

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE D'ORAN AMMOUR AHMED
E.N.S.O



Polycopié

Électrochimie (Cours et exercices corrigés)

Destiné aux étudiants de 2^{ème} année
FILIÈRE : Science Physique et Technologie
(P.E.M et P.E.S)
Département des Sciences exactes.

Rédigé par :
Dr. HAMZA REGUIG Samira
Maître de Conférences Classe «A », ENSO

Année Universitaire : 2025-2026

AVANT-PROPOS

Le présent cours est destiné aux étudiants de 2ème année Professeur d'Enseignement Moyen et Secondaire de l'École Normale Supérieure filière Science Physique et technologie. Il comporte des cours détaillées d'électrochimie ainsi que des exercices corrigés.

Dans ce travail, j'ai essayé de donner, selon le programme officiel, des définitions et des explications essentielles pour une compréhension rapide et une mémorisation facile, accompagnées de nombreux exemples et applications permettant de mieux assimiler les notions abordées.

J'espère que dans cet effort modeste, j'ai contribué à traiter des sujets de base nécessaires à la compréhension des phénomènes électrochimiques qui guident les étudiants et les forment pas à pas dans le domaine de l'électrochimie.

L'ouvrage est divisé en quatre parties :

Chapitre I : Transfert d'électricité et conductivité des électrolytes.

Chapitre II : La dissolution des ions.

Chapitre III : Calcul des coefficients d'activité, Théorie de Debye et Huckel.

Chapitre IV : Potentiel d'électrode. Les piles et les batteries.

Tables des matières

CHAPITRE I : TRANSFERT D'ÉLECTRICITÉ ET CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES

1-Introduction.....	1
2-Définition	1
2.1- Les réactions d'oxydoréduction	1
2.2- Un couple redox	1
2.3-Ions et composés ioniques.....	2
2.4-Les concentrations.....	2
3-Conducteur d'électricité.....	2
3.1-Conducteur métallique :	2
3.2-Conducteur électrique	3
4-Système électrochimique	3
5- Électrolyte	3
6-Les solutions conductrices	4
7-Conductance d'une solution ionique.....	5
7.1-Définition de la cellule de conductimétrie	5
7.2- Conductivité d'une solution	7
8-Facteurs influençant la conductivité	7
9-Conductivité ionique.....	7
10-Conductivité molaire ionique.....	8
11- Conductivité équivalente Λ_{eq}	10
11.1-définition	10
11.2-Influence de la concentration (Loi de KOHLRAUSCH)	10
11.3-Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_0 d'un électrolyte fort	10
11.4-Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_0 d'un électrolyte faible	11
12- Mobilité d'un ion	13
13-Relation entre la mobilité et la conductivité ionique	14
14-Nombre de transport (Indice de transfert).....	14
15-Relation entre la mobilité ionique et le nombre de transport.....	14

16- Définition de l'électrolyse.....	15
17-La cellule de Hittorf	15
18-Détermination expérimentale du nombre de transport par la méthode de Hittorf	15
19-Application de la conductimétrie	16
19.1- Solubilité des sels peu solubles	16
19.2-Degré d'ionisation des électrolytes faibles.....	16
20-Dosage conductimétrique.....	17
20.1-Principe :	17
20.2-Équivalence d'un titrage conductimétrique.....	17
Exercices d'application	19

CHAPITRE II : LA DISSOLUTION DES IONS

1- Définition des solvants.....	29
2-Classification des solvants	29
2.1-Classification des solvants selon leurs structures moléculaires	29
2.1.1-Les solvants portiques polaires	29
2.1.2-Les solvants aprotiques polaires	29
2.1.3-Les solvants aprotiques apolaires	30
2.2-Classification des solvants selon leurs compositions.....	30
2.2.1-Les solvants inorganiques	30
2.2.2-Les solvants organiques	30
2.2.2.1-Les solvants hydrocarbures :	30
2.2.2.2-Les solvants oxygénés	30
2.2.2.3-Les solvants halogénés	30
3-Dissolution d'un composé ionique dans un solvant (eau)	30
3.1-La dissociation.....	31
3.2-La solvation des ions	32
3.3-La dispersion des ions solvates	32
4-Enthalpie de formation ΔH_f d'un composé.....	32
5-Enthalpie de combustion ΔH_{comb}	33
6- Enthalpie de dissociation ΔH_{diss}	33
7-L'enthalpie de sublimation ΔH_{sub}	33
8-Énergie d'ionisation E_I	33

9-Energie d'attachement E_{fix}	33
10-Énergie réticulaire E_r	34
11-Le cycle de Born-Haber	34
Exercices d'application	35

CHAPITRE III: CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ, THÉORIE DE DEBYE ET HUCKEL

1. -Théorie de l'interaction ionique.....	41
1.1-Notion d'activité a_i	41
2-Coefficient d'activité d'un électrolyte en solution γ_i	42
3- Activité moyenne $a_{\mp}$	42
4- Force ionique I d'une solution	44
5-Loi de lewis et randal	44
6-Détermination du coefficient d'activité γ_i par le model de Debye-Hückel (D-H).....	45
7-La formule simplifiée de D-H	46
8-Le potentiel hydrogène pH.....	46
Exercices d'application	47

CHAPITRE IV: POTENTIEL D'ELECTRODE. LES PILES ET LES BATTERIES

1-Définition d'électrode	52
2-Transfert spontané d'électrons	52
2.1-Transfert spontané d'électrons directs	52
2.2-Transfert spontané d'électrons indirects	52
3- Potentiel d'une électrode	52
4- Calcul du potentiel d'électrode : Équation de Nernst	53
5- Différents types d'électrodes	53
5.1- Électrode de première espèce $M(s)/M^{n+}$	53
5.2-Électrode de type métal inerte / Ox /Red	54
5.3-Les électrodes à gaz (Électrode à hydrogène : ENH).....	55
6-Équilibre d'une électrode	55

6.1-Tension absolue	55
6.2. Tension relative	55
7-Piles électrochimiques	55
7.1-Définition	55
7.2-Description générale d'une pile	55
7.3-Fonctionnement de la pile	56
7.3.1-Polarité de la pile	56
7.3.2-Force électromotrice (f.e.m)	56
7.4- Représentation formelle d'une pile	56
8-La pile Daniell $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	56
9-Utilisation des potentiels standards.....	58
10-Potentiel standards d'oxydoréduction :.....	60
11-Aspect quantitatif, calcul de la constante d'équilibre K_R	61
12-Critère thermodynamique de quantitativité :	62
Exercices d'application	63
Références bibliographiques	72

CHAPITRE I

TRANSFERT D'ÉLECTRICITÉ ET CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES

1-Introduction

L'électrochimie est une discipline qui étudie la relation entre la transformation chimique et le passage du courant électrique.

Le but de ce module est d'introduire quelques notions de base nécessaire sur l'étude des réactions électrochimiques comme par exemple : notion d'oxydant, de réducteur, d'électrode, de cellule électrochimiques, électrolyte, électrolyse...

2-Définition

2.1- Les réactions d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction ou réactions rédox constituent une grande classe de réactions chimiques. Ce sont les réactions pour lesquelles un ou plusieurs électrons sont globalement échangés entre les réactifs.

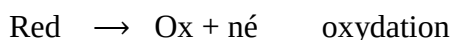
Le réducteur est une espèce capable de perdre un ou plusieurs électrons

L'oxydant est une espèce capable de gagner un ou plusieurs électrons

L'oxydation : est une réaction au cours de laquelle une espèce chimique perd un ou plusieurs électrons.

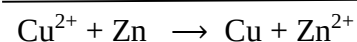
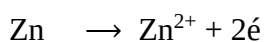
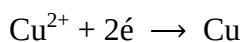
La réduction : est une réaction au cours de laquelle une espèce chimique gagne un ou plusieurs électrons.

Exemple :



On construit l'équation bilan de l'oxydoréduction en additionnant les deux demi-équations

Exemples :



2.2- Un couple redox

Un couple rédox ou (oxydant réducteur) est constitué par l'ensemble formé par l'oxydant et le réducteur d'un seul et même élément.

On le note en juxtaposant (placer des choses immédiatement l'une à côté de l'autre) les abréviations de l'oxydant et du réducteur séparés par un /. Ox/Red. Par exemple le couple de cuivre est noté Cu^{2+}/Cu d'où Cu^{2+} est l'oxydant et le Cu est le réducteur.

2.3-Ions et composés ioniques

Les atomes sont électriquement neutres, mais ils peuvent être transformés en particules chargées électriquement appelées ions.

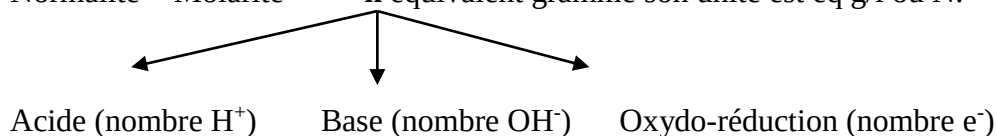
Ces ions proviennent d'une substance dissoute dans l'eau qui s'est dissociée en cation et anion.

❖ **Un anion** : est un ion qui ayant gagné un ou plusieurs électrons et qui porte une ou plusieurs charges électriques négatives par exemple : l'ion chlorure Cl^- est l'atome de chlore ayant gagné un électron, à l'inverse, un cation contient moins d'électrons que de protons.

❖ **Un cation** : est un ion qui ayant perdu un ou plusieurs électrons, porte une ou plusieurs charges électriques positives, par exemple : l'ion sodium Na^+ est l'atome de sodium ayant perdu un électron.

2.4-Les concentrations

- Concentration molaire $C = n \text{ (soluté)} / v \text{ (solutions)}$ son unité est mol/l
- Concentration massique : $C_m = m \text{ (soluté)} / v \text{ (solutions)}$ son unité est g/l
- Molalité : $M_l = n \text{ (soluté)} / m \text{ (Solvant)}$ en Kg son unité est (mol/Kg)
- Normalité = Molarité * **n** équivalent gramme son unité est eq g/l ou N.



3-Conducteur d'électricité

3.1-Conducteur métallique :

Physiquement, un matériau est dit conducteur (d'électricité), s'il possède des électrons libres (au moins un électron par atome). Ces électrons sont présents dans les couches éloignées du noyau. Les forces de liaison avec ce dernier sont faibles, ils ont donc tendance à se déplacer

au sein de la matière conductrice d'un atome à un autre. Ce mouvement, en l'absence d'un champ électrique externe, est désordonné et n'engendre pas de courant électrique.

Les métaux sont pratiquement tous conducteurs d'électricité. Cependant dans la pratique, on utilise le cuivre (Cu) et l'aluminium (Al). Bien que l'argent (Ag) ait la meilleure conductivité électrique, il n'est pas exploité de par son coût élevé.

3.2-Conducteur électrique

C'est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. On distingue deux types de conducteurs :

- Electronique : lorsque les particules chargées sont des électrons.
- Ionique : lorsque les particules sont des ions.

4-Système électrochimique

Un Système électrochimique est un système formé de l'association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, le conducteur électronique est appelé **électrode** et le conducteur ionique est appelé l'**électrolyte**. La surface de contacts entre les deux conducteurs est appelée interface.

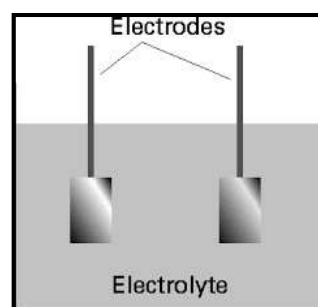


Figure 1 : Système électrochimique

5- Électrolyte

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

Exemples : les acides, les bases et les sels.

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

Exemples : le sucre et l'alcool.

Il existe deux types d'électrolytes fort et faible :

- ✓ Électrolytes forts : des substances qui se dissocient complètement dans l'eau donnant des ions de bonnes conductivités électriques.

Exemples : acides forts, les bases fortes, les sels.

