Al ³⁺	Al	-1,66
	AlO ₂ ⁻	Al	-2,35
Mg ²⁺	Mg	-2,37	
Na ⁺	Na	-2,71	
K ⁺	K	-2,92	
Cs ⁺	Cs	-3,02	

8.1 Potentiel standard apparent

Le potentiel standard est une grandeur constante qui ne dépend que de la température. Toutefois, certains équilibres redox mettent en jeu des espèces autres que les électrons, à savoir des protons, ou encore de l'eau. La demi-équation redox prend alors la forme générale suivante :



Dans ce cas, la relation de Nernst permettant de calculer le potentiel associé au couple étudié prend une autre forme. On a ainsi, si l'eau est le solvant ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) :

$$E (\text{Ox/Red}) = E^{\circ} (\text{Ox/Red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{(a_{\text{Ox}})^{\alpha} (a_{\text{H}^{+}})^m}{(a_{\text{Red}})^{\beta}}$$

On constate que le potentiel redox dans ce cas dépend de la concentration en ions hydrogène présents au sein de la solution, et donc de la valeur du pH du mélange étudié.

Sachant que

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^{+}}$$

Si on assimile activité et concentration, on peut écrire :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^{+}]$$

La relation précédente de Nernst devient :

$$E (\text{Ox/Red}) = E^{\circ} (\text{Ox/Red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{(a_{\text{Ox}})^{\alpha} (10^{-\text{pH}})^m}{(a_{\text{Red}})^{\beta}}$$

Le potentiel standard apparent est donc un potentiel standard généralisé, au sens où il tient compte du pH de la solution d'étude.

Lorsque l'activité de chaque forme redox est égale à l'unité, le potentiel du couple (Ox/Red) est alors égal au potentiel standard apparent.

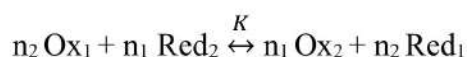
9. Constante d'équilibre et potentiel redox : Prévisions des réactions redox

La constante d'équilibre d'une transformation chimique est une grandeur capable de nous fournir une information précise quant au sens d'évolution de cette transformation.

Considérons la réaction entre les deux couples redox (Ox₁/Red₁) et (Ox₂/Red₂) qui échangent n électron.



Le bilan global de la réaction est le suivant :



La constante d'équilibre associé à cette réaction s'écrit :

$$K = \frac{(a_{\text{Red}_1})^{n_2} \cdot (a_{\text{Ox}_2})^{n_1}}{(a_{\text{Red}_2})^{n_1} \cdot (a_{\text{Ox}_1})^{n_2}}$$

La relation de Nernst pour chaque couple est donnée par :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

À l'équilibre :

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

On peut écrire :

$$\frac{n_1 n_2}{0.059} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log \frac{(a_{\text{Red}_1})^{n_2} \cdot (a_{\text{Ox}_2})^{n_1}}{(a_{\text{Red}_2})^{n_1} \cdot (a_{\text{Ox}_1})^{n_2}}$$

Donc :

$$\log K = \frac{n_1 n_2}{0.059} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

Et

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2}{0.059} (E_1^\circ - E_2^\circ)}$$

Si $E_1^\circ > E_2^\circ$, $\log K > 1$, la réaction se déroule dans le sens 1 (le sens direct) ;

Si $E_1^\circ < E_2^\circ$, $\log K < 1$, la réaction se déroule dans le sens 2 (le sens indirect).

10. La cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un système ou un dispositif qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique ou l'énergie électrique en énergie chimique.

10.1 Les types des cellules électrochimiques

Les cellules électrochimiques peuvent être divisées en cellules voltaïques (galvaniques) et en cellules électrolytiques.

10.1.1 Cellule électrolytique

C'est une cellule électrochimique qui utilise de l'énergie électrique pour entraîner une réaction chimique non spontanée.

Énergie électrique → énergie chimique

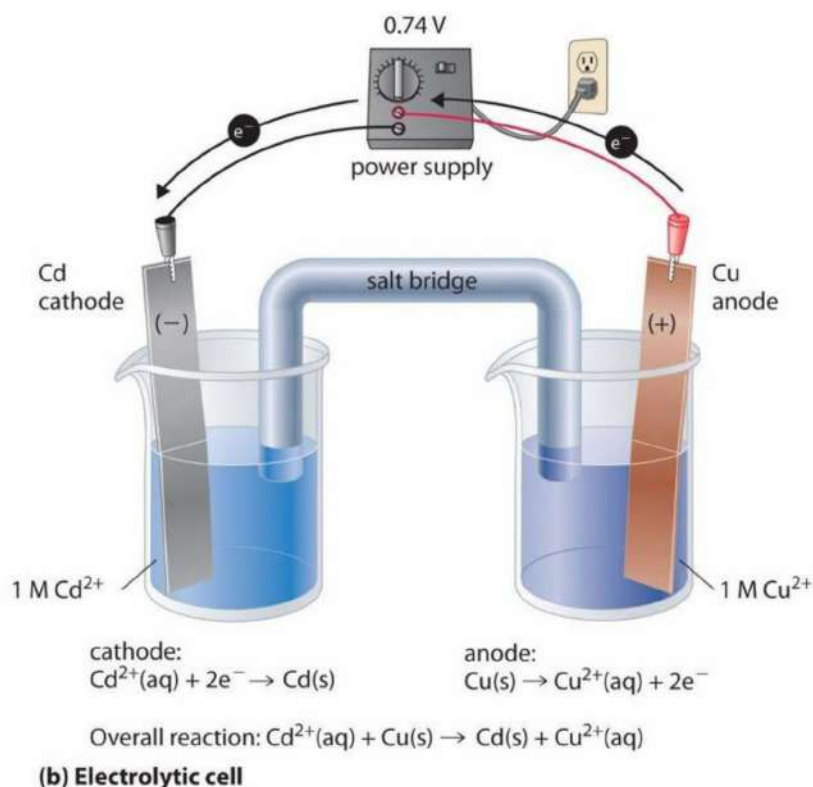


Figure III.13 : exemple d'une cellule électrolytique.

10.1.2 Cellule galvanique (cellule voltaïque)

Également appelée cellule voltaïque, c'est un type de cellule électrochimique où les électrons sont générés spontanément par une réaction d'oxydoréduction. Ces électrons passent à travers un circuit externe.

énergie chimique → Énergie électrique

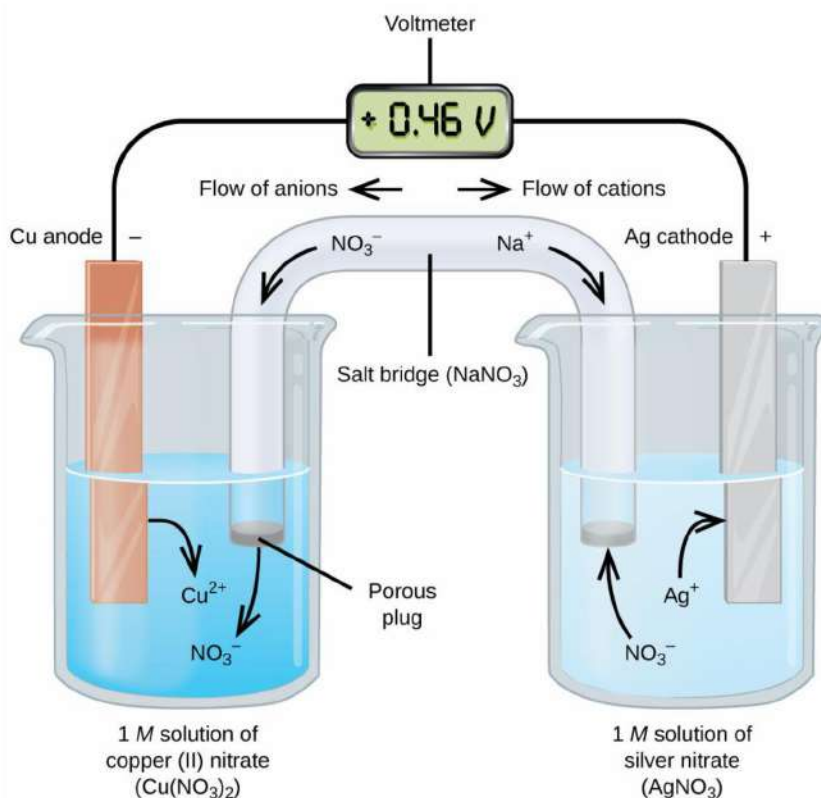


Figure III.14 : exemple d'une cellule galvanique.

11. Les piles

Les piles sont des générateurs d'énergie qui délivrent de l'électricité. En effet, durant le fonctionnement d'une pile, une réaction chimique d'oxydoréduction a lieu au cours de laquelle des électrons s'échangent ; l'énergie chimique de la réaction est alors récupérée sous forme électrique par l'intermédiaire d'un circuit métallique extérieur. C'est pourquoi on appelle aussi les piles des générateurs électrochimiques primaires.

Les générateurs électrochimiques rechargeables (ou accumulateurs) sont des dispositifs dont les systèmes redox sont renouvelables. Ils doivent pouvoir fonctionner en générateur d'énergie ou pile (décharge) et en récepteur ou électrolyseur (charge). Ces dispositifs sont dénommés générateurs électrochimiques secondaires.

Energie chimique → générateur électrochimique → énergie électrique

11.1 Constitution d'une pile

Une pile est constituée de :

11.1.1 Deux compartiments

Une pile est constituée de deux compartiments appelés demi-piles. On appelle une demi-pile un système chimique comprenant à la fois la forme oxydée et réduite d'un même couple redox. Dans ces deux compartiments se trouve une solution électrolytique différente (généralement une solution aqueuse) dans laquelle est plongée une plaque métallique conductrice que l'on nomme électrode.

11.1.2 Deux électrodes

Une pile contient donc deux électrodes (anode et cathode) qui sont des plaques métalliques conductrices. Elles sont reliées au circuit électrique, par lesquelles entre ou sort le courant électrique.

Ainsi, lorsqu'il y a un transfert indirect d'électrons, les deux couples redox mis en jeu ne sont pas en contact direct et donc que le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire du circuit électrique extérieur.

11.1.3 Un pont salin

Permet de relier les deux demi-piles et assure ainsi le mouvement des électrons, et assure surtout la neutralité électrique des solutions afin de permettre le passage des ions. Il ferme également le circuit. Il est rempli d'un électrolyte fort (KCl, KNO_3 , ... etc.)

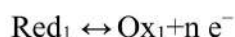
Au fur et à mesure que la réaction se déroule, il y a un déséquilibre de charge immédiat, ce qui arrête le flux d'électrons. Grâce au pont salin qui contient des ions, le déséquilibre peut être inversé. Les ions peuvent s'écouler dans l'une ou l'autre des solutions électrolytiques pour aider à rétablir l'équilibre.

Sans le pont salin qui relie les deux cellules, la réaction ne pourrait pas se produire pendant une période de temps prolongée.

En outre, il peut s'agir d'un tube externe ou d'une fine membrane séparant différentes parties d'un même béccher.

11.2 Réactions aux électrodes

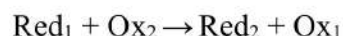
À l'anode se déroule une réaction d'oxydation avec libération d'électrons :



Alors qu'à la cathode se déroule une réaction de réduction avec consommation d'électrons :



Donc, l'équation de réaction du fonctionnement de la pile :



11.3 Les polarités d'une pile

Une anode : est le pôle (-) d'une pile électrochimique, l'électrode où se produit une réaction d'oxydation dont la tension relative est la plus élevée.

Une cathode : est le pôle (+) d'une pile électrochimique, l'électrode où se produit une réaction de réduction dont la tension relative est la moins élevée.

Remarques

- ❖ La réaction de fonctionnement de la pile se fait par transfert des électrons du pôle négatif au pôle positif.
- ❖ On rappelle que le sens conventionnel du courant est inversé par rapport au sens de circulation des électrons, ainsi dans une pile le courant circule du pôle (-) vers le pôle (+), donc de la cathode à l'anode.
- ❖ Le pont salin peut être remplacé par un compartiment séparé par une membrane poreuse.

11.3 Force électromotrice d'une pile

Pour calculer la force électromotrice d'une cellule électrochimique, utilise la formule suivante :

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

De même façon, pour calculer la force électromotrice standard d'une cellule électrochimique, utilise la formule suivante :

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

Par conséquent, la force électromotrice d'une pile est toujours positif.

11.4 Capacité électrique d'une pile

La quantité que fournit une pile peut être relié à la nature des compartiments qui constituent la pile (nature des métaux, concentrations des solutions, nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions redox ...etc.).

Ainsi, la capacité électrique d'une pile est la charge électrique maximale Q_{max} qu'elle débite tout au long de sa durée de vie (de sa décharge).

$$Q_{\text{max}} = n(e^{-}) \times F$$

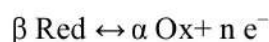
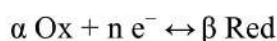
Avec :

$n(e^{-})$: la quantité de matière d'électron en mole (mol) ;

F : la constante de Faraday.

Si l'un des réactifs (l'électrode ou l'ion dans l'électrolyte) est entièrement consommée on parlera de l'usure de la pile.

Dans le cas d'une oxydation/réduction, le bilan de matière suivant met en évidence la relation qui existe entre le nombre de moles β de l'espèce réductrice et le nombre de moles n d'électrons libérés lors de cette transformation :



Dans ce cas la capacité électrique maximale de la pile est donnée par la relation suivante :

$$Q_{\text{max}} = \frac{n}{\beta} N_{\text{Red}} F = \frac{n}{\alpha} N_{\text{Ox}} F$$

Avec :

N: le nombre de mole de l'oxydant ou de réducteur.

11.5 Représentation symbolique d'une pile

Connaissant les polarités de la pile, il est possible de décrire de façon concise un tel système en utilisant son symbole normalisé. Cette représentation permet de faire apparaître les espèces qui interviennent dans les équilibres redox, ainsi que les jonctions qui séparent ces différentes espèces.

Une simple barre indique l'existence d'une jonction solide/liquide et une double barre représente la séparation entre les deux compartiments (dans notre cas le pont salin). Par convention, le pôle négatif de la pile est toujours situé à gauche de l'écriture.

11.6 Schéma d'une pile

Par convention, l'électrode de droite est le siège d'une réaction de réduction (cathode), et celle de gauche est le siège d'une réaction d'oxydation.