- ✓ Électrolytes faibles : des substances qui se dissocient partiellement dans l'eau donnant des ions de faibles conductivités électriques.

Exemples : Acides faibles et les bases faibles.

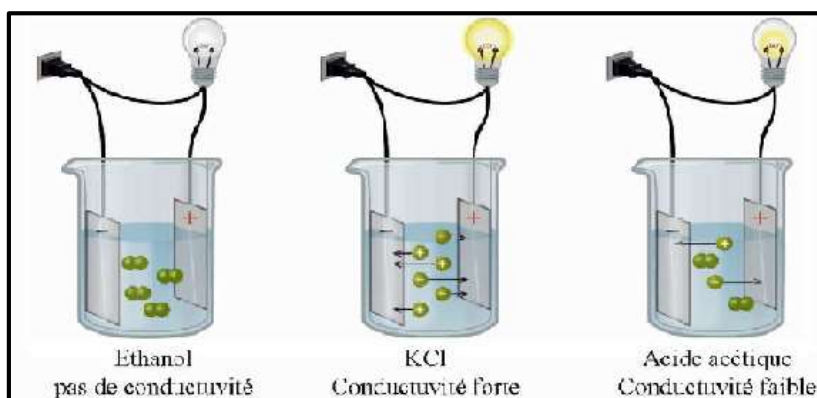


Figure 2 : Différents types d'électrolyte

6-Les solutions conductrices

Les solutions ioniques conduisent le courant électrique. Le passage du courant dans la solution est dû à la circulation des ions :

- Les **cations**, chargés positivement, circulent de la borne $\oplus$ du générateur vers la borne $\ominus$ (dans le sens conventionnel du courant) ;
- Les **anions**, chargés négativement, circulent de la borne $\ominus$ du générateur vers la borne $\oplus$ (dans le sens inverse du sens conventionnel du courant).

L'électrode vers laquelle se dirigent les cations est donc appelée « **cathode** », et celle vers laquelle se dirigent les anions est appelée « **anode** ».

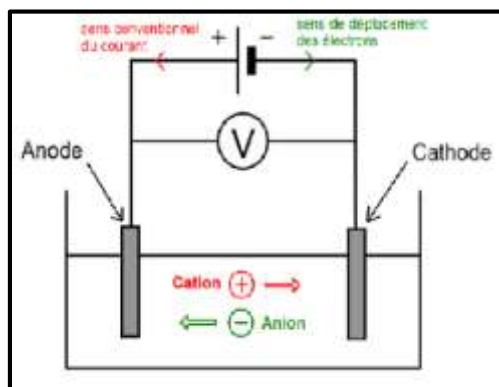


Figure 3 : les solutions conductrices.

-Pour qu'une solution conduise le courant électrique, il faut qu'elle contienne des ions : en l'absence d'ion, elle est isolante.

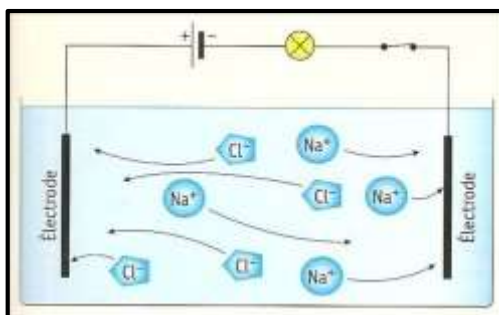


Figure 4 : Solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$)

7-Conductance d'une solution ionique

7.1-Définition de la cellule de conductimétrie

La présence d'ions dans une solution lui confère des propriétés de conduction électrique. Sa conductivité σ est facteur de la mobilité des ions et la mesure de cette grandeur physique permet d'obtenir des informations sur la structure des électrolytes. La conductimétrie permet également de suivre un dosage ou une cinétique de réaction.

La cellule de conductimétrie est constituée de deux plaques qui sont immergées et qui se font face. Ces plaques sont appelées **électrodes**. (C'est un élément conducteur du courant électrique).

La surface (immergée) d'un côté de l'électrode est notée S .

La distance entre les deux électrodes est notée L .

On plonge cette cellule de conductimétrie dans l'électrolyte. On lui applique une tension U et un courant électrique d'intensité I .

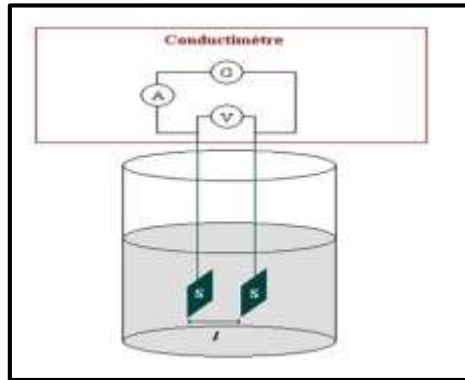
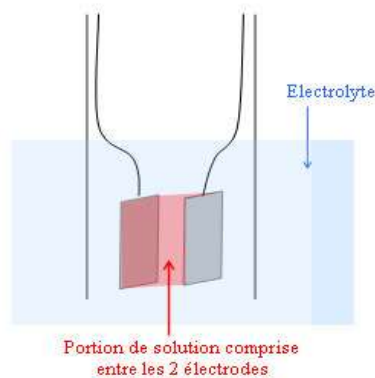


Figure 5 : cellule de conductimétrie

On peut alors mesurer la tension U de la cellule et l'intensité I

On peut ainsi déterminer la résistance R de la portion de solution aqueuse comprise entre les deux électrodes.



Cette résistance se calcule grâce à la loi d'ohm :

$$R = U/I$$

La résistance s'exprime en **ohm** (Ω). Si la tension est en volt (V) et l'intensité en ampère (A).

Cette résistance caractérise la portion de solution comprise entre les deux électrodes à «résister» au passage du courant. On peut alors définir une grandeur qui serait l'inverse de la résistance ; elle caractériserait l'aptitude de la portion de solution à conduire le courant électrique. Cette grandeur est appelée *conductance* notée G :

$$G = 1/R = I/U$$

La conductance s'exprime alors en siemens (S) qui est équivalent à Ω^{-1} .

Remarque importante : Il faut effectuer l'étalonnage du conductimètre avant de mesurer la conductance d'une solution.

7.2- Conductivité d'une solution

C'est l'aptitude à conduire le courant, non plus de la portion comprise entre les deux électrodes mais de la solution entière. Elle est proportionnelle à la conductance de la portion de solution.

$$\sigma = K.G \quad \text{avec } k : \text{la constante de cellule (m}^{-1}\text{), } \sigma \text{ (en S m}^{-1}\text{)}$$

$$K = L/S \quad (L \text{ en m et } S \text{ en m}^2)$$

8-Facteurs influençant la conductivité

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

9-Conductivité ionique

La conductivité ionique d'une solution peut aussi se calculer. Chaque ion de l'électrolyte participe au passage du courant. Mais chaque ion ne participe pas de la même façon. On définit alors une grandeur qui rend compte de l'aptitude de chaque ion à « transporter » le courant ; cette grandeur est la **conductivité ionique notée σ_i** (i désignant un ion).

Exemple : la contribution de l'ion Na^+ dans une solution de chlorure de sodium sera noté σ_{Na^+} et celle de l'ion chlorure Cl^- sera notée σ_{Cl^-} .

La conductivité σ de la solution de chlorure de sodium sera alors la somme des conductivités ioniques de tous les ions présents dans la solution. Pour le chlorure de sodium on aura :

$$\sigma = \sigma_{\text{Na}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}.$$

Pour n'importe quelle solution ionique, la conductivité de la solution est la somme des conductivités ioniques des ions présents, ce qui mathématiquement peut s'écrire :

$$\sigma = \sum \sigma_i$$

10-Conductivité molaire ionique

La conductivité ionique d'un ion est en fait proportionnelle à la concentration de cet ion dans la solution. Le coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité molaire ionique** λ_i . On peut alors écrire :

$$\sigma_i = \lambda_i \times [i]$$

Avec :

- σ_i la conductivité ionique de l'ion i (S.m^{-1})
- λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion i ($\text{S.mol}^{-1}.\text{m}^3$)
- $[i]$ la concentration de l'ion i (mol.m^{-3})

Remarque importante : Les concentrations doivent être exprimées en mol. m^{-3}

On peut alors en déduire la conductivité de la solution : $\sigma = \sum (\lambda_i \times [i])$

Exercice d'application

Exemple 1 :

Déterminer la conductivité de la solution de chlorure de sodium de concentration $C = 2.10^{-3} \text{ mol/l}$

Données :

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Correction

On sait que $1 \text{ mol/l} \longrightarrow 1000 \text{ mol/m}^3$

$$\sigma_{\text{NaCl}} = \lambda_i \times [i] = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] ;$$

$$\sigma_{\text{NaCl}} = C (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) = 2 (5+7,6) 10^{-3}$$

$$\sigma_{\text{NaCl}} = 2,5.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$$

Exemple 2 :

Soit une solution de bromure de sodium NaBr de concentration $C = 5.10^{-3} \text{ mol/l}$

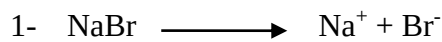
1-écrire la réaction de dissolution dans l'eau

2-calculer la concentration molaire des ions Na^+ et Br^-

3- calculer la conductivité de la solution

Données :

$$\lambda_{\text{Br}^-} = 7,8.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Correction

$$2- C = [\text{Na}^+] + [\text{Br}^-] = 5.10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$3- \sigma_{\text{NaBr}} = C (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Br}^-}) = 5 (5+7,8) 10^{-3}$$

$$\sigma_{\text{NaBr}} = 6,4.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$$

Exemple 3 :

On prépare une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 en dissolvant 3,55 g de ce composée dans l'eau pour obtenir 250 ml de solution

1-écrire l'équation de dissolution

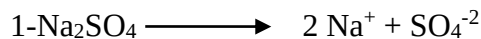
2-calculer la concentration molaire de la solution obtenue

3-en déduire la concentration molaire des ions Na^+ et SO_4^{2-}

4- calculer la conductivité de la solution

Données :

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 7,7.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}; M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142 \text{ g/mol. } M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mol}; M_{\text{S}} = 32 \text{ g/mol}$$

Correction

$$2- n = m/M \text{ et } C = n/V \text{ donc } C = m/MV = 3,55/142. 0,25 = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$3- [\text{Na}^+] = 2.C = 0,2 \text{ mol/l}; [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$4- \sigma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = (\lambda_{\text{Na}^+} . C + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} . C) = \lambda_{\text{Na}^+} . 2C + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} . C$$

$$- \sigma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = C (2\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}})$$

$$= 100 (2. 5 + 7,7).10^{-3} = 1,77 \text{ S.m}^{-1}$$

11- Conductivité équivalente Λ_{eq}

11.1-définition

C'est la conductivité d'une couche d'électrolyte de 1cm d'épaisseur, comprise entre deux électrodes identiques d'une surface telle que le volume d'électrolyte enfermé entre elles contienne un équivalent-gramme (une molécule gramme) de soluté.

Afin de comparer aisément les électrolytes entre eux (électrolytes forts et faibles), on introduit la conductivité équivalente.

11.2-Influence de la concentration (Loi de KOHLRAUSCH)

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

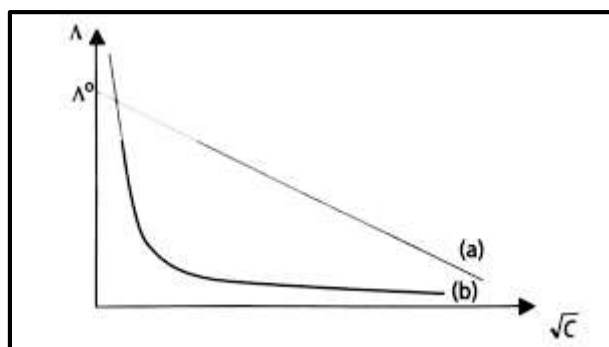


Figure 6 : $\Lambda_{eq} = f(\sqrt{C})$ pour différents types d'électrolytes.

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

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

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

11.3-Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_0 d'un électrolyte fort

Pour les électrolytes forts, en solution diluée, la variation de Λ_{eq} avec C est donnée par la relation suivante :

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_0 - \beta \sqrt{C}$$

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

L'extrapolation graphique des mesures expérimentales quand C tend vers 0 permet de déterminer Λ_0 . A dilution infinie, chaque ion migre indépendamment des autres ions présents dans la solution. Il en résulte que Λ est la somme des conductivités équivalentes ioniques limites des cations λ_+ et des anions λ_-

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_0 = \sum \lambda_i^0 = \alpha \lambda_+^0 + \beta \lambda_-^0$$

λ_i^0 est appelé conductivité ionique limite

α et β sont respectivement le nombre des cations et d'anions par molécule d'électrolyte.

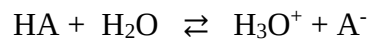


$$\Lambda_0 = \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^0 + 2 \lambda_{\text{Cl}^-}^0$$

11.4-Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_0 d'un électrolyte faible

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

Soit un électrolyte faible HA de constante de dissociation (K_d):



At = 0	C	0	0
A teq	C-C α	C α	C α
	C (1- α)	C α	C α

Avec α coefficient de dissociation

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(C\alpha)(C\alpha)}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

α = nombre de molécule dissocié / nombre de molécule introduisent dans le solvant

$$\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0}$$

On remplace α par son expression et on obtient la relation suivante :

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{C \left(\frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0} \right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0} \right)}$$

Après transformation on obtient l'équation suivante :

$$C\Lambda_{eq} = K_d \Lambda_0^2 \left(\frac{1}{\Lambda_{eq}} \right) - K_d \Lambda_0$$

Donc on traçant $C\Lambda_{eq}$ en fonction de $(1/\Lambda_{eq})$, on peut déduire Λ_0 et K_d

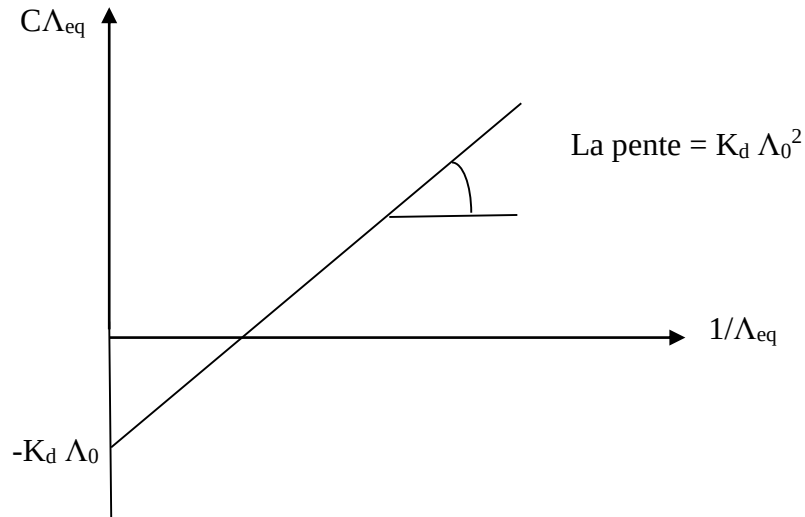


Figure 7 : Représentation de $C\Lambda_{eq}$ en fonction de $\frac{1}{\Lambda_{eq}}$

Remarque :

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

Exemple 1 : calcul Λ_0 d'un électrolyte faible (HA)

$$\Lambda_0(\text{HA}) = \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaA}) - \Lambda_0(\text{NaCl})$$

Exemple 2 : calculer la conductivité équivalente limite Λ_0 de l'électrolyte (XCl) on utilisant les données suivantes :

	YCl	YOH	XOH
$\Lambda_0(\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1})$	126	254	278

Solution :

$$\Lambda_0(\text{XCl}) = \Lambda_0(\text{XOH}) + \Lambda_0(\text{YCl}) - \Lambda_0(\text{YOH})$$

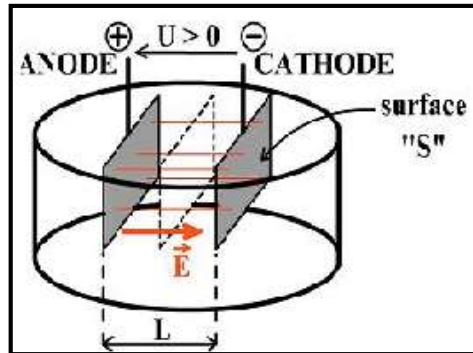
$$= (\cancel{\lambda_X^0} + \cancel{\lambda_{OH}^0}) + (\cancel{\lambda_Y^0} + \lambda_{Cl}^0) - (\cancel{\lambda_Y^0} + \cancel{\lambda_{OH}^0})$$

$$= \lambda_{X^0} + \lambda_{Cl^0}$$

$$\Lambda_o (XCl) = 278 + 126 - 254 = 150 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

12- Mobilité d'un ion

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



L'ion est soumis à deux forces opposées :

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

La viscosité dynamique η : est une grandeur physique qui caractérise la résistance à l'écoulement d'un fluide incompressible.

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

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

Unité de μ_{ion} ; on a l'unité de E : Volt /mètre (V/m), unité de V : mètre /seconde (m/s)

$$\mu_{ion} = \frac{V_{lim}}{E} \quad \text{unité de } \mu_{ion}, : \text{m}^2/\text{Vs}.$$

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

$$V_+ = \mu_+ E \text{ pour les cations}$$

$$V_- = \mu_- E \text{ pour les anions}$$

13-Relation entre la mobilité et la conductivité ionique

La mobilité ionique est liée à la conductivité ionique par la relation suivante :

$$\lambda_i = F \mu_i$$

Avec F est le produit de constante de Faraday $F = 96500 \text{ Cb}$ (c'est le produit de la charge élémentaire X * la constante d'Avogadro)

Lorsque les solutions de concentration C_i sont diluées :

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

14-Nombre de transport (Indice de transfert)

La quantité d'électricité que les espèces ioniques en solution transportent par seconde, dépend de la vitesse de migration des ions, sous l'influence du champ électrique, et de la charge électrique qu'ils portent.

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

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

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

$$QT = I \times t \text{ avec } QT = Q^+ + Q^-$$

Le nombre de transport ($t_{\pm}$), d'un ion est la fraction du courant transportée par cet ion. t_- indique la fraction du courant transportée par les anions, tandis que t_+ ou $(1 - t_-)$ est la fraction de courant transportée par les cations. L'indice de transfert est donné par la formule suivante :

$$t^+ = \frac{I^+}{IT} \text{ et } t^- = \frac{I^-}{IT}$$

I^+ ou I^- le courant transporté par l'ion i et I_T est le courant total traversant la solution.

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

$$t^+ = \frac{\alpha \lambda^+}{\Lambda} \text{ et } t^- = \frac{\beta \lambda^-}{\Lambda}$$

15-Relation entre la mobilité ionique et le nombre de transport

On remplace la relation $\lambda_i = F \mu_i$ dans la relation précédente on obtient

$$t_{\pm} = \frac{\mu_i}{\sum \mu_i}$$

16- Définition de l'électrolyse

Lorsqu'on fait passer un courant dans une solution d'électrolyte, il se produit des réactions électrochimiques au voisinage des électrodes. L'électrolyse c'est une réaction chimique résultant d'une différence de potentiel appliquée aux électrodes, dans l'anode (+) il se produit la réaction d'oxydation et dans la cathode (-) il se produit une réduction. Elle se réalise dans une cuve (cellule de Hittorf)

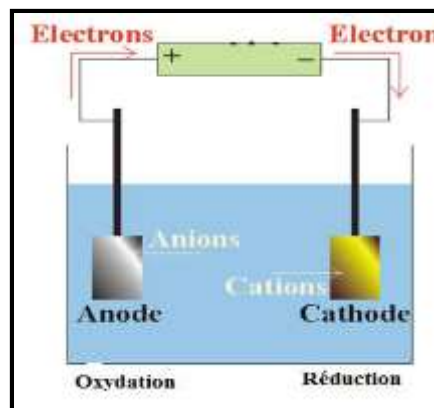


Figure 8 : Cellule d'électrolyse

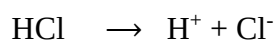
17-La cellule de Hittorf :

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

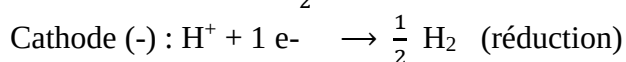
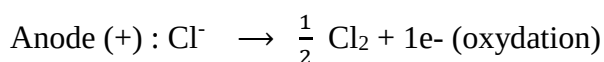
18-Détermination expérimentale du nombre de transport par la méthode de Hittorf :

Exemple d'application :

Soit l'électrolyse d'une solution de HCl dans une cellule de Hittorf.



❖ Réactions aux électrodes :



- **Bilan dans le compartiment cathodique : (-) réduction**

Variation en H^+ : arrivée de t^+ de H^+ (arrivée de t^+ H^+ due à la migration et disparition de H^+ due à la réduction.

Variation en Cl^- : départ de t^- de Cl^-).

- **Bilan dans le compartiment Anodique : (+) oxydation**

Variation en H^+ : départ de t^+ de H^+

Variation en Cl^- : arrivée de t^- de Cl^- due à la migration et disparition de Cl^- due à la réaction d'oxydation).

19-Application de la conductimétrie

La valeur de la conductivité électrique des solutions a une grande importance pour le déroulement des phénomènes électrochimiques. Elle est utilisée comme méthode d'analyse chimique et de contrôle de la fabrication. Elle est également mise en œuvre pour déterminer les constantes d'équilibre des réactions en solutions et des produits de solubilité.

19.1- Solubilité des sels peu solubles

Un certain nombre de composés chimiques sont peu solubles dans l'eau. Lorsqu'ils sont placés dans l'eau, seule une faible partie passe à l'état dissout, le reste demeurant à l'état solide.

Pour un sel, la partie dissoute s'ionise de sorte qu'on a l'équilibre :



La concentration ionique de l'électrolyte est faible (sel peu soluble), la variation de la conductivité équivalente est négligée avec la concentration.

D'où, on peut écrire que $\Lambda = \Lambda_0$

19.2-Degré d'ionisation des électrolytes faibles

Si α est suffisamment faible, on peut utiliser la relation $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$

La constante de dissociation d'un électrolyte peut être déterminée à partir de coefficient de dissociation, en employant la loi de dilution d'Ostwald :

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{C \left(\frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0}\right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0}\right)}$$

20-Dosage conductimétrique

Ce type de dosage, à la différence du titrage classique, ne nécessite pas l'utilisation d'indicateurs colorés et peut être réalisé dans des solutions colorées et mêmes très diluées.

Un titrage conductimétrique consiste à suivre l'évolution de la **conductance** G ou de la **conductivité** σ de la solution titrée (qui est dans le becher) au cours de l'ajout de la solution titrante (qui est dans la burette).

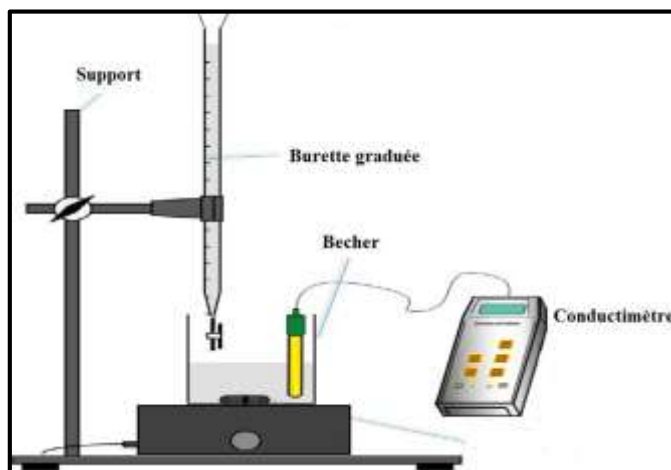


Figure 9 : Montage pour dosage conductimétrique.