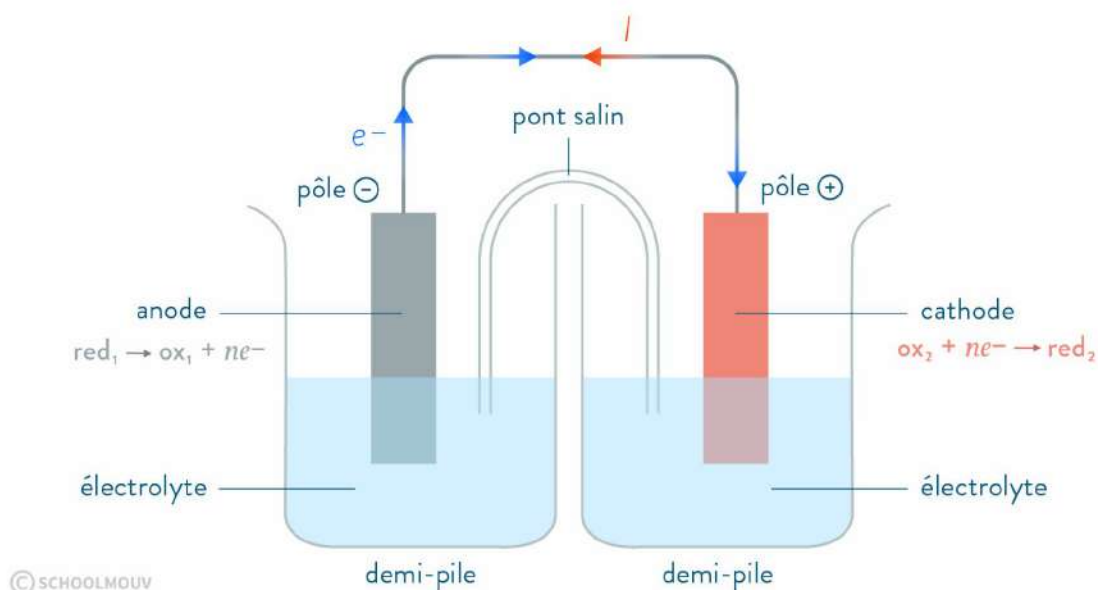


Figure III.15 : schéma d'une pile.

11.7 La pile Daniell

La pile de Daniell est la pile électrochimique la plus utilisée. Elle est constituée de deux électrodes : une de zinc et une de cuivre, dont les couples redox mettent en jeu

sont : Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn . Les solutions aqueuses sont composées des électrolytes forts : CuSO_4 et ZnSO_4 . Le pont salin est constitué d'une solution de KNO_3 , KCl , ou $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$.

Elle se schématise comme telle comme montré ci-dessous.

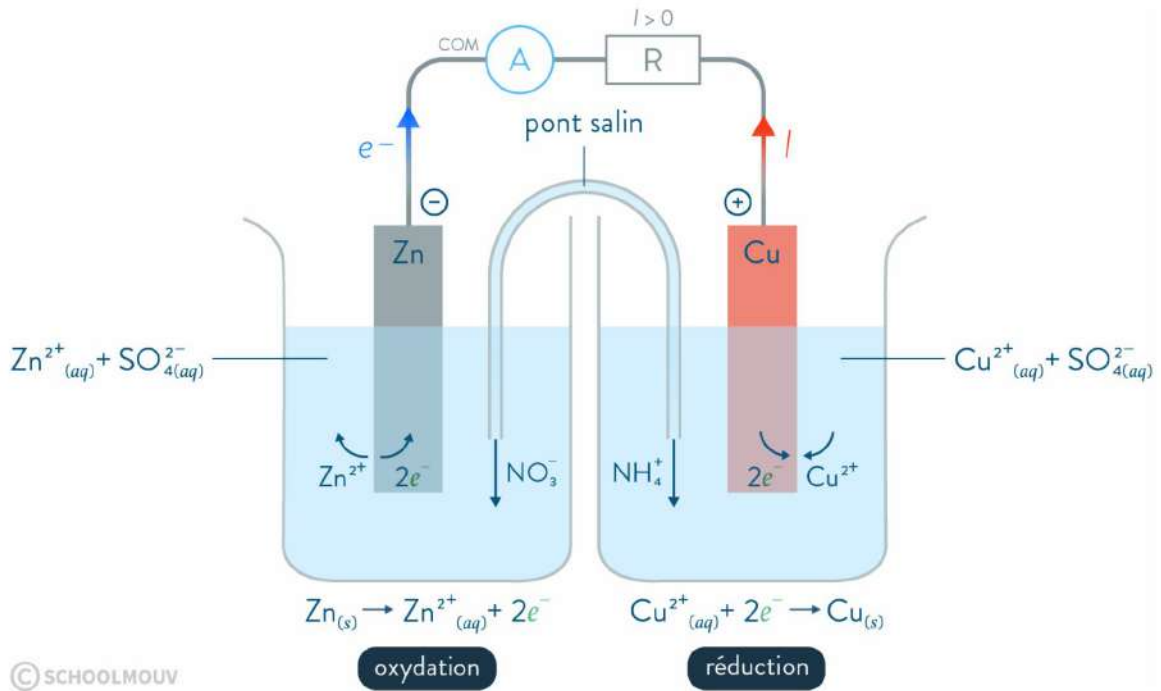


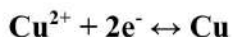
Figure III.16 : la pile de Daniell.

11.7.1 Fonctionnement de la pile Daniell

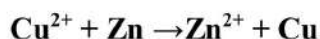
À l'anode, l'électrode de zinc subit une oxydation, elle cède 2 électrons pour donner les ions Zn^{2+} , solubles dans l'électrolyte.



Les électrons vont ensuite traverser le fil électrique pour atteindre la cathode où ils réagiront avec les ions Cu^{2+} de l'électrolyte pour former du cuivre solide par réduction :



L'équation de fonctionnement de la pile Daniell est une réaction spontanée :



Dans le pont salin, les ions se déplacent de manière à assurer la neutralité des électrolytes dans chaque compartiment. De ce fait on aura donc : l'anion NO_3^{-} (ion chargé négativement) traverse le pont salin jusqu'à l'électrolyte de l'anode (Zn) où on a l'apparition des ions positifs (Zn^{2+}), tandis que le cation NH_4^{+} (ion chargé positivement) traverse le pont salin dans le sens inverse pour atteindre l'électrolyte de la cathode (Cu) qui s'appauvrit en charges positives.

11.7.2 Représentation symbolique de la pile Daniell

Elle se note : $\ominus \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \oplus$.

11.7.3 Force électromotrice de la pile Daniell

Sachant que : $E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ et $E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$. Donc, la force électromotrice standard de la pile Danielle est donnée comme suit :

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

$$\Delta E = 0.34 - (-0.76)$$

$$\Delta E = 1.1 \text{ V}$$

12. Electrolyse

Dans tous les cas précédents, nous avons étudié des systèmes chimiques dont les transformations étudiées sont spontanées.

Le sens naturel d'évolution peut ainsi être prévu en étudiant le signe de l'enthalpie libre standard associée à la transformation chimique considérée.

De plus, nous avons vu qu'il était possible de transformer l'énergie chimique associée à une telle transformation en énergie électrique, par la réalisation de générateurs électrochimiques. Dans ce cas, l'énergie chimique d'une réaction spontanée est transformée en énergie électrique.

Cependant, certaines réactions non spontanées, c'est-à-dire n'ayant pas lieu naturellement, peuvent avoir un grand intérêt pour la recherche ou l'industrie. La réalisation d'une transformation thermodynamiquement impossible est possible en injectant de l'énergie dans le système.

Une électrolyse est une méthode permettant de convertir l'énergie électrique en énergie chimique. Des réactions chimiques sont donc activées grâce à l'apport d'un courant électrique.

12.1 Électrolyseur

Un électrolyseur est un dispositif physique auquel de l'énergie électrique est fournie pour réaliser une transformation chimique non spontanée (forcée), c'est-à-dire pour effectuer une électrolyse.

12.2 Constitution et fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une électrolyse repose sur des réactions d'oxydoréductions non spontanées.

Pour cela, un générateur de courant continu fournit des électrons qui forceront la réaction chimique à avoir lieu dans le sens opposé à celui observé lors d'une réaction chimique spontanée. Le générateur est relié au circuit par deux électrodes plongées dans une solution électrolytique (c'est-à-dire contenant des ions).

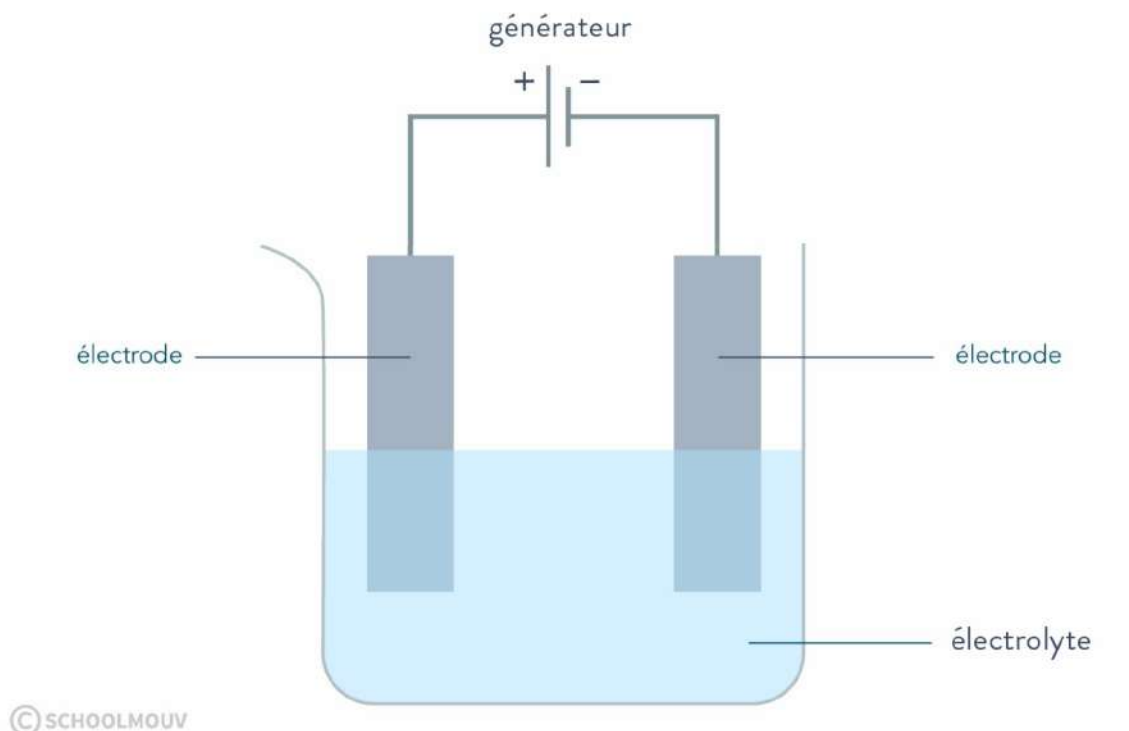


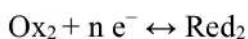
Figure III.17 : constitution d'un électrolyseur.

12.3 Réactions aux électrodes et polarité

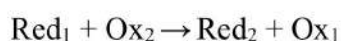
L'anode est l'électrode sur laquelle se déroule une oxydation : les électrons provenant de cette électrode se dirigent vers la borne positive du générateur. L'équation est la suivante :



La cathode est l'électrode sur laquelle se déroule une réduction : les électrons proviennent de la borne négative du générateur. L'équation est la suivante :



Ainsi, l'équation globale de cette oxydoréduction est :



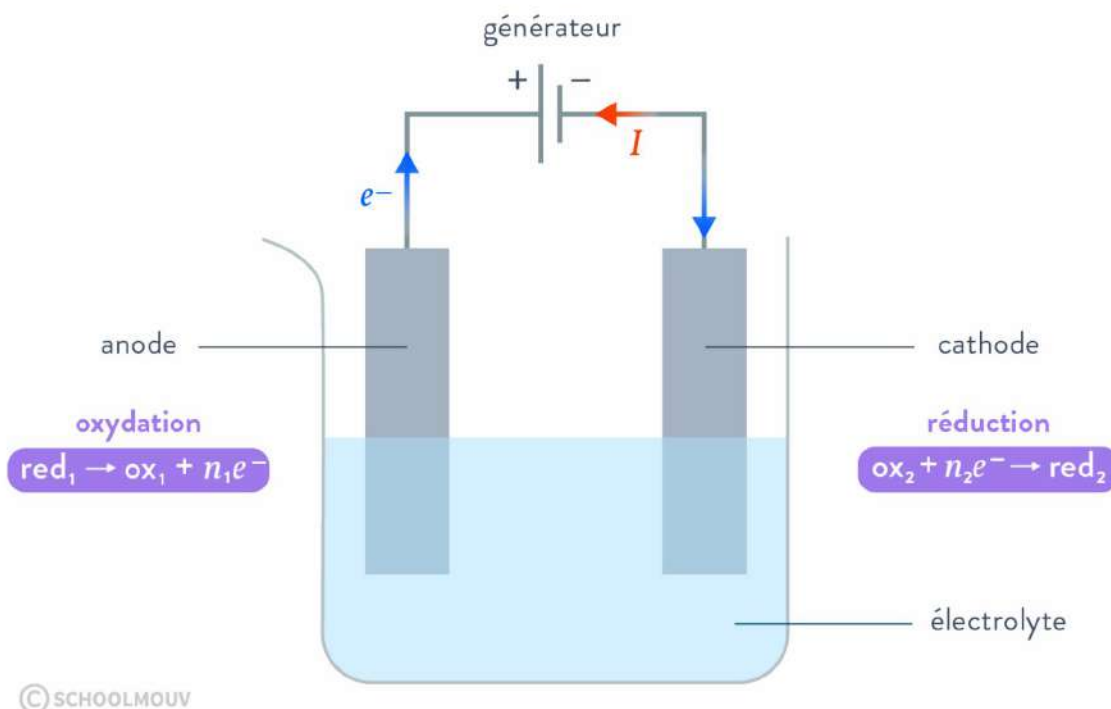


Figure III.18 : fonctionnement d'un électrolyseur.

Dans les piles, la cathode était associée au pôle positif du système tandis que l'anode était associée au pôle négatif du système. Nous remarquons que dans le cas des électrolyseurs, les polarités sont inversées.

Remarque

Dans une pile, la cathode est le pôle de potentiel, c'est le contraire dans un électrolyseur : dans un électrolyseur, l'anode est l'électrode de potentiel le plus élevé.

12.4 Intensité I du courant traversant l'électrolyseur

L'intensité du courant électrique est la charge qui a circulé lors de l'électrolyse en fonction de la durée.

On peut aussi déterminer le nombre de moles d'électrons qui ont circulé durant l'électrolyse en fonction de la charge divisée par le nombre d'Avogadro (nombre d'électrons dans une mole) et la charge d'un électron (charge élémentaire).

Chapitre IV

Cinétique des réactions électrochimiques

1. Introduction

La demi-équation de réduction électronique caractéristique d'un couple rédox correspond, en général, à une réaction fictive puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution ; elle décrit, en revanche, un processus réel appelé réaction électrochimique lorsque cet échange d'électrons se déroule à la surface d'un solide conducteur qui peut accepter ou céder des électrons (qui circulent dans un circuit électrique).

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse de formation, de proposer des mécanismes, donc de définir des chemins réactionnels. La cinétique commence par la cinétique empirique, c'est à dire la détermination des relations algébriques entre la concentration et le temps.

2. Notions générales de cinétique chimique

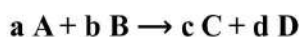
2.1 Définition d'un facteur cinétique

On appelle facteur cinétique tout paramètre influant sur la durée d'une réaction chimique. Par exemple : la température, la surface d'un solide réactif, la concentration des réactifs, la présence d'un catalyseur, l'agitation, la nature du solvant, éclairage...etc.

2.2 La vitesse d'une réaction chimique

Avant de s'intéresser à l'étude des vitesses électrochimiques, il est nécessaire de rappeler quelques aspects élémentaires de cinétique chimique.

Pour ce faire, considérons la réaction chimique symbolisée par :



Initialement, on peut considérer qu'une vitesse comme correspondant à une variation de quantité de matière (d'un produit ou d'un réactif) au cours du temps. On peut écrire :

$$v = - \frac{n_i(t_2) - n_i(t_1)}{t_2 - t_1}$$

Avec :

n_i : la quantité de matière de l'espèce i au temps t ;

V : est la vitesse de la réaction en mol/s.

On peut définir la vitesse spécifique associé à l'expression générale d'une réaction chimique

$$V = - \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Afin d'obtenir une définition plus générale de la vitesse de réaction, il est préférable d'utiliser la notion d'avancement (ξ), grandeur positive pour chaque espèce i intervenant dans la réaction chimique :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

L'expression de la vitesse d'une réaction chimique prend alors la forme suivante :

$$V = \frac{d\xi}{dt}$$

Si on remplace l'avancement par son expression, on va pouvoir définir la vitesse d'une réaction chimique en tenant compte les coefficients stœchiométriques de chaque espèce considérée :

$$V = \frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

La vitesse v s'exprime donc en mol.S⁻¹.

Lorsque les réactions ont lieu à volume constant (cas des réactions en solution), on peut définir la vitesse relativement au volume V du réacteur, ce qui permet d'exprimer celle-ci en fonction des concentrations des réactifs ou des produits :

$$V = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

L'unité de la vitesse v sera alors le mol.L⁻¹.S⁻¹.

Lorsque la vitesse considérée possède un ordre, la vitesse V peut s'exprimer sous une autre forme, faisant intervenir une constante de vitesse, ainsi que les concentrations des réactifs :

$$V = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Avec :

α, β : sont les ordres partiels de la réaction vis-à-vis des espèces A et B ;

$\alpha+\beta$: l'ordre globale de la réaction ;

K : la constante de vitesse de la réaction.

2.3 Vitesse d'une réaction et énergie d'activation : loi d'Arrhenius

On a vu que la vitesse d'une réaction chimique peut s'exprimer par une loi faisant intervenir une constante de vitesse K selon :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température, cette dernière favorise le mouvement des molécules et donc leur rencontre. Ainsi, la dépendance de la vitesse vis-à-vis de la température se retrouve dans l'expression de la constante de vitesse selon la loi d'Arrhenius

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Où :

A : facteur de fréquence, constante indépendante de la température. Il a la même unité que k ;

R : constante des gaz parfaits = $(8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$;

T : température (K)

E_a = énergie d'activation de la réaction, indépendante de la température. Elle a la même unité que RT (J.mol^{-1})

L'énergie d'activation E_a représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue.

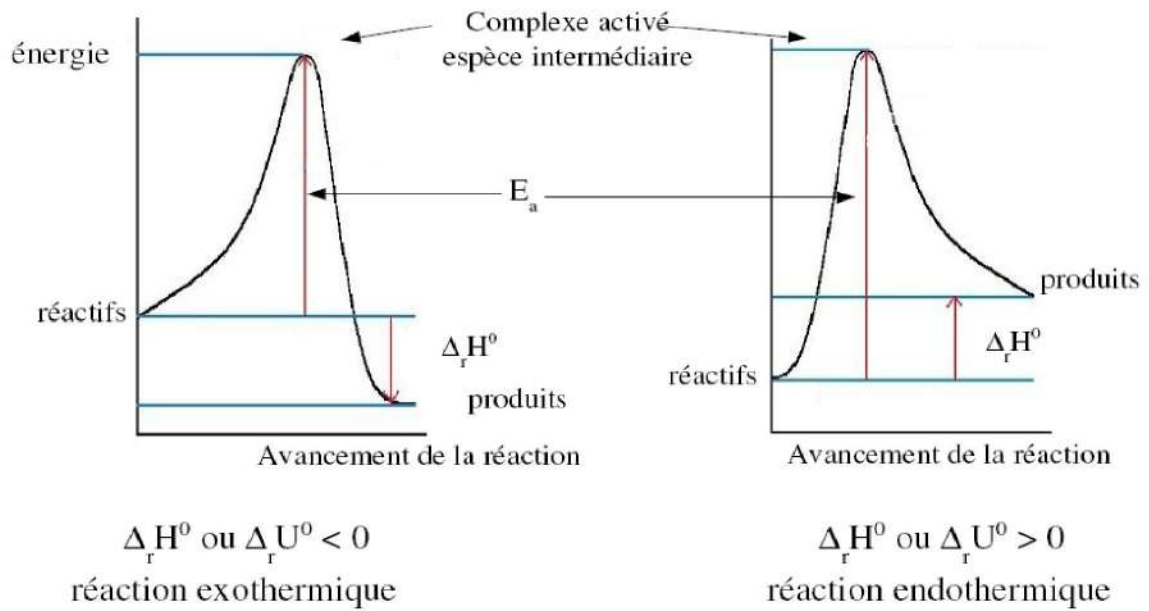


Figure IV.1 : profil d'énergie d'une réaction chimique.

3. Vitesse d'une réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons qui se déroule à la surface d'une électrode.

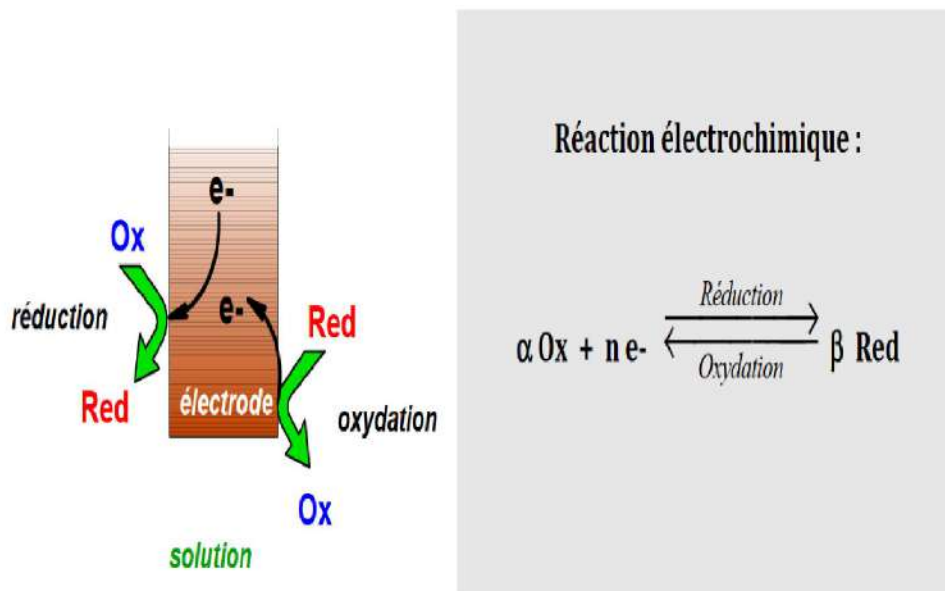


Figure IV.2 : la réaction électrochimique.

La vitesse d'une réaction électrochimique peut être déterminée en étudiant le comportement d'une des espèces mises en jeu dans la réaction. Si la réaction électrochimique a lieu à la surface d'une électrode, l'échange d'électrons va générer un courant électrique traduisant la réalisation de ladite réaction.

Considérons la réaction électrochimique symbolisée par :



La vitesse de la réaction est définie par :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_O}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{dn_R}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} = -\frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt}$$

Avec

n_O, n_R, n_e : représentent les nombres de moles respectifs de O, R et d'électrons transférés ;

Q : la quantité d'électricité correspondante en (C).

A la différence des réactions en solution, les réactions électrochimiques ont lieu à une interface entre deux milieux (électrode et électrolyte) ; il est donc logique de normaliser la vitesse par rapport à l'aire A de cette interface. Ainsi, en définissant la vitesse normalisée par unité de surface d'électrode, on obtient :

$$v = -\frac{1}{nFA} \frac{dQ}{dt}$$

Par définition, un courant électrique (circulation d'électrons au sein d'un conducteur) correspond à une variation de charge au cours du temps. Il est donc possible de relier les grandeurs charge et intensité.

$$i = \frac{dQ}{dt}$$

Finalement, la vitesse d'une réaction électrochimique peut être mesurée en suivant au fil du temps les variations de courant électrique traversant l'électrode :

$$V = \frac{i}{nFS} = \frac{j}{nF}$$

Où :

j : représente la densité de courant, i.e. l'intensité du courant par unité d'aire d'électrode (en $A.cm^{-2}$).

Cette grandeur est donc une mesure de la vitesse de la réaction électrochimique qui s'exprime en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$.

Si l'on s'intéresse au courant généré à l'électrode par une réaction électrochimique, nous remarquons qu'il s'exprime en fonction de plusieurs paramètres :

- ❖ La surface de l'électrode ;
- ❖ Le nombre d'électrons échangés lors de la réaction ;
- ❖ La vitesse de la réaction électrochimique (en d'autres termes, la vitesse d'échange des électrons entre une espèce redox et le métal).

On peut également définir, de manière similaire, la vitesse V_c , de la réaction cathodique (i.e. dans le sens de la réduction de O) : $\alpha Ox + n e^- \rightarrow \beta Red$

$$V_c = -\frac{i_c}{nFS} = -\frac{j_c}{nF}$$

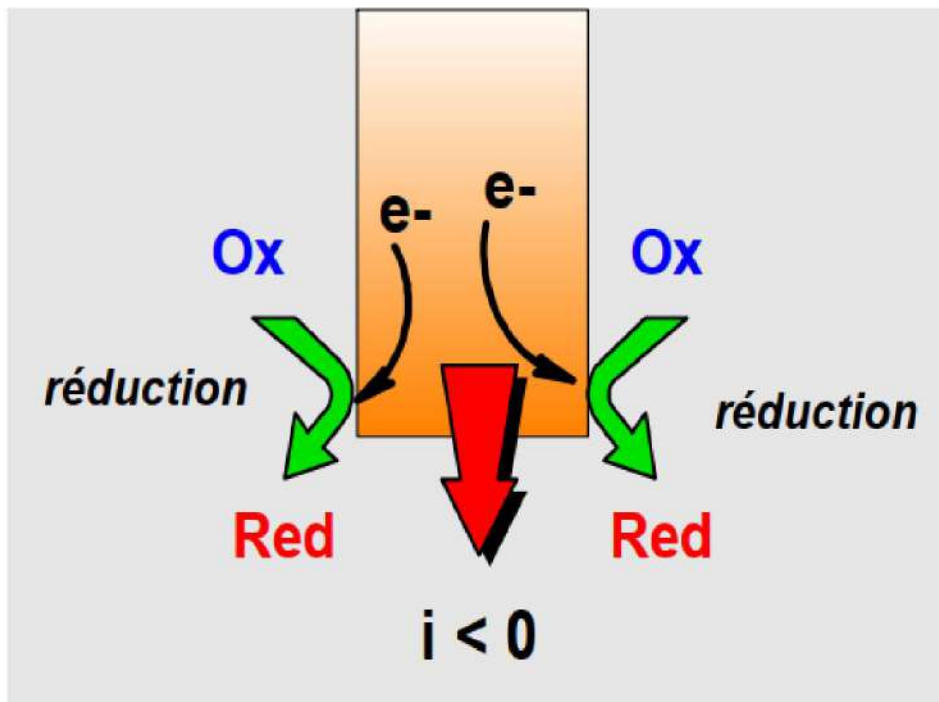


Figure IV.3 : la réaction cathodique.

On peut définir aussi la vitesse V_a , de la réaction anodique (i.e. dans le sens de l'oxydation de R) : $\beta \text{Red} \rightarrow \alpha \text{Ox} + n e^-$

$$V_a = \frac{i_a}{nFS} = \frac{j_a}{nF}$$

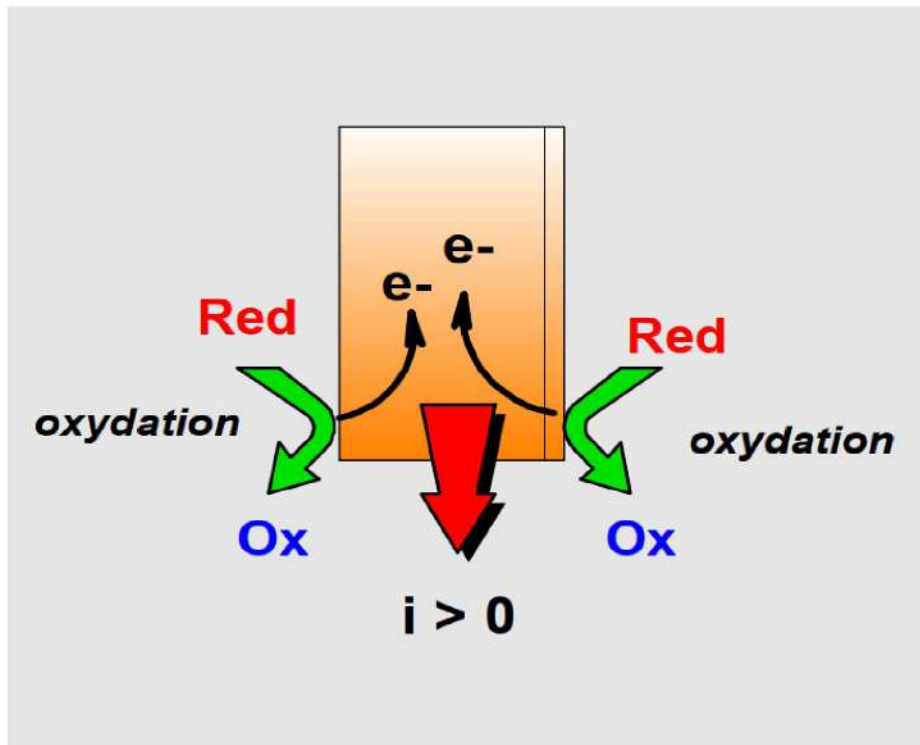


Figure IV.4 : la réaction anodique.

i_c et j_c sont respectivement l'intensité du courant et la densité de courant associées à la réaction dans le sens cathodique (transformation de O en R), tandis que i_a et j_a sont respectivement l'intensité du courant et la densité de courant associées à la réaction dans le sens anodique (transformation de R en O).

Par convention, i_a et j_a sont des grandeurs positives, tandis que i_c et j_c sont des grandeurs négatives.