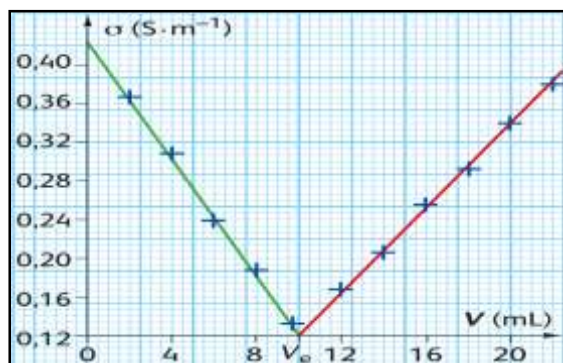
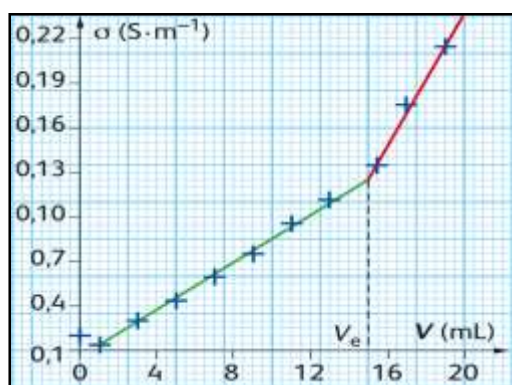
La courbe de titrage est la courbe $G = f(V_{\text{Solution titrante versée}})$ [respectivement $\sigma = f(V_{\text{Solution titrante versée}})$] donnant les variations de la conductance G [respectivement de la conductivité σ] en fonction du volume de solution titrante versée.

20.1-Principe :

On mesure la conductivité (ou la conductance) de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Comme pour un titrage pH-métrique, afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, on ajoute la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence.

20.2-Équivalence d'un titrage conductimétrique

Pour déterminer l'équivalence d'un dosage conductimétrique, on trace, à partir des points (courbe) obtenu grâce aux mesures expérimentales, les deux meilleures approximations linéaires de chaque partie de points :

Exemple 1 :**Figure 10 :** courbe de dosage d'un acide fort par une base forte**Exemple 2 :****Figure 11 :** courbe de dosage d'un acide faible par une base forte

Exercices d'application**Exercice 1 :**

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 $I = 7 \cdot 10^{-3} \text{ A}$.

- 1) Calculer la conductance et la résistance de la cellule.
- 2) Calculer en cm^{-1} et en m^{-1} la constante k de la cellule
- 3) Calculer la conductivité de la solution en unité S.I.
- 4) En modifiant la géométrie de la cellule, la constante de la cellule devient $k' = 49,7 \text{ m}^{-1}$
 - a) En supposant que la distance entre les électrodes est inchangée que vaut leur surface ?
 - b) En supposant que la surface des électrodes est inchangée que vaut leur distance ?
- 5) La solution ionique a une concentration $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer la conductivité molaire de la solution.

Correction :**1-Calcul de la conductance :**

$$G = \frac{I}{U} = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{1,2} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ S}$$

-Calcul de la résistance :

$$R = \frac{U}{I} = \frac{1}{G} = 1,7 \cdot 10^2 \Omega$$

2-Calcul de la constante de cellule en cm^{-1} et m^{-1}

$$K = \frac{l}{S} = \frac{1,5}{2} = 0,75 \text{ cm}^{-1} = 75 \text{ m}^{-1}$$

3-Calcul de la conductivité en S.I

$$\sigma = K \cdot G = 0,75 \cdot 5,8 \cdot 10^{-3} = 0,435 \text{ S.m}^{-1}$$

4-K' = 49,7 m^{-1}

$$a- K' = \frac{l}{S} \Rightarrow S = \frac{l}{K'} \Rightarrow S = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{49,7} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$b- K' = \frac{l}{S} \Rightarrow l = K' \cdot S \Rightarrow l = 49,7 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 99,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$5- C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = 5 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$\sigma = \lambda \times C \Rightarrow \lambda = \frac{\sigma}{C} = \frac{0,435}{5} = 0,087 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 2 :

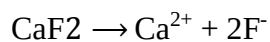
La conductivité à 18 °C d'une solution saturée de fluorure de calcium CaF_2 est de $3,71 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$.

-Déduire les concentrations molaires des ions dans la solution

$$\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 10,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{F}^{-}} = 4,04 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Correction:

$$\sigma = 3,71 \cdot 10^{-3} \text{ S/m.}$$



$$\sigma = \lambda_{(\text{Ca}^{2+})} \times C_{(\text{Ca}^{2+})} + 2 \lambda_{(\text{F}^{-})} \times C_{(\text{F}^{-})} = (\lambda_{(\text{Ca}^{2+})} + 2 \lambda_{(\text{F}^{-})}) \cdot C$$

$$C = 0,2 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$C_{(\text{Ca}^{2+})} = 0,2 \text{ mol.m}^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C_{(\text{F}^{-})} = 0,4 \text{ mol.m}^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Exercice 3 :

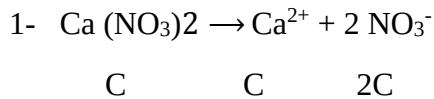
1-Écrire l'équation de la réaction de dissolution du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans l'eau

2-On dispose d'une solution aqueuse de nitrate de calcium à $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 1,5 g/l.

-Déterminer la concentration molaire apportée et les concentrations molaires des ions dans la solution.

3-Déterminer la conductivité de la solution.

$$M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g/mol}, M_{\text{N}} = 14 \text{ g/mol}, M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}, \lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 11,90 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{NO}_3^{-}} = 7,14 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ;$$

Correction:

$$2- C_m = 1,5 \text{ g/l}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} \quad \text{Avec } M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 164,1 \text{ g/mol}$$

$$C = \frac{1,5}{164,1} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [\text{NO}_3^-] = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\sigma = \lambda_{(\text{Ca}^{2+})} \times C_{(\text{Ca}^{2+})} + \lambda_{(\text{NO}_3^-)} \times C_{(\text{NO}_3^-)} = 0,237 \text{ S.m}^{-1}$$

Exercice 4 :

Les mesures de conductivité de solution de Chlorure de potassium en fonction de leurs concentrations est donnée dans le tableau suivant :

C (mol.m ⁻³)	10	20	50	100
σ (S.m ⁻¹)	0,1413	0,2765	0,6640	1,265

1-Calculer pour chaque concentration la conductivité molaire de l'électrolyte Λ_{KCl}

2-Tracer la courbe de Λ_{KCl} en fonction de la racine carrée de la concentration

3-Déterminer graphiquement Λ^0

Correction :

$$\text{Nous avons : } \sigma_{\text{KCl}} = \Lambda_{\text{KCl}} \times C_{\text{KCl}} \Rightarrow \Lambda_{\text{KCl}} = \frac{\sigma_{\text{KCl}}}{C_{\text{KCl}}}$$

C (mol/m ³)	10	20	50	100
$\sqrt{C}$	3,16	4,47	7,07	10
$\sigma_{\text{KCl}} (\text{S.m}^{-1})$	0,1413	0,2765	0,6640	1,265
$\Lambda_{\text{KCl}} (\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1})$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$

Et puisque le KCl est un électrolyte fort, donc on utilise la loi de Kohlrausch :

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_0 - \beta \sqrt{C}$$

Et on traçant le graphe de $\Lambda_{\text{eq}} = f(\sqrt{C})$ on trouve $\Lambda_0 = 0,0147 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Exercice 5 :

Trois solutions ioniques sont disposées dans trois flacons numérotés (1), (2) et (3).

On dispose aussi de trois étiquettes sur lesquelles sont inscrites : $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$;

$(\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$; $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})})$

-On veut retrouver à quel flacon correspond chaque étiquette. Pour cela on réalise des mesures de conductance des solutions à l'aide d'une cellule conductimétrique de surface $S = 4 \text{ cm}^2$ et de distance $L = 12,5 \text{ mm}$. On obtient les mesures suivantes :

Flacon	1	2	3
G (μS)	795,5	404,5	479,4

1-Calculer la conductivité σ des solutions 1, 2, 3

2-à partir des conductivités molaires ioniques déterminer la conductivité σ des trois solutions de concentration de 10^{-3} mol/l

3-Indiquer pour chaque flacon l'étiquette qui lui correspond.

Données :

$\lambda_{\text{Na}^+_{(\text{aq})}} = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{K}^+_{(\text{aq})}} = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Cl}^-_{(\text{aq})}} = 76,3 \cdot 10^{-4}$

Correction :**1-Calcul de la conductivité σ des solutions 1, 2, 3**

$$\sigma = k.G \quad \text{avec } K = \frac{l}{S} \Rightarrow K = \frac{12,5 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow K = 31,2 \, m^{-1}$$

Flacon	(1)	(2)	(3)
$\sigma(S.m^{-1})$	0,024	0,012	0,014

2-Calcul de σ par λ_i des ions : avec $C = 10^{-3} \text{ mol/l} = 1 \text{ mol/m}^3$

- $\sigma \text{ NaCl} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).C$
 $\sigma \text{ NaCl} = 0,012 \, S.m^{-1}$
- $\sigma \text{ KCl} = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).C$
 $\sigma \text{ KCl} = 0,014 \, S.m^{-1}$
- $\sigma \text{ NaOH} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}).C$
 $\sigma \text{ NaOH} = 0,024 \, S.m^{-1}$

3- L'étiquette **(1)** pour le produit NaOH

L'étiquette **(2)** pour le produit NaCl

L'étiquette **(3)** pour le produit KCl

Exercice 6 :

Les conductances de solutions de Chlorure de Sodium, de Chlorure de Potassium, de Nitrate de Potassium à la même concentration $C = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: $G_1 (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) = 1,16 \cdot 10^{-3} \, S$; $G_2 (\text{K}^+ + \text{Cl}^-) = 1,37 \cdot 10^{-3} \, S$; $G_3 (\text{K}^+ + \text{NO}_3^-) = 1,33 \cdot 10^{-3} \, S$.

- 1) Exprimer les conductivités $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ des solutions en fonction de C et des conductivités molaires ioniques.
- 2) Exprimer la conductivité σ_4 d'une solution de nitrate de sodium de même concentration et montrer qu'elle peut s'exprimer simplement en fonction de σ_1, σ_2 et σ_3
- 3) Montrer que la conductance G_4 de la solution de nitrate de sodium (avec le même montage), Peut s'exprimer de la même manière en fonction des conductances G_1, G_2, G_3 puis calculer G_4 .
- 4) De ces 4 solutions, laquelle est la plus conductrice ?

Correction :

$$1) \sigma_1 \text{ NaCl} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).C$$

$$\sigma_2 \text{ KCl} = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).C$$

$$\sigma_3 \text{ KNO}_3 = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}).C$$

$$2) \sigma_4 \text{ NaNO}_3 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).C - (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).C + (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}).C$$

$$\Rightarrow \sigma_4 \text{ NaNO}_3 = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 \dots\dots\dots(1)$$

$$3) G_4 = ?$$

$$\text{On a } \sigma = k.G \Rightarrow G = \frac{\sigma}{k}$$

Si on divise l'équation (1) sur K on trouve :

$$G_4 = G_1 - G_2 + G_3 \Rightarrow \mathbf{A.N : G_4 = 1,12 \text{ S}}$$

4) Celle dont la conductance est la plus élevée est la plus conductrice donc c'est la solution de KCl ($G_2 = 1,37\text{S}$)

Exercice 7 :

On considère un électrolyte soumis à l'action d'un champ électrique E

1-Sachant que la mesure de la conductivité d'une solution de chlorure de potassium

KCl $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C est de $\sigma = 14,9.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$

a- En déduire $\lambda(\text{K}^+)$

b-Calculer la mobilité de l'ion K^+ et de l'ion Cl^-

2-Calculer les nombres de transport des ions potassium et chlorure dans la solution précédente.