Des équations précédentes, il résulte que la vitesse globale de la réaction électrochimique écrite dans le sens : $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightarrow \beta \text{Red}$, peut être définie par l'expression suivante :

$$V_{O \rightarrow R} = V_c - V_a = \frac{-i_c + i_a}{-nFS} = -\frac{-i}{nFS}$$

On peut également définir la vitesse globale de la réaction électrochimique dans le sens $\beta \text{ Red} \rightarrow \alpha \text{ Ox} + n e^-$ par :

$$V_{R \rightarrow O} = V_a - V_c = \frac{i_c + i_a}{nFS} = \frac{i}{nFS}$$

3.1 Facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique

Outre les traditionnels température et pression, la vitesse d'une réaction électrochimique est fortement affectée par l'état de surface de l'électrode (polissage, porosité, impuretés en surface, etc.). Le potentiel électrique auquel est portée l'électrode joue également un rôle prépondérant : c'est tout l'enjeu de ce cours. Enfin, le pH du milieu joue aussi un rôle important.

3.2 Polarisation d'une électrode et surtension

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydoréduction du couple rédox constitutif de l'électrode. Soit E_{thermo} ce potentiel (appelé aussi potentiel d'équilibre E_{eq}).

Si un courant circule dans le conducteur métallique, une réaction électrochimique se déroule et celui-ci prend un potentiel E différent, a priori, du potentiel thermodynamique. On dit que l'électrode se polarise.

On définit la surtension η par :

$$\eta = E_{\text{eq}} - E_{\text{thermo}}$$

La valeur de la surtension dépend, en particulier, de l'intensité qui traverse le conducteur métallique.

Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une oxydation, l'électrode est une anode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée positivement.

Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une réduction,

l'électrode est une cathode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée négativement.

L'application du Second Principe de la thermodynamique à la réaction électrochimique associé à la convention de signe pour l'intensité du courant permet de montrer que :

- ❖ Pour réaliser une oxydation ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.
- ❖ Pour réaliser une réduction ($i < 0$), il faut une surtension négative ($\eta < 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel inférieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.
- ❖ La surtension de l'anode est appelée surtension anodique, elle est notée η_a et $\eta_a > 0$.
- ❖ La surtension de la cathode est appelée surtension cathodique, elle est notée η_c et $\eta_c < 0$.

4. Courbe de polarisation (courbes intensité-potentiel)

4.1 Mesure expérimentale : montage expérimental à 3 électrodes

Le dispositif mis en œuvre pour tracer des courbes intensité-potentiel est un montage qui comporte trois électrodes, qui sont :

- ❖ L'électrode de travail : sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat ;
- ❖ L'électrode de référence, par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré ;
- ❖ La contre-électrode permettant le passage et la mesure du courant ; elle est aussi reliée au potentiostat.

La mesure du potentiel se fait entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tandis que la mesure de courant se fait avec l'électrode de travail et la contre-électrode. La grande impédance du voltmètre assure qu'aucun courant ne circule dans l'électrode de référence.

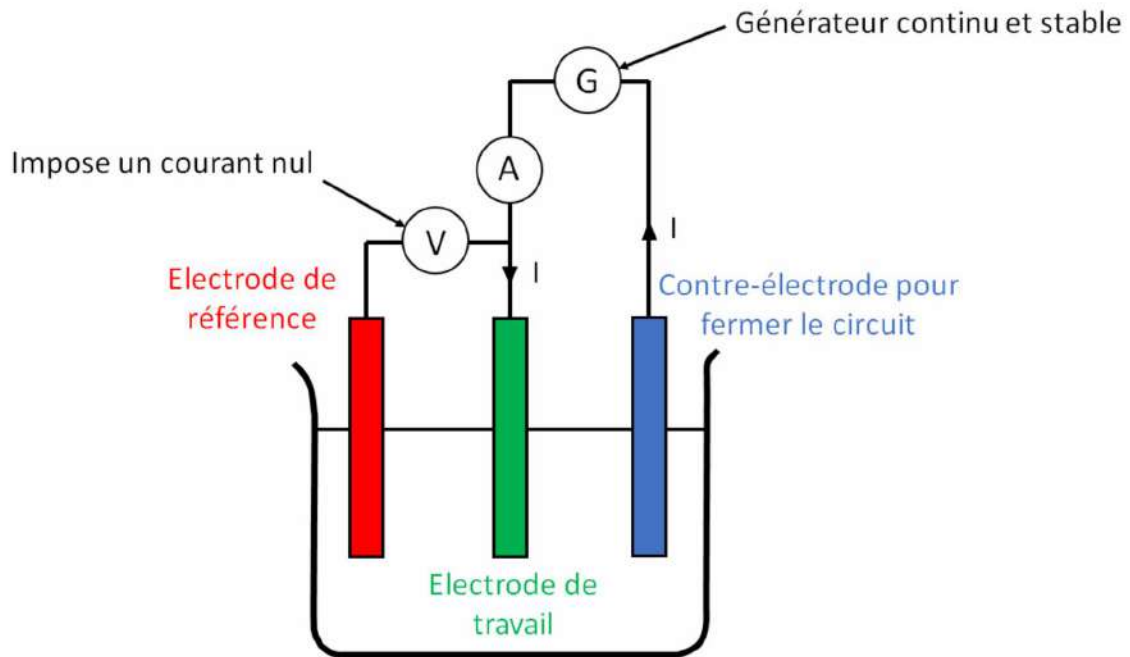


Figure IV.5 : montage à trois électrodes.

La vitesse d'une réaction électrochimique peut être reliée au courant électrique généré par l'échange d'électrons. Nous allons maintenant voir comment réagit un système électrochimique lorsqu'on lui impose un potentiel différent de son potentiel d'équilibre.

Pour cela, considérons une électrode de troisième espèce constituée par un métal inerte plongeant dans une solution contenant un mélange de deux espèces appartenant à un couple redox (Ox/Red).

Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode au repos (système métal + solution) est donné par la relation de Nernst (en assimilant activités et concentrations) :

$$E = E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail (électrode abandonnée à elle-même), le voltmètre indique une certaine valeur E_{eq} potentiel d'équilibre de l'électrode référence. Notons que ce potentiel est rarement égal au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple, donné par l'application de la formule de Nernst, par suite des contraintes cinétiques et des phénomènes complexes pouvant avoir lieu sur l'électrode.

Si l'on impose à ce système un potentiel différent de son potentiel d'équilibre, les concentrations en oxydant et en réducteur vont devoir évoluer en conséquence. Concrètement, le système va subir une oxydation ou une réduction afin de s'adapter aux nouvelles conditions qui lui sont imposées.

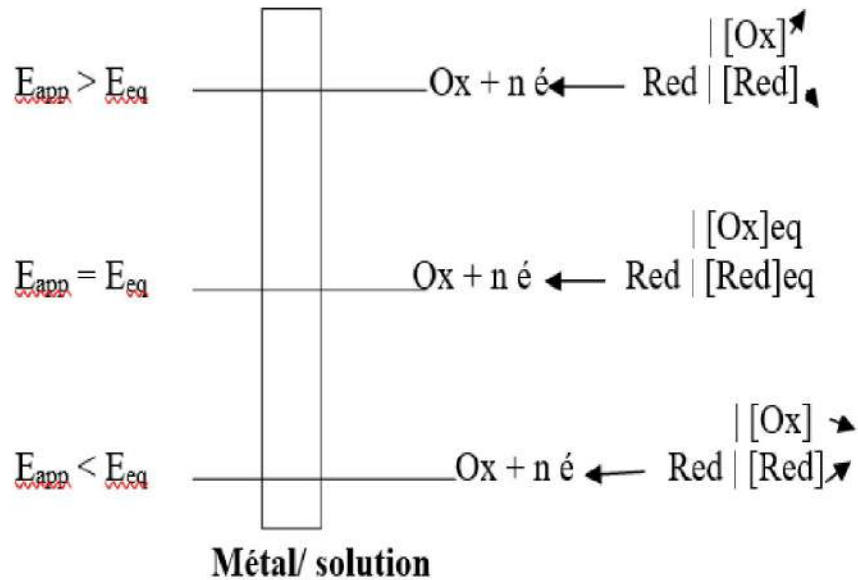


Figure IV.6 : contact métal-solution.

Trois cas sont possibles :

- 1- Si le potentiel appliqué est égal au potentiel d'équilibre E_{eq} , le circuit est nul et aucun phénomène macroscopique n'est visible ;
- 2- Si le potentiel appliqué est suffisamment inférieur au potentiel d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une réduction électrochimique de Ox et l'intensité est comptée négativement par convention : l'électrode se comporte en cathode ;
- 3- Si le potentiel appliqué est suffisamment supérieur au potentiel, l'ensemble constitué l'allure des courbes, d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une électrochimie de Red et l'intensité est comptée positivement : l'électrode se comporte en anode.

L'évolution du système ($E \rightarrow E_{\text{appliqué}}$) Va donc s'effectuer en oxydant ou en réduisant à la surface de l'électrode une espèce présente en solution. Ces transformations redox faisant intervenir un échange d'électrons, il sera possible d'étudier la cinétique de la transformation (vitesse d'échange électronique) en suivant l'évolution du courant électrique qui parcourt l'électrode.

Ces études sont réalisées en traçant des courbes « intensité/ potentiel » ou $i = f(E)$. À ce stade, nous n'étudierons les courbes $i = f(E)$ que d'un point de vue qualitatif afin de bien en comprendre le sens pratique. Les lois régissant les évolutions de ces courbes seront exposées plus loin.

Considérons toujours l'électrode de troisième type définie en début d'étape et appliquons un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du système.

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]_{\text{eq}}}{[\text{red}]_{\text{eq}}}$$

Donc :

$$E_{\text{app}}(\text{Ox/Red}) > E_{\text{eq}}(\text{Ox/Red}) \rightarrow [\text{Ox}] \text{ augmente et } [\text{Red}] \text{ diminue}$$

Comme expliqué précédemment, l'augmentation du potentiel d'électrode engendre l'oxydation de l'espèce jouant le rôle de réducteur au sein de couple (Ox/Red). En d'autres termes, nous forçons le système à subir une oxydation.

La cinétique de cette transformation : va être suivie en étudiant la variation de courant qui traverse l'électrode.

Représentons dans ce cas la courbe intensité/potentiel représentative du système si l'on impose un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du couple.

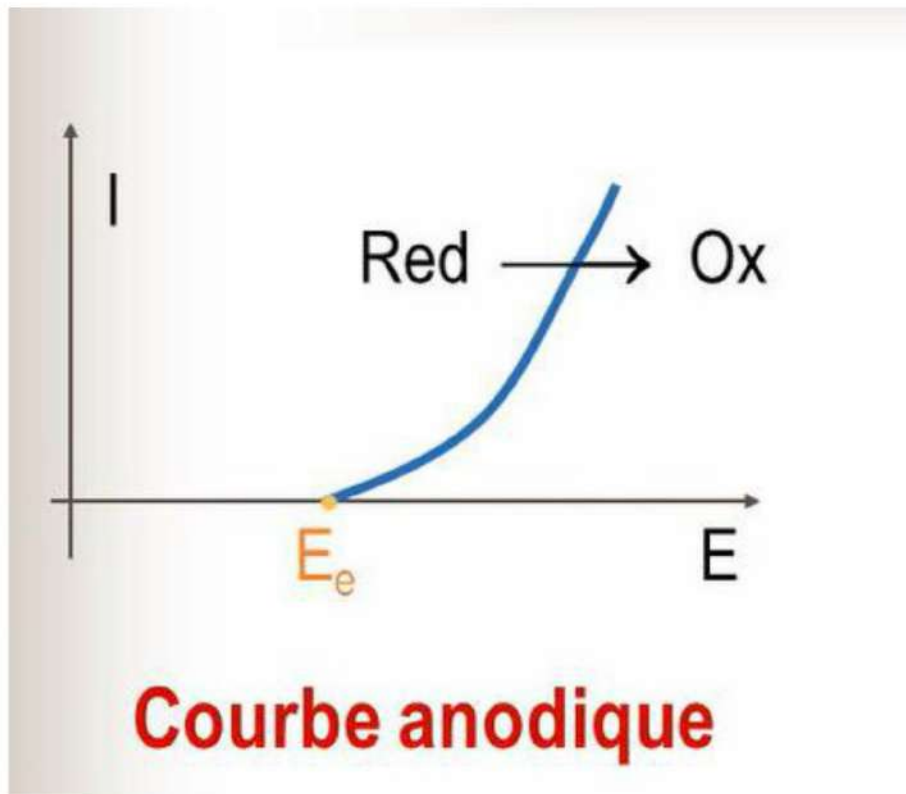


Figure IV.7 : courbe intensité/potentiel-courbe anodique.

Par contre, si l'on impose un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre du système, il va s'ensuivre une réduction (la circulation des électrons au sein du métal s'effectuera alors en sens inverse).

Courbe cathodique

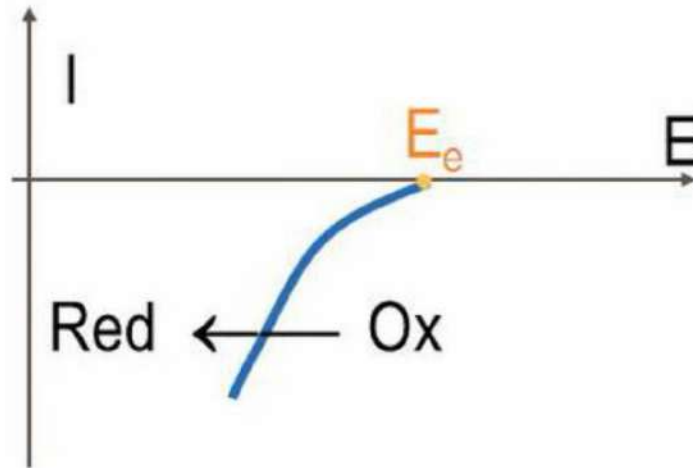


Figure IV.8 : courbe intensité/potentiel-courbe cathodique.

Le tracé des courbes intensité- potentiel ($i = f(E)$) ou densité de courant-potentiel ($j = f(E)$) pour s'affranchir de la dimension du conducteur métallique ou le tracé des courbes de polarisation $E = f(i)$ ou $E = f(j)$ permet d'étudier l'influence du potentiel imposé au conducteur métallique sur la vitesse de la réaction électrochimique se déroulant au niveau de cette électrode.

4.2 Systèmes rapides et systèmes lents

Le système est dit « rapide » ou électrochimiquement réversible, ce qui signifie que dès que l'on sort de l'équilibre du système (potentiel de Nernst), le système réagit rapidement et un courant est immédiatement détecté. Autrement dit, Si le système est rapide, le potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est parfaitement défini et est égal au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst. Ainsi, pour un mélange de Ox et de Red, on peut déterminer le potentiel d'équilibre du couple directement sur la courbe. En effet, le potentiel d'équilibre est défini pour un courant nul, il suffit de lire la valeur de E qui correspond à $i = 0$.

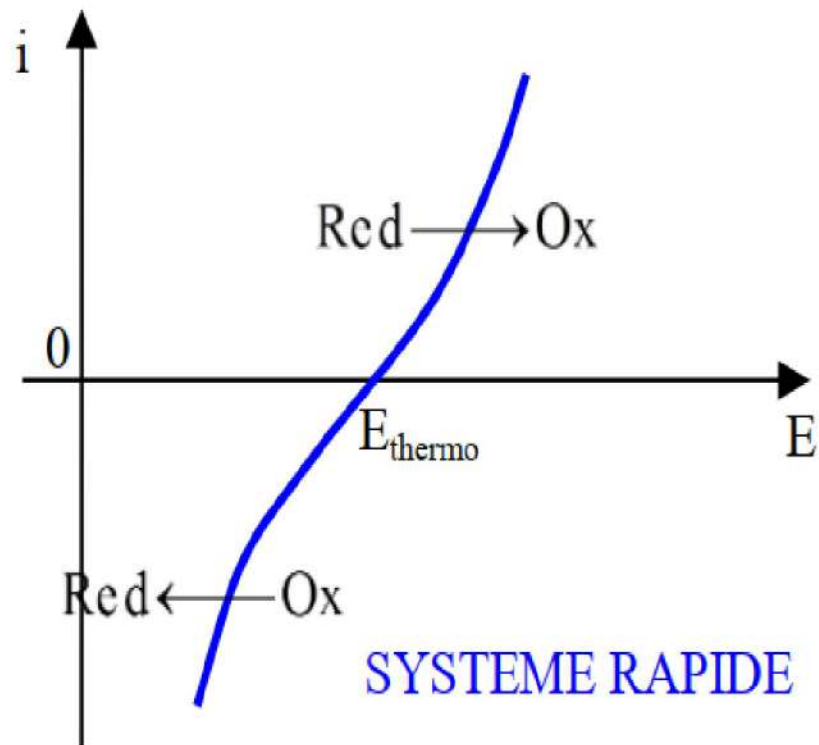


Figure IV.9 : système rapide.

Le système est dit lent ou électrochimiquement irréversible, ce qui signifie que le système ne réagit pas immédiatement et il est nécessaire d'appliquer une surtension η , afin de voir la réaction démarrer. Cette surtension reflète la différence entre la prévision thermodynamiques (la relation de Nernst nous dit qu'appliquer un potentiel différent du potentiel d'équilibre engendre une oxydation ou une réduction) et la réalisation réelle de transformation (la réaction subit une sorte de retard à l'allumage traduisant la cinétique du phénomène).

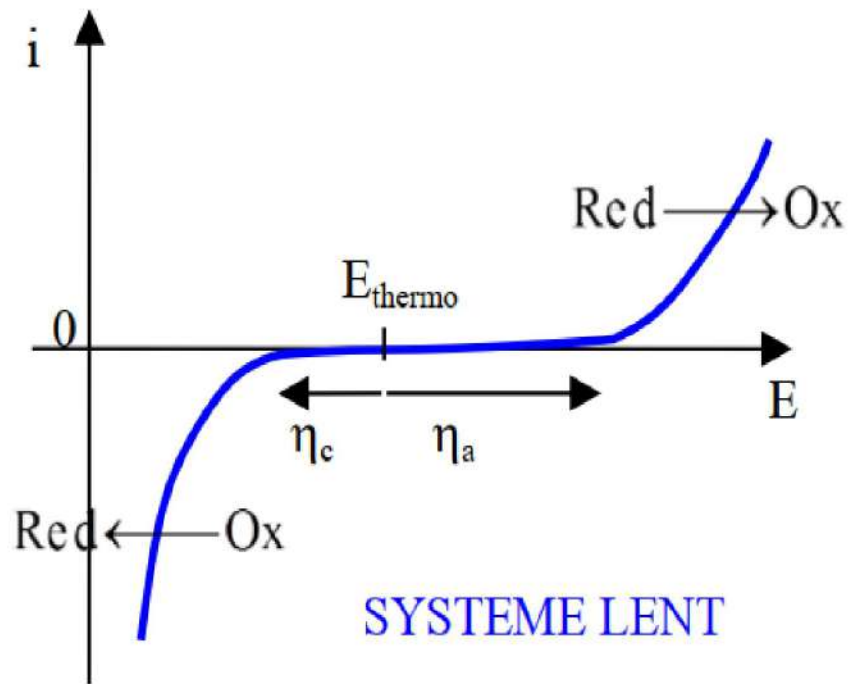


Figure IV.10 : système lent.

4.3 Loi de Butler-Volmer

L'intensité du courant détecté étant proportionnelle à la vitesse globale de la réaction électrochimique, on peut ainsi écrire :

$$i = nSFv = nFS(V_a - V_c)$$

D'autre part il est possible d'exprimer les vitesses anodique et cathodique en fonction de la concentration des espèces Ox et Red présentes au voisinage de l'électrode au temps « t ».

$$V_a = K_a C_{Red}(t)$$

$$V_c = K_c C_{Ox}(t)$$

$C_{red}, C_{ox}(t)$: les concentrations des espèces Ox et Red ;

K_a » et « K_c : les constantes de vitesses anodique et cathodique.

Les constantes de vitesses électrochimiques « K_a » et « K_c » peuvent être exprimées en fonction de l'enthalpie d'activation selon l'expression suivante :

$$K = K_0 e^{\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)}$$

K_0 : est la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique en $m.s^{-1}$.

Ces constantes vont finalement dépendre du potentiel appliqué à l'électrode ainsi que le potentiel d'équilibre du couple considéré et un coefficient α appelé coefficient de transfert de charge $0 < \alpha < 1$, sa valeur généralement $\alpha = 0,5$.

$$K_a = K_0 e^{\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)}$$

$$K_c = K_0 e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^\circ)\right)}$$

Si on remplace la V_a et V_c par leurs expressions dans la relation courant-vitesse, on obtient :

$$i = nFS(V_a - V_c) = nFS(K_a \cdot C_{Red}(0, t) - K_c \cdot C_{Ox}(0, t))$$

Remplaçons les constantes de vitesse électrochimiques par leurs expressions présentées précédemment :

$$i = nFSK_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \cdot C_{Red}(0, t) - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \cdot C_{Ox}(0, t) \right]$$

Faisons intervenir le terme de surtension et la concentration de l'espèce oxydante et réductrice par le biais de la relation de Nernst dans cette dernière expression, on obtient :

$$i = nFSK_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} \cdot \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*}\right)^{1-\alpha} \cdot C_{Red}(0, t) - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right)} \cdot \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*}\right)^{-\alpha} \cdot C_{Ox}(0, t) \right]$$

Finalement, on obtient :

$$i = i_0 \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} - e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right)} \right)$$

Cette expression est la relation de Butler-Vomer.

4.4 Approximation de Tafel

Pour les systèmes irréversibles, dès lors que la surtension devient importante, l'un des deux termes dans l'équation de Butler-Volmer devient négligeable devant l'autre : on parle d'approximation de Tafel.

Si $\eta \rightarrow \infty$, c-à-d. pour la portion de la courbe où $E \gg E_{eq}$, le courant considéré est essentiellement dû à la réaction d'oxydation. On obtient donc :

$$i = i_0 e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right)}$$

Si $\eta \rightarrow -\infty$, c-à-d. pour la portion de la courbe où $E_{eq} \gg E$, le courant considéré est essentiellement dû à la réaction de réduction. On obtient donc :

$$i = -i_0 e^{\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta\right)}$$

Chapitre V

Méthodes et techniques électrochimiques

1. Introduction

Les systèmes électrochimiques sont caractérisés par leur potentiel standard (grandeur thermodynamique) et par leur constante de vitesse de transfert d'électrons (grandeur cinétique mise en évidence par la mesure du courant). Ainsi, l'étude expérimentale d'un système électrochimique repose sur l'analyse des relations courant/potentiel. Les méthodes voltampérométriques sont parmi les méthodes électrochimiques les plus utilisées.

2. Voltampérométrie

2.1 Définition

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie.

2.2 Principe

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Pour pouvoir imposer le potentiel d'électrode, le faire varier et produire ainsi des réactions électrochimiques, il faut opérer dans une cellule d'électrolyse comportant trois électrodes auxquelles un circuit extérieur se trouve connecté. Le potentiel de l'électrode principale où doivent avoir lieu les réactions que l'on désire produire, électrode dite indicatrice (ou encore, électrode de travail) peut être contrôlé

avec l'aide d'une électrode de référence. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode dite contre-électrode (le potentiel de la contre-électrode n'ayant en général pas besoin d'être lui-même contrôlé). Celle des deux électrodes qui est traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée par le terme de cathode. L'autre électrode, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est désignée par le terme d'anode. Une inversion du sens du courant dans le circuit (au cours de la variation du potentiel) intervertit les rôles des deux électrodes.

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode, nécessaire pour que la tension entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique. La mesure automatique du courant peut aussi être effectuée et portée en fonction du potentiel, point par point. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme. Outre cet aspect essentiel lié à la procédure expérimentale de détermination des voltampérogrammes, il est important de considérer les différents dispositifs d'électrode indicatrice. Nous limiterons notre étude ici aux électrodes indicatrices solides.

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltampérométrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution. Il y a ainsi plusieurs méthodes voltampérométriques qui se distinguent entre elles par des modalités différentes sur le plan instrumental. Avec un dispositif d'électrode indicatrice permettant d'opérer en régime de diffusion convective stationnaire (dispositif d'électrode indicatrice tournante), la méthode est dénommée voltampérométrie en régime stationnaire ou voltampérométrie hydrodynamique. L'obtention de la diffusion stationnaire impose la réalisation d'un

balayage de potentiel relativement lent. Les voltampérogrammes obtenus en l'absence de toute convection, c'est-à-dire en régime de diffusion naturelle pure (dispositif d'électrode indicatrice immobile, ainsi que la solution électrolytique), sont de morphologie différente de celle des précédents et correspondent ainsi à une autre forme de voltampérométrie. Ces voltampérogrammes ont pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel, laquelle peut être rendue très élevée. Par ailleurs, la réalisation de balayage aller et retour donne naissance à des voltampérogrammes présentant un tracé différent au retour et à l'aller. La méthode correspondant à cette procédure est la voltampérométrie cyclique.

La voltampérométrie hydrodynamique et la voltampérométrie cyclique sont deux méthodes électroanalytiques basées sur des mesures dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Les courbes obtenues (qui sont caractéristiques de la solution électrolytique) peuvent être utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes. La connaissance de l'évolution des voltampérogrammes lors d'une réaction permet d'en suivre le cours et ainsi de mettre au point, par exemple, des méthodes de détection ampérométriques ou potentiométriques. Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique, soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique. De même, les conditions dans lesquelles doit s'effectuer une coulométrie ou un dosage coulométrique peuvent se déterminer à l'aide du tracé des voltampérogrammes.

La figure 1 ci-dessous permet de situer la place de la voltampérométrie sur électrode solide parmi les autres techniques électroanalytiques. Pour cela, nous avons classé les méthodes électroanalytiques dynamiques de caractérisation des réactions électrochimiques dans deux catégories se différenciant par l'amplitude du signal d'excitation. Pour une description complète des méthodes, nous avons aussi considéré celles basées sur des mesures en l'absence de courant (à l'équilibre) et celles basées sur des mesures dans des conditions d'électrolyse non négligeable (la coulométrie)

Nous présentons dans la première partie de cet article les bases théoriques des caractéristiques courant-potentiel à une électrode solide en traitant, d'une part, la cinétique du transfert de charge simple, et d'autre part l'intervention du transport de la matière en régime de diffusion convective stationnaire et en régime de diffusion naturelle pure. Nous montrons aussi comment la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie dérivent de la voltampérométrie en renvoyant aux chapitres correspondants du traité. Nous présentons dans le deuxième paragraphe de cette première partie la mise en œuvre des techniques voltampérométriques (matériaux des électrodes, appareillages, domaine d'électroactivité etc.).

La deuxième partie de l'article expose les applications analytiques des techniques voltampérométriques aux cas de l'étude thermodynamique des réactions en solution, à l'étude cinétique des mécanismes réactionnels couplés au transfert électronique et à l'étude des phénomènes d'adsorption.

La troisième partie traite des techniques électroanalytiques dérivées de la voltampérométrie et se termine par les principes et les applications de la voltampérométrie avec diverses géométries d'électrode.

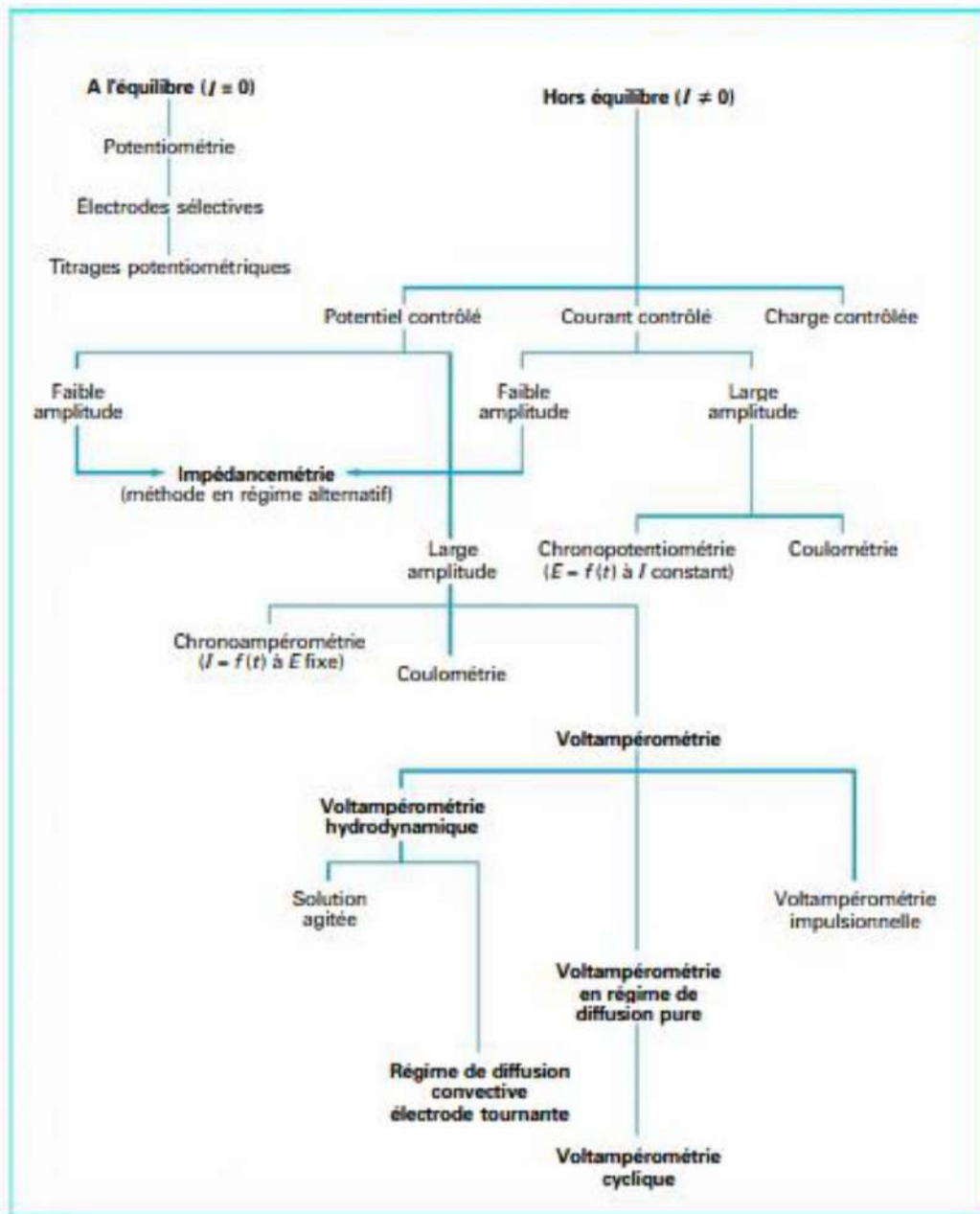


Figure V.1 : place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques.