Données :

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6.10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$$

Correction:

$$1\text{-a- } \sigma_{\text{KCl}} = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).C \Rightarrow \sigma_{\text{KCl}} = \lambda_{\text{K}^+}.C_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}.C_{\text{Cl}^-}$$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{K}^+} = \frac{\sigma_{\text{KCl}} - \lambda_{\text{Cl}^-}.C_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{K}^+}}$$

$$\Rightarrow \lambda_{K^+} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_i = \frac{i}{F} \mu_i \Rightarrow \mu_{K^+} = \frac{i}{F} = 7,56 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.S}$$

$$\mu_{Cl^-} = \frac{i}{F} = 7,88 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.S}$$

$$2- t_{K^+} = \frac{\mu_i}{\sum \mu_i}$$

$$t_{K^+} = 0,49$$

$$t_+ + t_- = 1 \Rightarrow t_{Cl^-} = 0,51.$$

Exercice 8 :

Un volume $V_a = 5 \text{ ml}$ de l'acide Chlorhydrique est introduit dans un bécher

Un titrage conductimétrique est réalisé avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Les mesures de la conductivité σ au cours du titrage, en fonction du volume V_b de la base ajouté sont représentés dans le tableau suivant :

$V_b(\text{ml})$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
σ (mS/m)	56,61	49,38	42,4	35,2	28,2	22,6	23,8	28,3	32,8	37,4	41,9	46,4

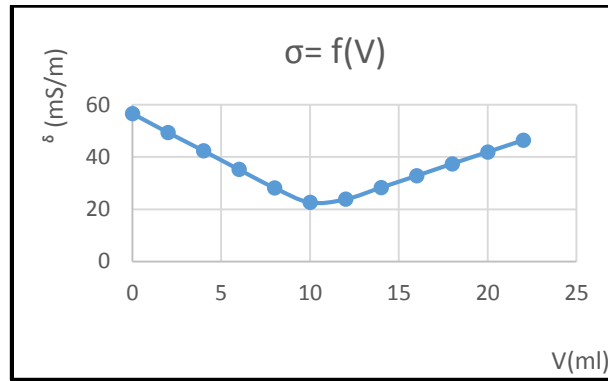
1-Réaliser le graphe σ en fonction du Volume $\sigma = f(V_b)$

2-Déterminer graphiquement le Volume à l'équivalence.

3-Calculer la concentration de l'acide Chlorhydrique

Correction :

1-le graphe de $\sigma = f(V_b)$



2- A partir du graphe : $V_{eq} = 10,4 \text{ ml}$

3- A l'équivalence nous avons : $C_a.V_a = C_b.V_b$

$$\Rightarrow C_a = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Exercice 9 :

On verse dans un bécher 10 ml de la solution d'acide Chlorhydrique HCl de concentration $C_a = 0,1 \text{ mol/l}$. Dans ce bécher est également plongée la cellule conductimétrique, ce qui permet de suivre l'évolution de la conductance G de la solution au cours du dosage avec la base NH_3 . Les résultats sont les suivant :

$V_b \text{ (ml)}$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$G \text{ (S)}$	4,26	3,75	3,05	2,50	1,95	1,50	1,52	1,57	1,60

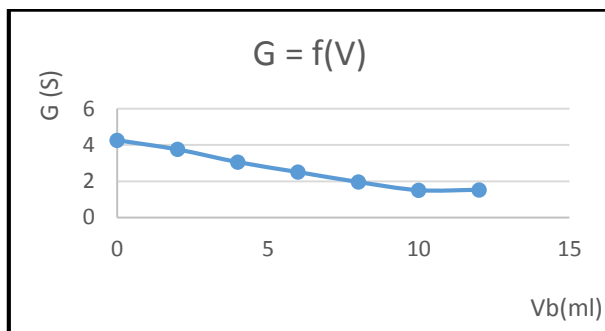
1-Tracer le graphe G en fonction de V_b

2-Déterminer graphiquement V_b

3-Calculer la concentration C_b

Correction :

1-le graphe de $G = f(V_b)$



$$2-V_b = 9,75 \text{ ml}$$

$$3-C_b = 0,1 \text{ mol/l.}$$

Exercice 10 :

Une solution aqueuse d'acide Chloridrique HCl (S_a), $V_a = 20 \text{ ml}$ est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (S_b) de concentration $C_b = 5.10^{-2} \text{ mol/l}$. La conductance est mesurée pour chaque volume de la base V_b ajouté :

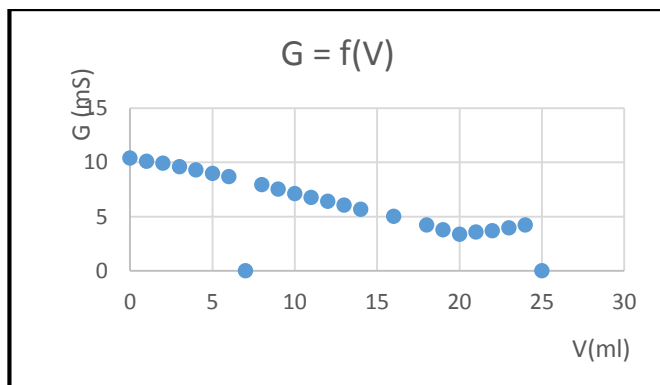
$V_b \text{ (ml)}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$G \text{ (mS)}$	10,4	10,1	9,93	9,59	9,3	8,98	8,67	8,3	7,93	7,54

10	11	12	13	14	16	18	19	20	21	22	23	24
7,13	6,77	6,41	6,04	5,68	5,02	4,22	3,77	3,38	3,58	3,68	3,96	4,22

1-Tracer le graphe G en fonction de V_b

2-Déterminer graphiquement V_b

3-Calculer la concentration C_a

Correction :**1-le graphe de $G = f(V_b)$** 

$$2-V_b = 20,4 \text{ ml}; C_a = 5,1.10^{-2} \text{ mol/l.}$$

CHAPITRE II

LA DISSOLUTION DES IONS

1- Définition des solvants

Les solvants sont des produits chimiques capables de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier ni se modifier eux-mêmes. Un solvant est un liquide dans lequel on introduit une ou plusieurs substances (les *solutés*) de manière à constituer une phase homogène : la solution. Il existe une variété infinie de solvants : l'eau, les composés organiques (alcools, acides, hydrocarbures, etc.) sont les plus classiques, et des gaz condensés ou sous pression, comme l'ammoniac ou le dioxyde de carbone.

2-Classification des solvants

2.1-Classification des solvants selon leurs structures moléculaires :

2.1.1-Les solvants *protiques polaires* (également appelés solvants *protogènes*) : possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.



Figure 12 : alcool, eau.

2.1.2-Les solvants *aprotiques polaires* : possédant un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylesulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), le tétrahydrofurane (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), etc.

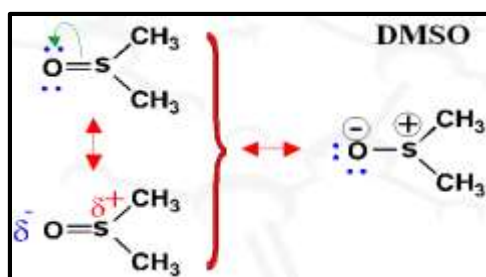


Figure 13 : diméthylesulfoxyde.

2.1.3-Les solvants *aprotiques apolaires* : possédant un moment dipolaire permanent nul. Par exemple, le benzène, les hydrocarbures : alcanes ramifiés ou linéaires, alcanes cycliques, alcènes, etc.

2.2-Classification des solvants selon leurs compositions

2.2.1-Les solvants inorganiques : Ce sont des solvants ne contenant pas de carbone. L'eau, les solutions aqueuses contenant des additives (tensioactifs, solution tampon...) et l'acide sulfurique concentré sont les solvants inorganiques les plus connus.

2.2.2-Les solvants organiques : Ce sont des solvants contenant du carbone. Ils sont classés en trois familles :

2.2.2.1-Les solvants hydrocarbures :

- Les hydrocarbures aliphatiques : alcanes, alcènes
- Les hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, xylène.

2.2.2.2-Les solvants oxygénés :

- Les alcools : éthanol, méthanol
- Les cétones : acétone
- Les acides : acide acétique
- Les esters : acétate d'éthyle
- Les éthers : éther... mais aussi les éthers de glycol
- Les autres solvants oxygénés : DMF, DMSO et HMPT

2.2.2.3-Les solvants halogénés : Les hydrocarbures halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés): perchloroéthylène ,trichloréthylène, dichlorométhane chloroforme, tétrachlorométhane (nocifs pour la couche d'ozone).

3-Dissolution d'un composé ionique dans un solvant (eau)

L'eau est le constituant le plus abondant dans les tissus vivants : elle représente 60 à 95 % de leur masse. Ses propriétés particulières font de l'eau une molécule indispensable à la vie : de par sa propriété de molécule polaire, l'eau est un excellent solvant, capable de créer des ponts avec d'autres molécules polaires. Outre son rôle de solvant, l'eau est aussi le substrat et le produit de multiples réactions chimiques. Elle est également fondamentale dans la structure tridimensionnelle et l'assemblage des molécules biologiques.

En effet, les repliements et assemblages macromoléculaires sont stabilisés par l'élimination de l'eau des régions non polaires (effet hydrophobe) et la création de liaisons hydrogène avec certains atomes. Enfin, sa concentration en ions hydrogène H^+ , c'est-à-dire le pH, peut modifier l'état ionique des molécules biologiques, rendant les processus biologiques très sensibles à ces variations.

La dissolution d'un composé ionique se fait en trois étapes : la dissociation, la solvation, puis la dispersion ;

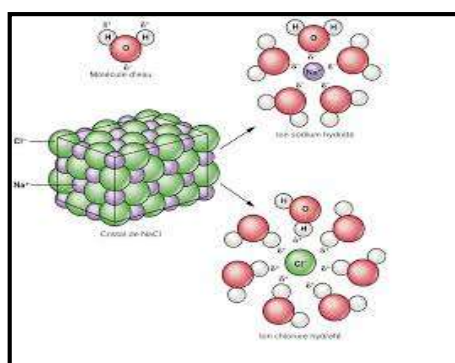
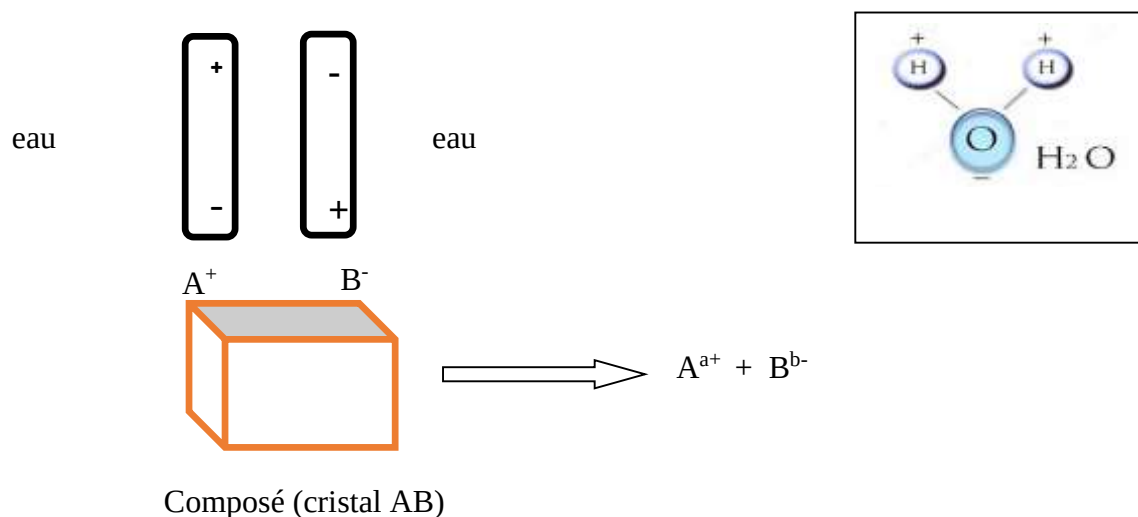


Figure 14 : la dissolution d'un composé ionique dans l'eau.