Les systèmes électrochimiques sont caractérisés par leur potentiel standard (grandeur thermodynamique) et par leur constante de vitesse de transfert d'électrons (grandeur cinétique mise en évidence par la mesure du courant). Ainsi, l'étude expérimentale d'un système électrochimique repose sur l'analyse des relations

courant/potentiel. Les méthodes voltampérométriques sont parmi les méthodes électrochimiques les plus utilisées.

2.3 Modalités expérimentales

En analyse électrochimique, le choix des conditions va déterminer le type d'expériences, comme :

- ❖ Les voltampérométries (voltammétries), le potentiel de l'électrode suit une consigne et on mesure le courant qui en résulte pour obtenir des courbes intensité/potentiel ;
- ❖ Les chronoampérométries, le potentiel de l'électrode est fixé et on mesure le courant qui en résulte pour obtenir des courbes intensité/temps ;
- ❖ Les chronocoulométries, le potentiel de l'électrode est fixé, on mesure le courant qui en résulte et l'intégration du courant donne des courbes quantité d'électricité/temps ;
- ❖ Les chronopotentiométries, on applique un courant à l'électrode et on mesure le potentiel que prend l'électrode pour obtenir des courbes potentiel/temps.

3. Chronopotentiométrie

Les techniques électroanalytiques font intervenir essentiellement trois grandeurs (ou une fonction qui en dérive, par exemple l'impédance électrochimique) qui sont le courant i , le potentiel E et le temps t . Etymologiquement, la chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t . Cependant, d'après les recommandations de l'IUPAC (International union of pure and applied chemistry), elle se limite aux techniques pour lesquelles :

- ❖ D'une part, le signal d'excitation i est constant ou variable avec le temps t (tout au moins lors d'une première impulsion dans le cas de trains d'impulsions) et non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) ;
- ❖ D'autre part, le transfert de matière est assuré par la seule diffusion.

Ceci exclut les techniques de potentiométrie et de titrages potentiométriques à courant nul, et à courant constant en cas de régime de diffusion forcée (agitation de la solution).

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électro-actives qui en résulte entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice.

Il est possible – comme l'a montré précédemment Reinmuth – de visualiser en trois dimensions cet aspect. La figure 1 fournit en effet la relation qui existe entre les trois grandeurs fondamentales : courant i , tension E et temps t (ce diagramme a été tracé dans le cas général d'un système électrochimique rapide correspondant à la réduction d'une espèce oxydante – Ox – soluble en une autre espèce soluble). Elle permet de faire la liaison entre les différentes techniques électrochimiques faisant intervenir un signal d'excitation monotone.

C'est ainsi par exemple que la chronopotentiométrie à courant constant conduit à des réponses $E = f(t)$ – appelées chronopotentiogrammes – obtenues par l'intersection de la surface (en bleu sur la figure 1) par un plan horizontal. Ces chronopotentiogrammes sont indiqués en pointillés, et projetés sur le plan tension-temps, sur lequel on met en évidence l'existence du « temps de transition » τ .

Une intersection de cette surface par un plan parallèle au plan courant-tension (plan vertical) définit les réponses obtenues en voltamétrie à échantillonnage du courant (à temps constant), tout à fait analogues aux courbes courant-tension obtenues en régime de diffusion convective (voltamétrie). Les réponses relatives à la voltamétrie à balayage linéaire ($i = f(t)$) s'obtiennent par l'intersection de la surface (i, E, t) par un plan oblique dont l'angle avec le plan courant-tension définit la vitesse de variation de la tension. D'une façon analogue, la chronopotentiométrie à variation linéaire du courant fournit des chronopotentiogrammes dont l'allure est fournie par l'intersection de la surface (i, E, t) par un plan oblique dont l'angle avec le plan courant-tension définit la vitesse de variation du courant.

TD N° 1

Exercice 1

La fiche technique d'une cellule conductimétrique commerciale indique que sa constante de cellule a pour valeur $k = 90 \text{ m}^{-1}$.

Pour vérifier cette information, on plonge la cellule dans une solution étalon de chlorure de potassium de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en soluté apporté à la température $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La cellule est reliée à un ampèremètre et à un voltmètre sur lesquels on lit : $I = 0,80 \text{ mA}$ et $U = 0,50 \text{ V}$.

1. Exprimer puis calculer la conductance G en mS de la portion de la solution comprise entre les électrodes.
2. Exprimer la conductivité σ de cette solution en fonction des conductivités molaires ioniques λ_i des ions présents dissous et de leur concentration.
3. Calculer la valeur de cette conductivité.

Exercice 2

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes de surface $S = 2 \text{ cm}^2$ séparées d'une distance $L = 1,5 \text{ cm}$ et soumises à une tension continue $U = 1,2 \text{ V}$. La cellule est immergée dans une solution ionique : l'intensité du courant traversant la cellule mesure $I = 7 \text{ mA}$.

- 1) Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule.
- 2) Exprimer et calculer en cm^{-1} et en m^{-1} la constante k de la cellule
- 3) Exprimer et calculer la conductivité de la solution en unité S.I .
- 4) En modifiant la géométrie de la cellule, l'intensité du courant devient $I' = 10,5 \text{ mA}$
 - a) Déterminer la constante k' de la cellule modifiée.
 - b) En supposant que la distance entre les électrodes est inchangée que vaut leur surface ?

Exercice 3

Soit une solution de bromure de sodium **NaBr** de concentration de 5.10^{-3} M.

1. Calculer les concentrations molaires des ions solvatés en solution.
2. Calculer la conductivité de la solution.

Données

$$\lambda(\text{Na}^+) = 5.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda(\text{Br}^-) = 7,8.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

Exercice 4

La conductivité à 18°C d'une solution saturée de fluorure de calcium (**CaF₂**) est de $3,71.10^{-3}$ S /m.

- ❖ Déduire les concentrations molaires des ions en **mol/l** de cette solution à 18°C .

Données

$$\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 10,5.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda(\text{F}^-) = 4,04.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

Exercice 5

Une solution aqueuse contient $2,0 \times 10^{-2}$ **mol.L⁻¹** de sulfate de cuivre (II), 30×10^{-3} **mol.L⁻¹** de nitrate de baryum et 80×10^{-3} **mol.L⁻¹** de sulfate de sodium.

- ❖ Calculer la conductivité de cette solution à 25°C .

Exercice 6

À 25°C , on mélange un volume $V_1 = 100$ mL d'une solution aqueuse **S₁** de bromure de potassium, de concentration molaire **C₁** égale à $1,08.10^{-3}$ **mol.L⁻¹**, avec un volume $V_2 = 200$ mL d'une solution aqueuse **S₂** d'iodure de sodium, de concentration molaire **C₂** égale à $9,51.10^{-4}$ **mol.L⁻¹**. On note **V** le volume du mélange.

1. Calculer la concentration molaire de chaque ion du mélange en **mol.m⁻³**.
2. En déduire la conductivité **σ** du mélange.
3. Déterminer les conductivités **σ₁** et **σ₂** des solutions avant mélange.

4. Quelle est la relation entre la conductivité du mélange, σ_1 et σ_2 , V_1 et V_2 .
5. Calculer la conductivité κ du mélange réalisé à partir de $V_1 = 50 \text{ mL}$ de S_1 et $V_2 = 300 \text{ mL}$ de S_2 .

Données

$\lambda(\text{I}^-) = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Br}^-) = 76,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 7

On mélange un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution, notée (1), de chlorure de magnésium ($\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire en soluté apporté $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 200 \text{ mL}$ d'une solution, notée (2), de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire en soluté apporté C_2 inconnue. La conductivité σ de la solution obtenue est de $25,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. Aucune transformation chimique ne se produit lors du mélange des deux solutions.

1. Donner l'expression littérale de la quantité de matière de chacun des ions présents dans la solution après le mélange.
2. En déduire l'expression littérale de la concentration molaire effective de tous les ions présents en solution après le mélange.
3. Donner l'expression littérale de la conductivité σ de la solution après le mélange en fonction des concentrations C_1 et C_2 , des volumes V_1 et V_2 et des conductivités molaires ioniques λ_i des ions présents dans la solution.
4. En déduire la concentration C_2 de la solution de chlorure de sodium.

Données

$\lambda\text{Cl}^- = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1})$; $\lambda\text{Mg}^{2+} = 106 \cdot 10^{-4} \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1})$; $\lambda\text{Na}^+ = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1})$

Exercice 8

Une solution aqueuse contient :

- ❖ du chlorure de sodium (concentration : $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$)
- ❖ du sulfate de sodium (concentration : $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$)
- ❖ du nitrate de potassium (concentration : $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$)

1. Calculer la conductivité de cette solution.

2. Calculer la conductance et la résistance de la cellule conductimétrique plongeant dans cette solution, les électrodes ont une surface de $2,037 \text{ cm}^2$ et sont distantes de $0,531 \text{ cm}$.

Exercice 9

Calculer la conductivité d'une solution contenant du nitrate d'argent (AgNO_3) à la concentration 0.1 M et de l'acide nitrique (HNO_3). Le pH de la solution est égal à 1.

Données

$$\lambda(\text{H}^+) = 350 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda(\text{Ag}^+) = 60 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda(\text{NO}_3^-) = 71 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}.$$

Exercice 10

Avec une même cellule conductimétrique, on mesure les conductances de solutions de concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, de chlorure de sodium NaCl (solution S_1), de chlorure de potassium KCl (solution S_2) et d'hydroxyde de sodium NaOH (solution S_3), On trouve respectivement : $G_1 = 137 \mu\text{S}$, $G_2 = 171 \mu\text{S}$, $G_3 = 268 \mu\text{S}$.

- ❖ Dédurre de ces valeurs, la conductance G d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH , de même concentration C_0 , que l'on mesurerait avec la même cellule.

Exercice 11

On réalise une solution S_0 par dissolution de $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ d'acide nitrique dans l'eau. La mesure de la conductivité de S_0 est $\sigma_0 = 421.10^{-3} \text{ S/m}$. Une autre

solution S_1 est obtenue par dissolution d'acide nitrique dans l'eau à une concentration C_1 inconnue. La mesure de la conductivité de S_1 dans les mêmes conditions expérimentales que celle de S_0 donne $\sigma_1 = 210 \cdot 10^{-3} \text{ S / m}$.

❖ En déduire celle de S_1 .

Exercice 12

Un électrolyte binaire faible **AB** se dissocie en solution aqueuse selon l'équilibre :



Sa constante d'équilibre de dissociation est égale à 10^{-3} .

❖ Déterminer le taux de dissociation de cet électrolyte dans une solution à $C = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Exercice 13

Une cellule de conductimètre a une résistance de $122,549 \Omega$ lorsqu'elle contient une solution de **KCl 0,01 M**. Elle a une résistance de $313,152 \Omega$ si elle contient une solution d'acide propionique (C_2H_5COOH) de $0,135 \text{ M}$. Sachant que la conductivité molaire limite Λ° de C_2H_5COOH est de $386,96 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{mol}^{-1}$ et la conductivité de la solution de **KCl** est de $1,224 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.

- Calculer le degré et la constante de dissociation d'acide propionique.

Exercice 14

La résistance d'une solution diluée de 100 ml de **ZnCl₂** de concentration C_0 est égale à 300Ω .

1. Calculer cette concentration C_0 .

2. On ajoute 100 ml de sulfate de zinc (**ZnSO₄**) de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, calculer la nouvelle conductivité spécifique de la solution

Données

$\lambda(\text{Zn}^{2+}) = 56 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 76 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 81 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $k = 1 \text{ cm}^{-1}$

Exercice 15

Lorsqu'on plonge la cellule d'un conductimètre dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, on a une résistance de 587Ω . Pour une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, la résistance vaut 290Ω , et pour une solution de chlorure de sodium (NaCl) $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, la résistance est 1985Ω . Connaissant $\Lambda^\circ(\text{NaCl}) = 126.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$. Déterminer la constante de la cellule, la conductivité molaire limite du sulfate de sodium (Na_2SO_4) et la résistance lorsque la cellule plonge dans une solution de sulfate de sodium $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. (Les solutions étant diluées, on assimilera Λ à Λ_0).

Exercice 16

On applique un potentiel de 1.28 V entre deux électrodes en platine séparées d'une distance égal 153 mm et remplie d'une solution de PbCl_2 (0.1 N).

- ❖ Calculer la mobilité et nombre de transport pour chaque ion, ainsi que la conductivité équivalente limite et la conductivité ionique.

Données

$V_{\text{Cl}^-} = 68.10^{-6} \text{ m/s}$; $V_{\text{Pb}^{2+}} = 70.10^{-6} \text{ m/s}$.

Exercice 17

Un courant électrique de 0.01 A est appliqué à travers une cellule d'électrolyse constituée de deux électrodes en platine de section 1 cm^2 et remplie d'une solution de CsBr (0.1 N).

- ❖ Calculer la vitesse des ions Cs^+ , sachant que $\lambda(\text{Cs}^+) = 50 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{Br}^-) = 52 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$,

Exercice 18

La conductivité κ de l'électrolyte acide chlorhydrique en solution dans l'eau a été mesurée à différentes concentrations. Les résultats sont résumés ci-dessous.

Concentration (mol/L)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$
Conductivité (10^{-3} S.m^{-1}) 1)	21,15	42,15	207,9	412,0	1995,5

- En utilisant la loi de Kohlrausch, calculer la conductivité molaire à dilution infinie et le coefficient dépendant de l'électrolyte.

TD N° 2

Exercice 1

On réalise une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) en dissolvant **0,005 moles** de ce sel dans un litre d'eau déminéralisée. On suppose que la dissolution du soluté est totale.

- 1- Calculer la force ionique de la solution obtenue.
- 2- Calculer les coefficients d'activité des ions calcium (Ca^{2+}) et chlorure (Cl^-).

Exercice 2

- ❖ Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans MgCl_2 10^{-3} mol/L et dans LaCl_3 de même concentration.

Exercice 3

On se propose de calculer la force ionique d'une solution dont on fait varier la concentration en soluté. Dans un premier temps, on dissout une certaine quantité de chlorure de potassium (KCl), telle que la concentration soit égale à $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Cette solution constitue la solution **A**. Par suite, on ajoute à **50 mL** de la solution **A**, **50 mL** d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Ce mélange constitue la solution **B**.

1. Calculer la force ionique de la solution **A**.
2. Calculer les coefficients d'activité des espèces contenues dans la solution **A**.
3. Calculer la force ionique de la solution **B**.
4. Calculer les coefficients d'activité des espèces contenues dans la solution **B**.

Exercice 4

- ❖ Calculer les concentrations et les activités moyennes pour les solutions suivantes : NaCl et ZnCl_2 à $C_0 = 10^{-3}$ mol/L.

Exercice 5

La conductivité d'une solution saturée de chlorure d'argent à 20 °C est $1,33.10^{-6}\text{ S.cm}^{-1}$. Si les conductivités ioniques limites de Ag^+ et Cl^- à cette température, sont respectivement $56,9$ et $68,4\text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

- ❖ Calculer la solubilité de AgCl .

Exercice 6

- ❖ Calculer le produit de solubilité K_s de CaSO_4 si sa solubilité est 2 g/L .

Exercice 7

On désire mesurer la solubilité s , exprimé en g.L^{-1} , du chlorure de plomb PbCl_2 (s). La solubilité s d'un soluté est définie comme étant la masse maximale de ce soluté pouvant être dissoute dans un litre d'eau à une température donnée. Pour préparer une solution saturée, on dissout petit à petit dans un récipient à 25 °C , tout en agitant, du chlorure de plomb dans de l'eau jusqu'à ce qu'il reste du solide au fond du récipient. On filtre la solution obtenue afin de récupérer uniquement la solution saturée. On prélève un volume $V = 50\text{ mL}$ de cette solution saturée et on mesure sa conductance à 25 °C : $G = 9,48.10^{-3}\text{ S}$.

1. Ecrire l'équation de la dissolution du chlorure de plomb dans l'eau.
2. Exprimer la conductance G de la solution en fonction des concentrations molaires effectives des ions en solution et des conductivités molaires ioniques.
3. Exprimer les concentrations molaires effectives des différents ions en fonction de la concentration molaire C en soluté apporté.
4. En déduire la concentration molaire C en soluté apporté en mol.L^{-1} .
5. Quelle est la solubilité s du chlorure de plomb dans l'eau à 25 °C ?

Données

$\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,3.10^{-4}\text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1})$; $\lambda_{\text{Pb}^{2+}} = 140.10^{-4}\text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $k = 0,020\text{ m}^{-1}$; $M(\text{Pb}) = 207,2\text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5\text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 8

Dans une cellule d'électrolyse, on utilise un courant de **15 A** pour faire un dépôt de nickel dans un bain de sulfate de nickel **NiSO₄**. **Ni** et **H₂** se forment simultanément à la cathode. Le rendement en courant par rapport à la formation de **Ni** est de **60%**.

- 1- Combien de grammes de nickel se déposent-ils sur la cathode en une heure ?
- 2- Quelle est l'épaisseur du dépôt si la cathode est constituée par une feuille de métal carrée de **4 cm** de côté, le dépôt ayant lieu sur les deux faces ?
- 3- Quel est le volume de **H₂** (mesuré dans les conditions normales) formé en une heure ?

Données

$$\rho_{\text{Ni}} = 8.9 \text{ g/cm}^3, M(\text{Ni}) = 58.7 \text{ g/mol}$$

TD N°3

Exercice 1

Pour chaque couple, écrire la demi-équation redox correspondant :

1. $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$;
2. $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$;
3. $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$;
4. $(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd})$;
5. $(\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl})$.

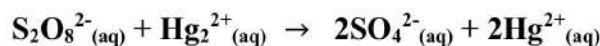
Exercice 2

Equilibrez les équations suivantes à l'aide des nombres d'oxydation et indiquez : l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur.

- a) $\text{HPO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{P} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{AsH}_3 + \text{KClO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KCl}$
- c) $\text{AsH}_3 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KCl}$
- d) $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- e) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- f) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
- g) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- h) $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- i) $\text{Sb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- j) $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- k) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- l) $\text{Cl}^- + \text{H}^3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

Exercice 3

On donne l'équation suivante :

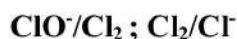


1. Identifier les deux couples rédox mis en jeu dans cette réaction d'oxydoréduction.
2. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à ces couples.
3. Déterminer quels sont, respectivement, l'oxydant et le réducteur dans la transformation étudiée.

Exercice 4

L'eau de Javel, désinfectant d'usage courant, est fabriquée par action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium.

1. Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les deux couples donnés ci-dessous.



Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

2. A partir de ces deux demi-équations d'oxydoréduction, donner une équation chimique ayant pour seuls réactifs $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ et H_2O .
3. Ecrire l'équation de la réaction acidobasique entre les ions oxonium et les ions hydroxyde.
4. En combinant les deux dernières équations, écrire l'équation chimique de synthèse de l'eau de Javel.

Exercice 5

Dans chaque cas, désigner l'oxydant et le réducteur de chaque couple :

1. NH_2OH , N_2
2. NO , N_2O
3. NO , N_2
4. N_2 , NO_2^-

5. NO, NO₃⁻
6. NO₂, NO₃⁻
7. NH₄OH, N₂

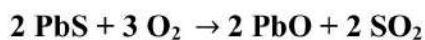
Exercice 6

Déterminez le nombre d'oxydation de l'élément souligné dans chaque formule :



Exercice 7

L'extraction d'un métal de son minerai repose toujours sur des réactions d'oxydo-réduction. Ainsi, pour isoler le plomb de la galène, **PbS**, on oxyde d'abord **PbS** selon :



Après quoi, on traite l'oxyde de plomb par le monoxyde de carbone (**CO**) pour produire du Pb pur :

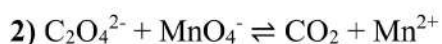
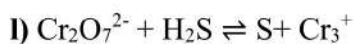


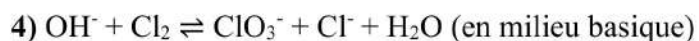
Dans chacune de ces réactions :

- A. Identifier quels sont les atomes oxydés et réduits.
- B. Identifier quels sont les réducteurs et les oxydants.
- C. Déterminer le nombre d'électrons transférés lors de chaque réaction.

Exercice 8

Compléter et équilibrer les réactions d'oxydo- réduction suivantes :




Exercice 9

- Compléter le tableau suivant avec RX s'il y a réaction et « — » s'il n'y a pas de réaction.

	Fe^{2+}	Au^{3+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}
Fe	—			
Au		—		
Ni			—	
Pb				—

Données

$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,52 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.

Exercice 10

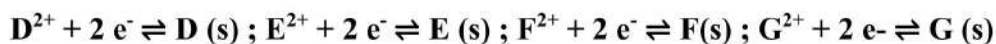
Soit le tableau suivant qui donne des informations sur les réactions possibles entre deux substances :

	V^{2+}	Cd^{2+}	Ti^{2+}	Ga^{3+}
V	—	Rx	—	Rx
Cd	—	—	—	
Ti	Rx	Rx	—	Rx
Ga	—	Rx	—	

- Classer les quatre demi-réactions de la plus forte oxydation à la plus faible.

Exercice 11

Soient les quatre demi-réactions suivantes :



Sachant que F^{2+} réagit avec $D(s)$, $E(s)$ et $G(s)$, que D^{2+} ne réagit avec aucun des trois métaux et que G^{2+} ne réagit qu'avec $D(s)$.

- Classer les quatre demi-réactions de la plus forte oxydation à la plus faible.

Exercice 12

Ecrire l'équation de chacune des réactions suivantes :

1. On jette un morceau de sodium (**Na**) dans l'eau (**H₂O**).
2. On jette un morceau de zinc dans une solution aqueuse de (**HCl**).
3. On jette un morceau de cuivre dans une solution aqueuse de (**HCl**).
4. On mélange de l'eau de chlore (**Cl₂**) avec une solution aqueuse de **KBr**.
5. On jette un morceau de cuivre dans une solution aqueuse de **HNO₃**.
6. On jette un morceau de zinc dans une solution aqueuse de **AgNO₃**.
7. On mélange de l'eau de brome (**Br₂**) avec une solution aqueuse de **NaI**.
8. On mélange de l'eau d'iode (**I₂**) avec une solution aqueuse de **KBr**.

Données

$E^{\circ} (H_2O / H_2) = - 0,82 \text{ V}$; $E^{\circ} (Na^{+}/Na) = - 2,71 \text{ V}$; $E^{\circ} (H^{+}/H_2) = 0 \text{ V}$; $E^{\circ} (Cl_2/Cl^{-}) = 1,36 \text{ V}$; $E^{\circ} (Br_2/Br^{-}) = 1,06 \text{ V}$; $E^{\circ} (K^{+}/K) = - 2,93 \text{ V}$; $E^{\circ} (NO_3^{-} /NO) = 0,96 \text{ V}$; $E^{\circ} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$; $E^{\circ} (I_2/I^{-}) = 0,54 \text{ V}$.

Exercice 13

On dispose d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (**SnCl₂**) de concentration **12 g.l⁻¹**. On verse **50 cm³** de cette solution dans un bécher, on y plonge une lame de zinc.

1. Que se passe-t-il ? Ecrire l'équation de la réaction.

2. Quelle masse de métal récupère-t-on sur la lame de zinc quand la réaction est terminée ?

Données

$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$; $M(\text{Sn}) = 119 \text{ g/mol}$.

Exercice 14

Une pile Daniell se compose de deux compartiments : une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (10^{-2} M) ; une lame de zinc plongeant dans une solution de chlorure de zinc (10^{-2} M). Les deux compartiments sont connectés par un pont salin.

1. Ecrire les demi-équations envisageable redox ainsi que l'équilibre global de la réaction.
2. Ecrire la relation de Nernst correspondant à chaque couple redox.
3. Lorsque l'on place un voltmètre aux bornes de la pile, celui-ci indique **1,103 V**. Calculer le potentiel standard du couple (Cu^{2+}/Cu), sachant que le pôle positif est l'électrode de cuivre.
4. Réaliser un schéma de la pile.
5. Le volume de chaque compartiment est égal à **50 ml**. Quelle quantité maximale d'électricité peut-on espérer récupérer.

Données

$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -763 \text{ mV}$.

Exercice 15

On construit la pile suivante (en milieu acide) :

- ❖ Demi-pile 1 : couple Fe^{2+}/Fe avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- ❖ Demi-pile 2 : couple Ni^{2+}/Ni avec $[\text{Ni}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure la fem : $E = 0,21 \text{ V}$ et on constate que l'électrode de Nickel est le pôle +.

1. Représenter la pile, et préciser le sens du courant, des e^- , des ions.

2. Donner les équations aux électrodes puis l'équation bilan.
3. Déterminer le potentiel standard E° (Ni^{2+}/Ni).
4. Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.
5. Quelle quantité d'électricité totale a été débitée ? Pendant combien de temps si $I = 1\text{A}$?

Données

E° (Fe^{2+}/Fe) = $-0,44\text{ V}$; On prend 2 demi-piles de 1 L chacune.

Exercice 16

- 1- Schématiser la pile : $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$. Préciser le sens du courant, des électrons, des ions. Donner les équations aux électrodes puis l'équation-bilan.
- 2- Calculer la **f.e.m** de cette pile à $t = 0$ pour deux solutions $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et AgNO_3 à $0,10\text{ mol.L}^{-1}$ sachant que E° (Ag^+/Ag) = $0,80\text{V}$ et E° (Zn^{2+}/Zn) = $-0,76\text{V}$.
- 3- Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus. Quelle quantité d'électrons totale a été débitée ? (On prend 2 demi-piles de 1 L chacune).

Exercice 17

On réalise une pile avec les couples $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$ et $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$. La lame de nickel trempe dans 150 mL d'une solution où $2,00\text{ g}$ de sulfate de nickel (NiSO_4) ont été dissous et la lame d'aluminium trempe dans 150 mL d'une solution où $2,00\text{ g}$ de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ont été dissous. Le pont salin est constitué de sulfate de sodium.

- 1) Faire un dessin de cette pile.
- 2) Montrer que l'équation $3\text{ Ni}(\text{s}) + 2\text{ Al}^{3+}(\text{aq}) = 3\text{ Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{ Al}(\text{s})$ peut rendre compte de la transformation de la pile. La constante d'équilibre associée à cette équation est $K = 10^{-143}$.
- 3) Calculer le quotient de réaction initial ; en déduire le sens d'évolution spontanée de la pile vis-à-vis de l'équation ci-dessus.

- 4) Déterminer anode et cathode.
- 5) Donner la polarité de la pile en justifiant.
- 6) Déterminer le sens du courant électrique et le sens de déplacement des porteurs de charge dans la pile et hors de la pile.

Exercice 18

- 1- On considère la demi-pile **A** composée d'une lame d'argent plongeant dans **40 mL** d'une solution de nitrate d'argent de concentration 10^{-1} mol/L.
 - a) Ecrire la demi équation redox du couple Ag^+/Ag .
 - b) Donner l'expression de la loi de Nernst pour ce couple.
 - c) Calculer la valeur du potentiel de l'électrode d'argent.
- 2- On considère la demi-pile **B** composée d'une lame de manganèse plongeant dans **20 mL** d'une solution de sulfate de manganèse de concentration $2 \cdot 10^{-1}$ mol/L.
 - a) Ecrire la demi équation redox du couple Mn^{2+}/Mn .
 - b) Donner l'expression de la loi de Nernst pour ce couple.
 - c) Calculer la valeur du potentiel de l'électrode de manganèse.
- 3- On réalise une pile avec les deux demi-piles **A** et **B**.
 - a) Déterminer quelle électrode joue le rôle de cathode, d'anode. ? Calculer la **F.e.m** de cette pile.
 - b) Réaliser le schéma de cette pile en indiquant les pôles positif et négative, le sens de déplacement des électrons et du courant, et les réactions aux électrodes en nommant cathode et anode.
 - c) Quelle est l'équation bilan de cette pile ?
 - d) Calculer la constante d'équilibre correspondante.
- 4- On remplace la demi-pile **B** par une demi-pile **C** composée d'une électrode de platine plongeant dans **20 mL** d'une solution d'un mélange de $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, avec $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-2}$ mol/L et $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-1}$ mol/L, et de **pH** inconnu.
 - a) Calculer pour MnO_4^- et pour Mn^{2+} le degré d'oxydation du manganèse.
 - b) Ecrire la demi équation redox du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
 - c) Exprimer le potentiel de l'électrode de platine en fonction du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, des concentrations en Mn^{2+} et MnO_4^- et du **pH**.

- d) A quelle condition la demi-pile **C** constituera-t-elle le pôle + de cette pile ?
e) Calculer le **pH** minimal permettant la validation de cette condition.