3.1-La dissociation

Lorsqu'un composé ionique AB est plongé dans l'eau, les molécules du solvant viennent arracher par interaction les ions du solide (cristal) en présentant leur pôle (+) aux anions et leur pôle (–) aux cations. Attirés par les molécules du solvant polaire, les ions se libèrent du cristal ionique : c'est la dissociation.

Le cristal (solide) AB libère ainsi des ions A^{a+} et des ions B^{b-} , qui peut être présenté comme suit :



3.2-La solvation des ions

Les ions détachés du cristal se retrouvent alors entourés de molécules d'eau ; les cations sont cernés par des molécules d'eau présentant leur côté négatif alors que les anions sont cernés par des molécules de solvant présentant leur côté positif. On dit que les ions sont solvates.

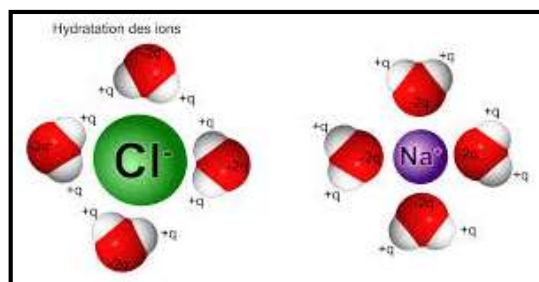


Figure 15 : La solvation (hydratation) des ions.

3.3-La dispersion des ions solvates

Entourés de molécules d'eau, les ions voient leurs interactions respectives affaiblies. Ils vont donc se disperser alors dans toute la solution aqueuse, d'autant plus vite si l'on agite la solution pour qu'elle devienne homogène. Les ions pouvant alors se déplacer, la solution ionique conduira le courant électrique.

4-Enthalpie de formation ΔH_f d'un composé : C'est la variation d'enthalpie de formation de ce composé à partir d'élément simple.

Exemple : $2 \text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} + 3 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$

Remarque :

ΔH_f (composés simples) = 0

Exemple : $\Delta H_f (\text{O}_2) = 0$; $\Delta H_f (\text{N}_2) = 0$; $\Delta H_f (\text{C(s)}) = 0$

Loi de Hess :

Il a été démontré que l'on peut calculer l'enthalpie de formation d'une réaction à l'aide des enthalpies standards de formation des réactifs et des enthalpies standards des produits. Egalement, on peut calculer l'enthalpie de formation d'un corps composé à partir des corps simples.

$$\Delta H_R = \sum n_p \Delta H_f (\text{produits}) - \sum n_R \Delta H_f (\text{réactifs})$$

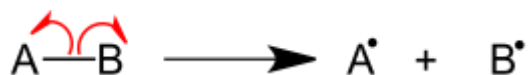
5-Enthalpie de combustion ΔH_{comb}

Certaines réactions sont si courantes qu'on a donné un nom particulier à leur enthalpie de réaction ; c'est le cas des réactions de combustion. On appelle chaleur de combustion $\Delta H^{\circ}_{\text{comb}}$ le $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ de la réaction complète d'une mole d'un corps pur avec le dioxygène (O_2).

6- Enthalpie de dissociation ΔH_{diss}

Elle correspond au changement d'enthalpie lors d'un clivage homolytique.

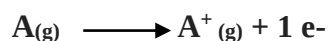
En chimie, une homolyse, rupture homolytique ou clivage homolytique est la rupture d'une liaison covalente en deux fragments ; chacun retenant l'un des deux électrons du doublet d'électrons liants¹, pour former deux radicaux. On l'obtient en utilisant de la lumière (photolyse, notée « $h\nu$ »), des peroxydes ou la chaleur (thermolyse).



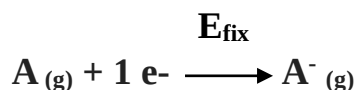
7-L'enthalpie de sublimation ΔH_{sub}

C'est l'énergie absorbée sous forme de chaleur par un corps lorsqu'il passe de l'état solide à l'état gazeux. À température et pression constantes. La chaleur de sublimation est exprimée en kJ/mol (ou parfois également en kJ/kg).

8-Énergie d'ionisation E_I : d'un atome ou molécule est la quantité de chaleur fournie (en général positive) pour arracher un électron à l'état gazeux et former un ion positif.



9-Energie d'attachement E_{fix} : correspond à la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion ;



Cette énergie d'attachement est généralement négative.

Dans les tables, pour éviter d'écrire un signe (-) On donne l'opposé de cette énergie d'attachement cette grandeur tabulée est appelée Affinité Electronique E_A

$$E_A = -E_{\text{fix}}$$

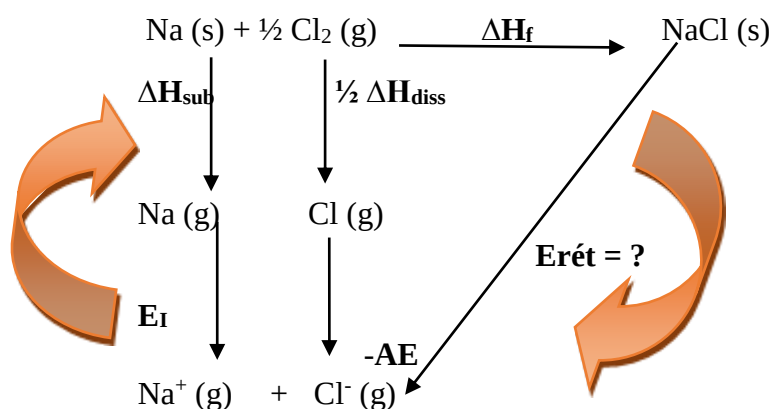
10-Énergie réticulaire E_r : c'est l'énergie nécessaire pour décomposer un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse.

E_{ret} ne peut pas être mesuré. Elle peut être calculée grâce au cycle de **Born- Haber**

11-Le cycle de Born-Haber : c'est une technique permettant de calculer l'énergie réticulaire d'un cristal ionique. La stabilité d'un cristal est caractérisée par son énergie réticulaire E_R . Plus E_R est importante, plus le solide est stable.



Exemple de cycle de Born Haber :



Remarque :

On suit les flèches : ce qui est dans le même sens des grandes flèches on le met **positif** et ce qui sont dans le sens contraire on les met **négatif**.

$$\Delta H_f + E_{\text{réticulaire}} + AE - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} - E_I - \Delta H_{\text{sub}} = 0$$

$$E_{\text{réticulaire}} = -\Delta H_f - AE + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + E_I + \Delta H_{\text{sub}}$$

Avec :

ΔH_f : enthalpie de formation

AE : affinité électronique

ΔH_{dis} : enthalpie de dissociation

E_I : énergie d'ionisation

ΔH_{sub} : enthalpie de sublimation (solide $\rightarrow$ gaz)

Exercices d'application

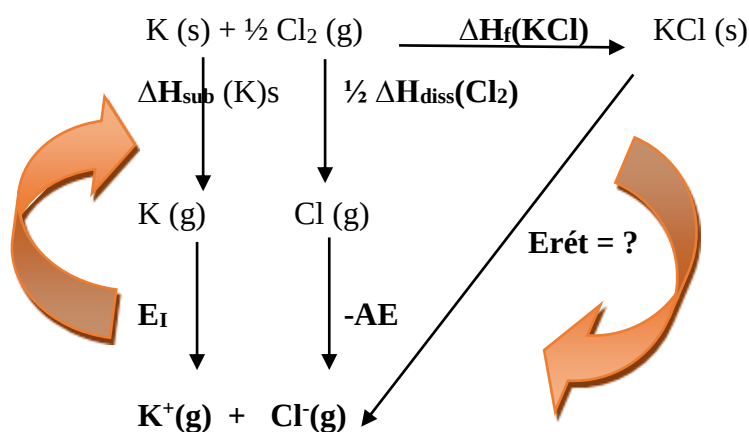
Exercice 1 :

-Calculer l'énergie réticulaire de KCl selon la méthode de Born Haber.

$$\Delta H^{\circ}f(\text{KCl})_s = -453 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}\text{sub}(\text{K})_s = 89 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}\text{diss}(\text{Cl}_2)_g = 244 \text{ kJ/mole}$$

**Correction:**

$$\Delta H_f + \text{Eréticulaire} + \text{AE} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} - \text{EI} - \Delta H_{\text{sub}} = 0$$

AN :

$$\text{Erét} = -(-453) - 349 + \frac{1}{2}(244) + 418 + 89$$

$$\text{Erét} = 693 \text{ KJ/mol}$$

Exercice 2 :

1-Donner le cycle de Born-Haber de CaF_2 en sachant que la formation de CaF_2 est obtenue par le $\text{Ca}(s)$ et $\text{F}_2(g)$.

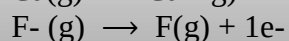
2- Calculer l'énergie réticulaire de CaF_2 selon la méthode de Born Haber

Données :

$$\Delta H^{\circ}f(\text{CaF}_2)_s = -1228 \text{ kJ/mole}$$



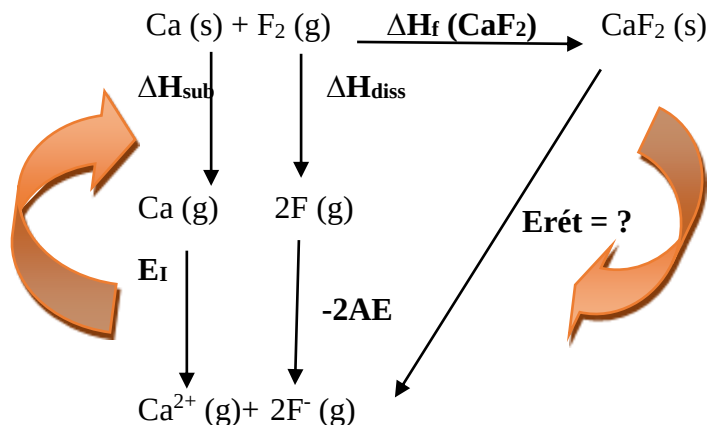
$$\text{EI} = 1735 \text{ kJ/mole}$$



$$\text{AE} = 328 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}\text{sub}(\text{Ca})_s = 177,8 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}\text{diss}(\text{F}_2)_g = 157 \text{ kJ/mole}$$

Correction:

$$\Delta H_f + \text{Eréticulaire} + 2AE - \Delta H_{\text{dis}} - E_I - \Delta H_{\text{sub}} = 0$$

AN:

$$\text{Erét} = -2(328) + 157 + 1735 + 177,8 + 1228$$

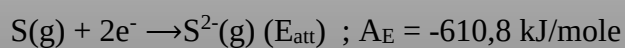
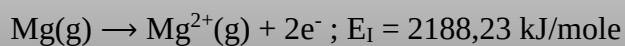
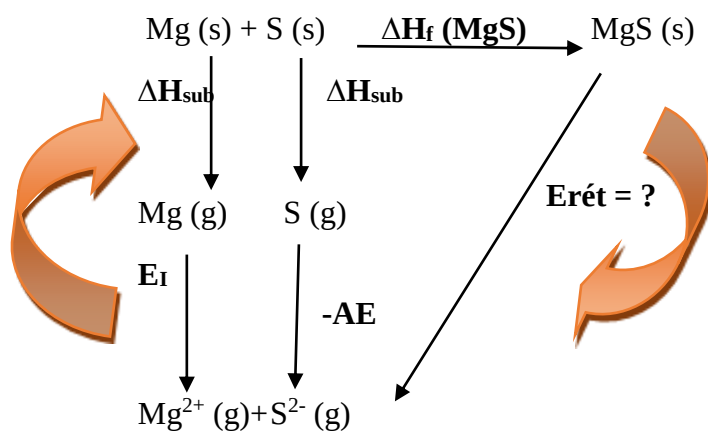
$$\text{Erét} = 2641,8 \text{ KJ/mol}$$