Données à 25 °C

$$E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} ; E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = - 1,03 \text{ V} ; E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}.$$

Exercice 19

On réalise une pile électrochimique afin de déterminer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 . On réalise pour cela deux demi-piles :

- ❖ Première demi-pile (Born +) : On plonge une électrode d'Argent dans une solution S, cette solution est préparée en dissolvant **20,4 g** de nitrate d'argent (AgNO_3) dans l'eau pure, le volume de la solution S est de **150 mL**.
- ❖ Deuxième demi-pile (Born -) : On plonge une électrode d'Argent dans une solution saturée de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) en présence d'un excès de sulfate de sodium Na_2SO_4 .

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin.

1. Exprimer et calculer le potentiel de la première demi-pile.
2. La force électromotrice de la pile est égale à **0.12 V**.
 - a. Calculer le potentiel de la deuxième demi-pile et en déduire la concentration molaire des ions Ag^+ .
 - b. Faire un schéma détaillé de la pile.
3. La concentration en ions SO_4^{2-} dans la deuxième demi-pile vaut **0.25 mol.L⁻¹**. Calculer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 .
4. Calculer la solubilité de Ag_2SO_4 dans l'eau pure.

Données

$$M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1} ; \\ E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.8 \text{ V}.$$

Exercice 20

On réalise une pile avec les deux demi-piles suivantes : $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) // \text{ClO}_3^-(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Pt}$

1. a. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en milieu acide.

b. Calculer le potentiel pris par un fil de platine plongeant dans une solution contenant $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- , $0,180 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cl^- , et de $\text{pH} = 1$.

2. a. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple Pb^{2+}/Pb .

b. Calculer le potentiel pris par une lame de plomb plongeant dans une solution de nitrate de plomb de concentration $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Calculer la force électromotrice de la pile au début de son fonctionnement.

4. On réalise une pile avec les deux demi-piles précédentes :

- ❖ Faire un schéma de cette pile.
- ❖ Préciser les réactions qui s'effectuent dans chaque demi-pile et l'équation de fonctionnement de la pile.
- ❖ Où s'effectue la réaction de réduction ? La réaction d'oxydation ?
- ❖ Préciser les pôles positif et négatif de la pile, justifier la réponse.
- ❖ Préciser le sens du courant, le sens de circulation des électrons.

5. Au bout de **30 min**, il a disparu $0,150 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- . Au cours de cette transformation, le volume de chaque compartiment (**100 mL**) reste constant. La solution étant très acide, on admet que les ions H^+ sont introduits en large excès et donc que leur concentration ne varie pas (**pH = 1**).

a. A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les concentrations des ions présents.

b. Calculer la force électromotrice de la pile à ce moment-là.

6. Expliquer à quel moment une pile arrête de fonctionner ; on dit alors que la pile est usée.

Données

$$E_0 (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) = 1,450 \text{ V} ; E_0 (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}.$$

Exercice 21

On réalise l'électrolyse de **250 ml** d'une solution de chlorure de Fer (III) (**FeCl₃**), de concentration **C = 2.10⁻² mol/l** avec des électrodes de graphite. On obtient un dégagement de dichlore à une électrode et des ions **Fe²⁺** à l'autre. L'électrolyse dure **15 min**, l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrolyseur est maintenue constante et égale à **420 mA**. La température de la réaction est égale à **20 °C** et la pression vaut **P = 10⁵ Pa**.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'électrolyse en précisant le sens d'évolution du système.
2. Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
3. Quelle est la concentration finale des Fe³⁺ ?
4. Quel est le volume de dichlore qui s'est dégagé (on le considère comme un gaz parfait) ?
5. Quelle est la concentration finale des Cl⁻ ?

Exercice 22

Un chimiste effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de plomb (**Pb²⁺ + 2 NO₃⁻**). Les électrodes utilisées sont inattaquables et les ions nitrate (**NO₃⁻**) ne réagissent pas.

- 1) Il se forme un dépôt de plomb sur une électrode.
 - a) Laquelle ?
 - b) Écrire l'équation de la réaction correspondant à ce dépôt.
- 2) Sur l'autre électrode, se dégage un gaz qui ravive une allumette incandescente.
 - a) De quel gaz s'agit-il ? Sur quelle électrode se forme-t-il ?
 - b) Écrire l'équation de la réaction correspondante à ce dégagement.

- 3) En déduire l'équation globale ayant lieu lors de cette électrolyse.
- 4) L'électrolyse dure **25 min** et l'intensité du courant est maintenue égale à **0,85 A**.
 - a) Quelle est la quantité de matière (en mol) de plomb déposé sur l'une des électrodes ?
 - b) En déduire la masse de plomb déposé.
 - c) Déterminer le volume de gaz qui s'est formé sur l'autre électrode.

Données

Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 25 \text{ L/mol}$. Masse molaire atomique $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g/mol}$.

Exercice 23

On réalise l'électrolyse de **100 mL** d'une solution de AgNO_3 **0,1 mol·L⁻¹** entre **2** électrodes de **graphite**.

Au bout de **15 minutes**, on retire la cathode et on la pèse après l'avoir séchée. On constate une augmentation de **0,45 g**.

- a. Quelles sont les espèces présentes dans la solution ? Ecrivez les équations d'oxydation et de réduction puis le bilan de l'électrolyse.
- b. Quelle est la tension à vide ?
- c. Déterminez la concentration finale en ion Ag^+ de la solution.

Données

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,82 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.

Solutions

Exercice 1

1.

Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule.

$$G = I/U = 7,0 \times 10^{-3} / 1,2 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ S} = 5,8 \text{ mS};$$

$$R = U/I = 1/G = 1,7 \times 10^2 \Omega$$

2.

Exprimer et calculer en cm^{-1} et en m^{-1} la constante k de la cellule

$$k = L/S = 1,5 / 2,0 = 0,75 \text{ cm}^{-1} = 0,75 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1} = 75 \text{ m}^{-1}$$

3.

Exprimer et calculer la conductivité de la solution en unité S.I.

$$G = \sigma \times S / L ; \sigma = L / S \times G = k \times G = 0,75 \times 10^2 \times 5,8 \times 10^{-3} = 0,435 \text{ S.m}^{-1}$$

4.

a)

$$G' = I' / U = 10,5 \times 10^{-3} / 1,2 = 8,75 \times 10^{-3} \text{ S} = 8,75 \text{ mS}$$

$$\sigma = k' \times G' ; k' = \sigma / G' = 0,435 / 8,75 \times 10^{-3} = 49,7 \text{ m}^{-1}$$

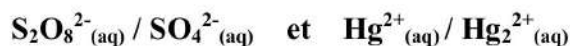
b)

$$k' = \sigma / S' ; S' = \sigma / k' = 1,5 \times 10^{-2} / 49,7 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 = 3,0 \text{ cm}^2$$

Exercice 2

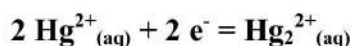
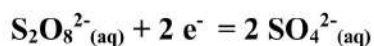
1.

Les couples mis en jeu dans cette réaction sont:



2.

Les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes sont:



3.

L'équation chimique de la réaction étudiée est obtenue en faisant la somme membre à membre des deux demi-équations redox après avoir inversé le sens de la seconde.



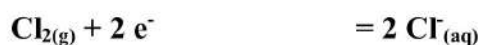
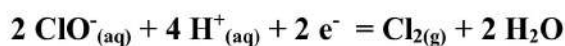
L'oxydant est l'espèce qui capte les électrons. Il s'agit donc de l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$.

Le réducteur est l'espèce qui donne les électrons. Il s'agit de l'ion $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$.

Exercice 3

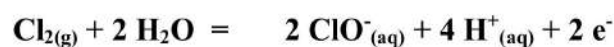
1.

Les demi-équations d'oxydoréduction sont:



2.

En faisant la somme membre à membre de l'inverse de la première demi-équation et de la deuxième et après avoir simplifier par 2 on a :



3.

La réaction acidobasique entre les ions oxonium et les ions hydroxyde s'écrit :



4.

En faisant la somme membre à membre des deux dernières équations et après simplification par H^+ et par H_2O on a :

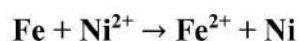


Exercice 4

1.

Ni = borne +, Fe = borne -, les électrons vont du - vers le + à l'extérieur du générateur, et à l'intérieur, les anions (-) vont du + vers le - alors que les cations (+) vont de la borne - vers la borne +.

2. Equations



3. Potentiel

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0.21 \text{ V}$$

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Ni}^{2+}] - \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

On en déduit

$$E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.23 \text{ V}$$

4. Concentrations finales

Tableau d'avancement, la réaction est totale, donc ; $\text{Ni}^{2+} = 0$ restant (limitant) et $\text{Fe}^{2+} = 2 C_0$.

5. Quantité débitée

Chaque atome de Fer a libéré 2 électrons, donc $Q = 0,2 \text{ F}$ (pour 1L de chaque demi-pile) = 19300 C.

Cela correspond à une courant de $I = 1 \text{ A}$ pendant $19300 \text{ s} = 5\text{h}36 \text{ min}$

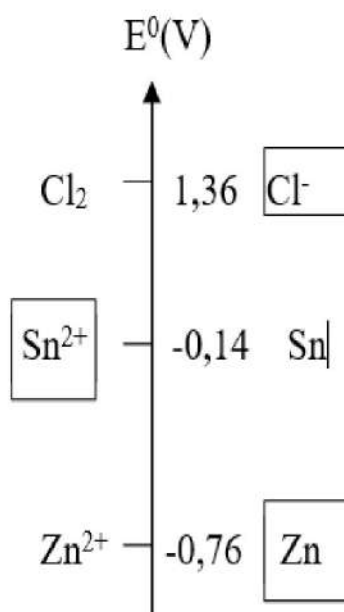
Exercice 5

1.

Les espèces en présence sont : Sn^{2+} , Cl^- , Zn qui interviennent dans les couples rédox suivants :

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} ; E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}.$$

Classons ces couples en entourant les espèces mises en présence :



Il y a deux réducteurs présents, celui qui réagit est le plus puissant, c'est à dire celui qui a le potentiel le plus bas : Zn .

De plus, le potentiel de l'oxydant Sn^{2+} est supérieur au potentiel du réducteur Zn (- 0,76 V). Par conséquent la réaction entre ces deux composés est spontanée.

La réaction s'écrit :



2.

Calculons la concentration molaire de la solution de chlorure d'étain. Cette solution a pour formule ($\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$).

$$C(\text{SnCl}_2) = C_m(\text{SnCl}_2) / M(\text{SnCl}_2) = 12/190 = 0,063 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons la quantité de matière apportée en ion étain :

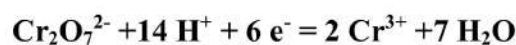
$$n(\text{Sn}^{2+}) = C(\text{SnCl}_2) \cdot V = 0,063 \cdot 0,050 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité de matière en étain qui va se déposer est la même, calculons la masse d'étain correspondante :

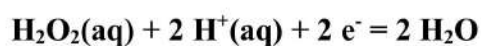
$$m(\text{Sn}) = n(\text{Sn}) \cdot M(\text{Sn}) = 3,1 \cdot 10^{-3} \cdot 119 = 0,38 \text{ g}$$

Exercice 6

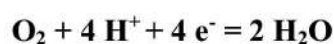
1.



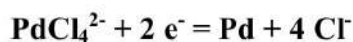
2.



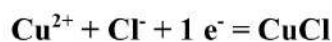
3.



4.



5.



Exercice 6

Pour déterminer l'oxydant et le réducteur de chaque couple, on doit utiliser le nombre d'oxydation, sachant que l'élément concerné pour chaque couple est l'azote. Les éléments dont le D.O. est a priori sont :

- O : toujours - II.
- H : toujours + I

Métaux alcalins (Li, Na, K) : toujours +I.

1. NH_2OH , N_2

Pour NH_2OH

$$\text{N.O}(\text{NH}_2\text{OH}) = \text{N.O}(\text{N}) + \text{N.O}(\text{O}) + 3 \text{N.O}(\text{H}) = 0$$

$$\text{N.O}(\text{N}) + (-\text{II}) + 3(+\text{I}) = 0 \text{ donc :}$$

$$\text{N.O}(\text{N}) = +\text{II} - \text{III} = -\text{I}$$

Pour N_2

Est une combinaison neutre formée d'un seul élément donc :

$$\text{N.O}(\text{N}_2) = 0$$

Donc l'oxydant est N_2 et le réducteur est NH_2OH

2. NO_3^- , NO_2

Pour NO_3^-

$$\text{N.O}(\text{NO}_3^-) = \text{N.O}(\text{N}) + 3 \text{N.O}(\text{O}) = -\text{I}$$

$$\text{N.O}(\text{N}) = +\text{V}$$

Pour NO_2

$$\text{N.O}(\text{NO}_2) = \text{N.O}(\text{N}) + 2 \text{N.O}(\text{O}) = 0$$

$$\text{N.O}(\text{N}) = +\text{IV}$$

Donc l'oxydant est NO_3^- et le réducteur est NO_2

3. NH_4OH , N_2

Pour NH_4OH

$$\text{N.O}(\text{NH}_4\text{OH}) = \text{N.O}(\text{N}) + \text{N.O}(\text{O}) + 5 \text{N.O}(\text{H}) = 0$$

$$\text{N.O}(\text{N}) = -\text{III}$$

Donc l'oxydant est N_2 et le réducteur est NH_4OH

Références bibliographiques

Verchier Yann et Lemaître Frédéric (2006). De l'Oxydoréduction à l'Electrochimie. *Éditions ELLIPSES, Paris.*

Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert et Rachel Méallet-Renault (2019). Electrochimie : Des concepts aux applications. *Éditions Dunod, Paris.*

Paul-Louis Fabre et Olivier Reynes (2013). Electrochimie : Résumés de cours et exercices corrigés. *Éditions Technosup, Paris.*

Pierre Mayé (2010). GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES : Piles, accumulateurs et piles à combustibles- Techniques, sélection, dimensionnement. *Éditions Dunod, Paris.*

Briot Emmanuel, Devilliers Didier, Krulic Denise et Mahé Éric (2000). De la chimie des solutions à l'électrochimie - Thermodynamique et cinétique électrochimiques. *Éditions ELLIPSES, Paris.*

Charles Déportes, Michel Duclot, Pierre Fabry (auteur), Jacques Fouletier, Abdelkader Hammou, Michel Kleitz, Elizabeth Siebert et Jean-Louis Souquet (1994). Electrochimie des solides. *Éditions Grenoble Sciences, Paris.*

Jean-Claude Labbe et Jacques Mexmain (2001). Traité général de chimie : Chimie des solutions aqueuses, électrochimie. *Éditions ELLIPSES, Paris.*

Paul-Louis Fabre (2007). Chimie - chimie des solutions - résumés de cours et exercices corrigés. *Éditions Technosup, Paris.*

Paul Arnaud, Françoise Rouquérol, Gilberte Chambaud et Roland Lissillour (2013). Les cours de Paul Arnaud - 3e édition des exercices de chimie physique. *Éditions Dunod, Paris.*