Exercice 3 :

Donner le cycle de Born-Haber de MgS et calculer l'énergie réticulaire en utilisant les données suivantes :

$$\Delta H^\circ_f (\text{MgS})_s = -346 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Mg})_s = 147,97 \text{ kJ/mole}, \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{S})_s = 278,8 \text{ kJ/mole}$$

**Correction:**

$$\Delta H_f + E_{\text{réticulaire}} + AE - \Delta H_{\text{sub}}(\text{S}) - E_I - \Delta H_{\text{sub}}(\text{Mg}) = 0$$

AN:

$$E_{\text{rét}} = 346 + 610,8 + 278,8 + 147,97 + 2188,23$$

$$E_{\text{rét}} = 3571,8 \text{ KJ/mol}$$

Exercice 4 :

1. Calculer l'énergie réticulaire du cristal d'oxyde ferreux FeO compte tenu des données suivant

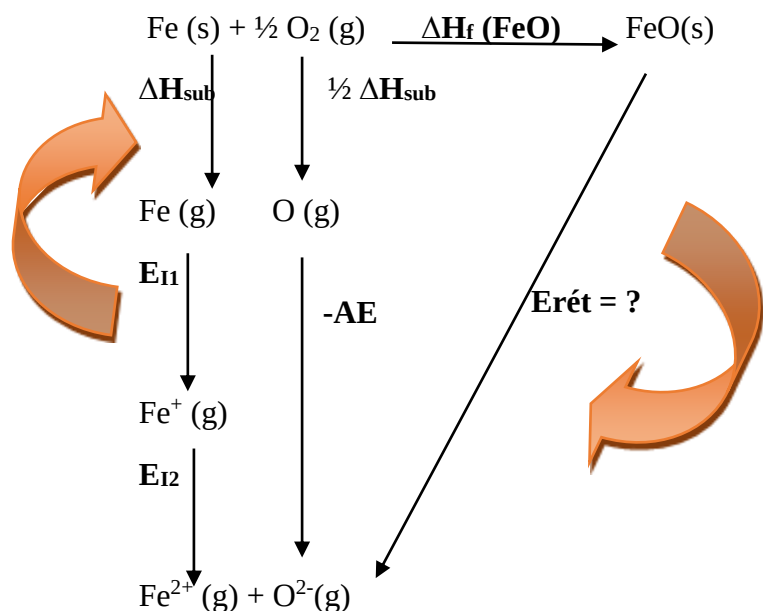
$$\Delta H_f (\text{FeO(s)}) = -267,94 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{diss}} (\text{O}_2) = 493 \text{ kJ/mol} ; \Delta H_{\text{sub}} (\text{Fe(s)}) = 397,5 \text{ kJ/mol}$$

Energie de 1ère ionisation du fer : $E_{I1}(\text{Fe}) = 760,9 \text{ kJ/mol}$; Energie de 2ème ionisation du fer : $E_{I2}(\text{Fe}) = 1558 \text{ kJ/mol}$

Energie nécessaire pour former $\text{O}^{2-}(\text{g})$ à partir de $\text{O}(\text{g})$: $A_E(\text{O}) = 770,6 \text{ kJ/mol} = -E_{\text{att}}$

Correction:



$$\Delta H_f + E_{\text{réticulaire}} + AE - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{O}_2) - E_{I2} - E_{I1} - \Delta H_{\text{sub}}(\text{Fe}) = 0$$

AN:

$$E_{\text{rét}} = 267,94 - 770,6 + \frac{1}{2}(493) + 760,9 + 1558 + 397,5$$

$$E_{\text{rét}} = 2460,24 \text{ KJ/mol}$$

Exercice 5 :

Donner le cycle de Born-Haber puis calculer l'énergie réticulaire du cristal NaF à partir de Na solide et F₂ gaz en utilisant les données suivantes :

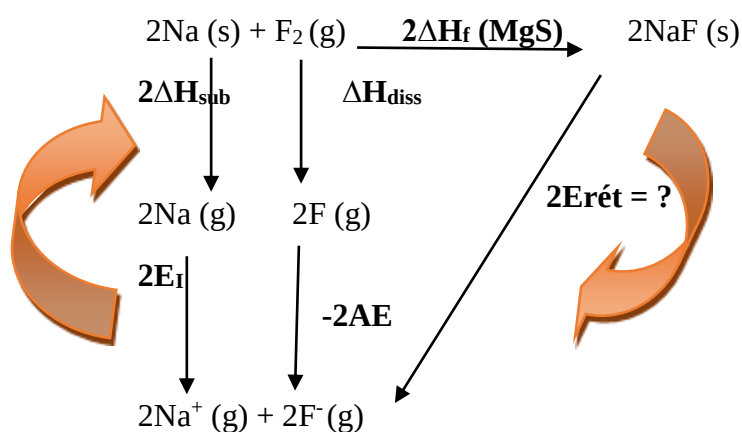
$$\Delta H_f (\text{NaF})_s = -570 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} (\text{Na})_s = 108 \text{ KJ/mol}$$

$$E_I(\text{Na}^+)_g = 496 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{diss}} (\text{F}_2)_g \text{ en } 2\text{F}_{(g)} = 159 \text{ KJ/mol}$$

$$AE (\text{F}^-)_g = -328 \text{ KJ/mol}$$

Correction:

$$2\Delta H_f + 2E_{\text{réticulaire}} + 2AE - 2\Delta H_{\text{sub}} (\text{Na}) - 2E_I - \Delta H_{\text{diss}} (\text{F}_2) = 0$$

AN:

$$E_{\text{rét}} = -925,5 \text{ KJ/mol}$$

Exercice 6 :

Calculer l'énergie réticulaire du composé **CaO (s)** en sachant qu'il est composé de **Ca(s)** et de $\frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)}$ en utilisant les données suivantes :

$$\Delta H_f (\text{CaO})_s = -635 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} (\text{Ca})_s = 178 \text{ KJ/mol}$$

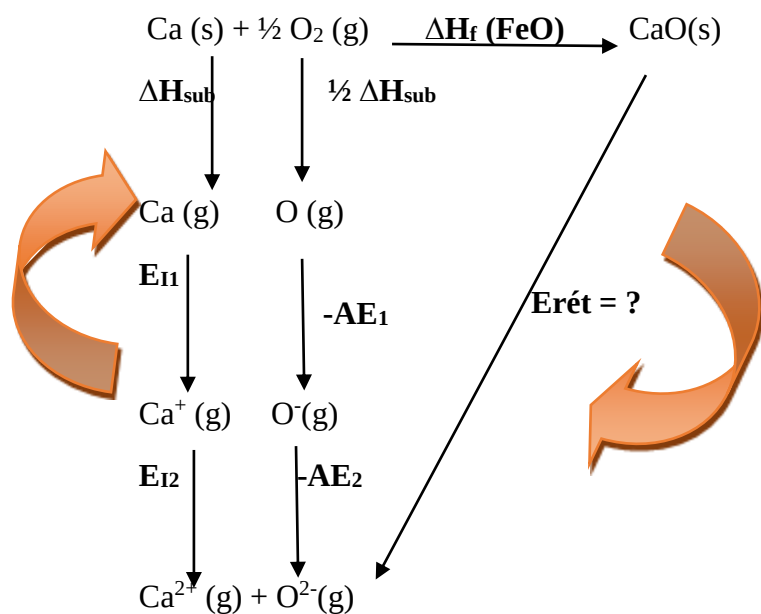
$$E_{I1}(\text{Ca}^+)_g = 590 \text{ KJ/mol}$$

$$E_{I2}(\text{Ca}^{2+})_g = 1150 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{diss}} (\text{O}_2)_g = 241 \text{ KJ/mol}$$

$$Ae_1 (\text{O}^-)_g = -141 \text{ KJ/mol}$$

$$Ae_2 (\text{O}^{2-})_g = 844 \text{ KJ/mol}$$

Correction:

$$\Delta H_f + E_{\text{réticulaire}} + AE_1 + AE_2 - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{O}_2) - E_{I2} - E_{I1} - \Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) = 0$$

AN:

$$Erét = -635 - (-141) - 844 + \frac{1}{2}(244) + 590 + 1150 + 178$$

$$Erét = 1972 \text{ KJ/mol}$$

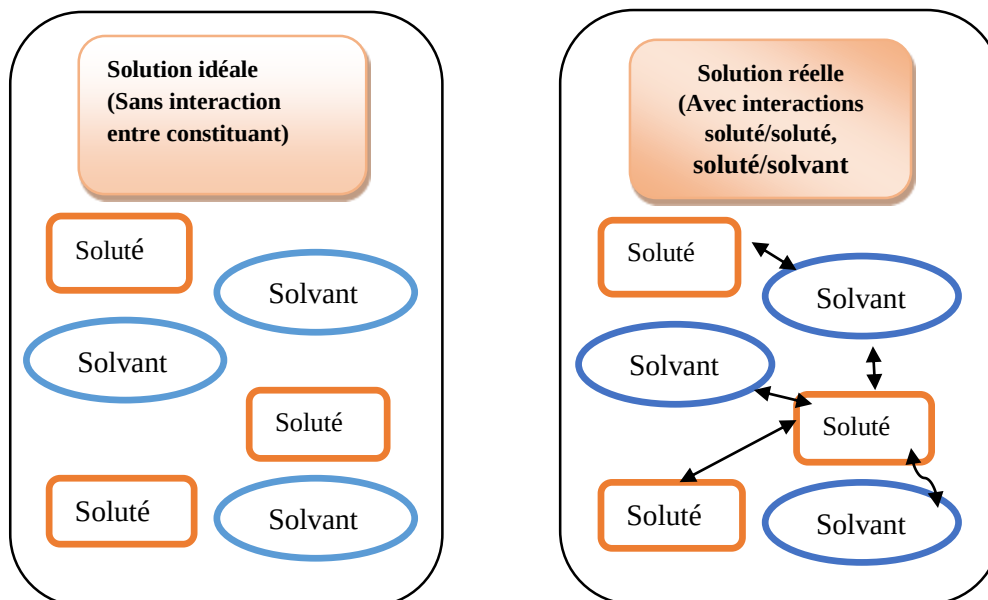
CHAPITRE III

CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ, THÉORIE DE DEBYE ET HUCKEL

1. -Théorie de l'interaction ionique

1.1-Notion d'activité a_i

En solution, toute espèce chimique (ions, molécules ...) va interagir avec ses voisins.



Dans le cas d'une solution dite « **idéale** », on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.

Au contraire, dans une solution **réelle**, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre »

Dans les solutions diluées, l'**activité** d'un **électrolyte** s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée, il est nécessaire de corriger le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité en solution capable de réagir. L'activité se définit comme suit :

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

suivante :

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_i^\circ}$$

Où γ_i : est le coefficient d'activité de l'espèce i $0 < \gamma_i < 1$

C_i : la concentration de l'espèce i dans la solution, exprimée en mol/L.

C_i^0 : la concentration de référence égale à **1 mol/l**

Donc la relation devient :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i$$

Voyons maintenant comment exprimer l'activité d'une espèce chimique dans différentes situations.

❖ **Cas des solutions idéales** : Aucun correctif n'est nécessaire, on assimile donc activité et concentration : $a_i \equiv C_i \rightarrow \gamma_i = 1$

❖ **Cas des solutions réelles** : La concentration disponible est inférieure à la concentration apportée, soit :

$$a_i \leq C_i \rightarrow \gamma_i \leq 1$$

❖ **Cas des solutions diluées** : pour une solution diluée (concentration inférieure ou égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) il est possible d'assimiler activité et concentration pour le soluté « i ».

$$a_i \equiv C_i$$

❖ **Cas du solvant** : Par définition, en solution, le solvant S est l'espèce majoritaire devant les solutés. On conclut donc que l'activité d'un solvant est proche de 1. En pratique, on considérera la plupart du temps qu'en solution : $a_{\text{solvant}} = 1$

2-Coefficient d'activité d'un électrolyte en solution γ_i

On appelle coefficient d'activité γ_i le rapport de l'activité à la concentration, il n'a pas d'unité, il est compris entre 0 et 1.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{C_i}$$

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

3- Activité moyenne $a_{\pm}$

Il est impossible de déterminer l'activité d'une espèce ionique quelconque à partir des données expérimentales (et par conséquent le coefficient d'activité), car les équations

comportent les activités de tous les ions. Pour cette raison on introduit la notion de l'activité moyenne ($a_{\mp}$).

x et y sont les coefficients stœchiométriques.

$$\text{Coefficient d'activité moyen } \gamma_{\mp} = ((\gamma_+^x * \gamma_-^y) \frac{1}{(x+y)})$$

$$\text{Concentration moyenne } (C_{\mp}) = (C_+^x \cdot C_-^y) \frac{1}{(x+y)}$$

Donc l'Activité moyenne ($a_{\mp}$)

$$a_{\mp} = (a_+^x \cdot a_-^y) \frac{1}{(x+y)}$$

$$a_{\mp} = (\gamma_+^x \cdot C_+^x \cdot \gamma_-^y \cdot C_-^y) \frac{1}{(x+y)}$$

$$a_{\mp} = (\gamma_+^x \cdot \gamma_-^y \cdot C_+^x \cdot C_-^y) \frac{1}{(x+y)}$$

$$a_{\mp} = (\gamma_+^x \cdot \gamma_-^y) \frac{1}{(x+y)} \cdot (C_+^x \cdot C_-^y) \frac{1}{(x+y)}$$

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

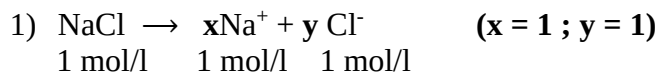
Exercice d'application :

Exercice 1 :

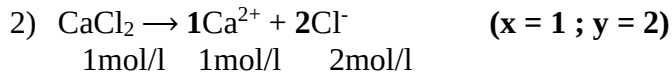
Déterminer la concentration moyenne $C_{\mp}$ pour des solutions $C = 1 \text{ mol/l}$ des sels suivants :

NaCl, CaCl₂, MgSO₄, AlCl₃, H₂SO₄

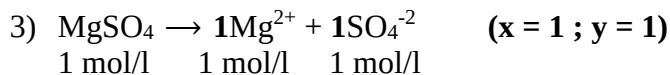
Solution:



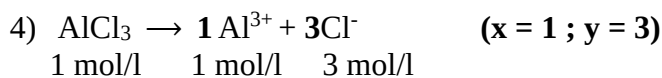
$$C_{\mp} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1 \text{ mol/l}$$



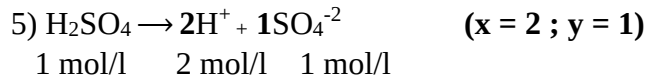
$$C_{\mp} = (1^1 \cdot 2^2)^{1/1+2} = 4^{1/3} = 1,58 \text{ mol/l}$$



$$C_{\mp} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1 \text{ mol/l}$$



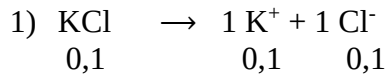
$$C_{\mp} = (1^1 \cdot 3^3)^{1/1+3} = 9^{1/4} = 2,28 \text{ mol/l}$$



$$C_{\mp} = (2^2 \cdot 1^1)^{1/3} = 1,58 \text{ mol/l}$$

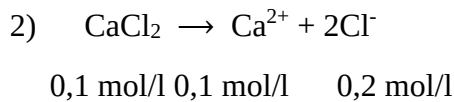
Exercice 2 :

Calculer l'activité moyenne $\mathbf{a_{\pm}}$ de KCl et CaCl₂ et H₂SO₄ de concentration de 0,1 mol/l en sachant que le coefficient d'activité moyen $\mathbf{\gamma_{\mp}}$ de $\gamma_{\text{KCl}} = 0,770$; $\gamma_{\text{CaCl}_2} = 0,524$; $\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,266$.

Solution :

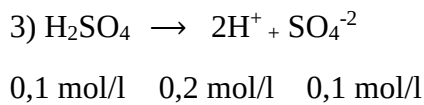
$$\mathbf{C_{\mp} = (C_{+}^1 \cdot C_{-}^1)^{1/(2)}} = ((0,1)^1 (0,1)^1)^{1/2} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{On a } \mathbf{a_{\mp} = \gamma_{\mp} \cdot C_{\mp} = 0,1 \cdot 0,770 = 0.077.}$$



$$C_{\mp} = (0,1^1 \cdot 0,2^2)^{1/1+2} = 0,16 \text{ mol/l}$$

$$\mathbf{a_{\mp} = \gamma_{\mp} \cdot C_{\mp} = 0,16 \cdot 0,524 = 0,083.}$$



$$\mathbf{C_{\mp} = (C_{+}^2 \cdot C_{-}^1)^{1/(2+1)}} = ((0,2)^2 (0,1)^1)^{1/3} = 0,16 \text{ mol/l}$$

$$\mathbf{a_{\mp} = \gamma_{\mp} \cdot C_{\mp} = 0,16 \cdot 0,266 = 0.042.}$$

4- Force ionique I d'une solution

La force ionique I d'une solution est définie comme étant la quantité de substance dissoute.

Le coefficient d'activité d'une espèce ionique peut être calculé par les lois électrostatiques qui prennent en compte les interactions attractives et répulsives qui existent respectivement entre espèces ioniques de signes contraires et de même signe.

5-Loi de lewis et randal

$$\mathbf{I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2}$$

Avec : Z_i est la charge de l'espèce i

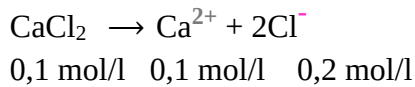
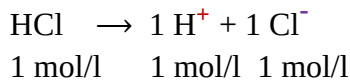
C_i la concentration molaire (mol/l)

Exercice d'application :

Déterminer la force ionique d'une solution contenant 1 mol/l de HCl et 0,1 mol/l de CaCl₂

Solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$



Donc

$$I = \frac{1}{2} [(1(+1))^2 + 1(-1)^2 + 0,1 (+2)^2 + 0,2 (-1)^2]$$

$$I = 1,3$$

6-Détermination du coefficient d'activité γ_i par le model de Debye-Hückel (D-H)

Ce modèle permet de calculer le coefficient d'activité d'un ion en solution.

Debye et Hückel ont établi la relation très simplifiée suivante qui représente la variation du coefficient avec la concentration.

$$1) \text{ Si : } I < 0,01 \quad \text{donc : } \log \gamma_i = - 0,51 Z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\log \gamma_+ = - 0,51. Z_+^2 . \sqrt{I}$$

$$\log \gamma_- = - 0,51. Z_-^2 . \sqrt{I}$$

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,51. |Z_+ Z_-| . \sqrt{I}$$

Z_i est la charge de l'espèce i

I est la Force ionique

Cette loi est nommée la **loi limite de debye-Hückel** ; le coefficient d'activité varie avec la force ionique et par conséquence avec la concentration.

$$2) \text{ Si : } 0,01 \leq I < 0,1 \quad \text{donc : } \log \gamma_i = \frac{- 0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B. d_i \sqrt{I}}$$

B : est une constante $B = 3,3 . 10^{-9} \text{ m}^{-1}$

d_i : c'est la distance entre les deux ions de **rayon r^+ et r^-** ;

$d_i = r^+ + r^-$ en mètre (m)

7-La formule simplifiée de D-H

$$\log \gamma_i = \frac{-0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{car} \quad B \cdot d_i \rightarrow 1$$

8-Le potentiel hydrogène pH

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des ions d'hydrogène en solution aqueuse.

L'ion H^+ provenant d'un atome d'hydrogène n'est qu'un proton ; dans l'eau, il s'hydrate en se liant à une molécule d'eau et forme alors l'ion H_3O^+

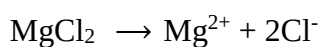
$$\text{pH} = -\log a_i (H_3O^+)$$

*Exercices d'application***Exercice 1 :**

- 1-Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans MgCl_2 avec une concentration de 10^{-3} mol/l
- 2-Et dans la solution de LaCl_3 de même concentration.

Correction :

1-Pour calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure, il faut tout d'abord calculer le I



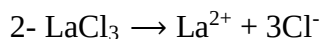
$$10^{-3} \text{ mol/l} \quad 10^{-3} \text{ mol/l} \quad 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

$$I = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{On a } I < 0,01 \Rightarrow \log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,51 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,937$$



$$10^{-3} \text{ mol/l} \quad 10^{-3} \text{ mol/l} \quad 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$I = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{On a } I < 0,01 \Rightarrow \log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,51 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,91$$

Exercice 2 :

- 1-Calculer la concentration moyenne dans les solutions $0,05 \text{ mol/l}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaOH et MgSO_4
- 2-Calculer la force ionique (I) de chacune de ces solutions.

Correction:

$$0,05 \text{ mol/l} \quad 0,05 \text{ mol/l} \quad 2 \cdot 0,05 \text{ mol/l}$$

$$C_{\mp} = ((0,05)^1 \cdot (2 \cdot 0,05)^2)^{1/3} = 0,08 \text{ mol/l}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

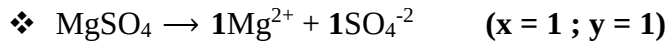
$$I = 0,15 \text{ mol/l}$$



$$0,05 \text{ mol/l} \quad 0,05 \text{ mol/l} \quad 0,05 \text{ mol/l}$$

$$C_{\mp} = ((0,05)^1 \cdot (0,05)^1)^{1/2} = 0,05 \text{ mol/l}$$

$$I = 0,05 \text{ mol/l}$$



$$0,05 \text{ mol/l} \quad 0,05 \text{ mol/l} \quad 0,05 \text{ mol/l}$$

$$C_{\mp} = ((0,05)^1 \cdot (0,05)^1)^{1/2} = 0,05 \text{ mol/l}$$

$$I = 0,2 \text{ mol/l}$$

Exercice 3 :

Soit deux solutions aqueuses d'acide Chloridrique à la concentration 10^{-4} et 10^{-1} mol/l

- 1- Calculer l'activité des ions hydronium dans les deux solutions
- 2- Calculer le pH de chaque solution
- 3- Calculer le pH par le modèle simplifié

Données : le diamètre en (Pm) des ions hydratés d'hydronium et de chlorure.

$$d_{\text{H}_3\text{O}^+} = 900$$

$$d_{\text{Cl}^-} = 300$$

Correction:



$$10^{-4} \text{ mol/l} \quad 10^{-4} \text{ mol/l} \quad 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [10^{-4}(1)^2 + 10^{-4}(-1)^2]$$

$$I = 10^{-4}$$

$$I < 0,01 \Rightarrow \log \gamma_+ = -0,51 \cdot Z_+^2 \cdot \sqrt{I}$$

$$\gamma_{H_3O^+} = 0,988$$

$$a_{H_3O^+} = \gamma_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$$

$$a_{H_3O^+} = 0,988 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = 4.$$

Maintenant pour la concentration 0,1 mol/l :



$$0,1 \text{ mol/l} \quad 0,1 \text{ mol/l} \quad 0,1 \text{ mol/l}$$

$$I = 10^{-1} \text{ mol/l}, \text{ donc: } 0,01 \leq I \leq 0,1$$

$$\text{On utilise la relation suivante : } \log \gamma_i = \frac{-0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot d_i \sqrt{I}}$$

$$d_i = r^+ + r^- \text{ (distance entre les deux rayons)}$$

$$r^+ = \frac{d_+}{2} = \frac{900}{2} = 450 \text{ pm} \cdot (10^{-12}) \text{ (m)}$$

$$r^- = \frac{d_-}{2} = \frac{300}{2} = 150 \text{ pm} \cdot (10^{-12}) \text{ (m)}$$

$$d_i = r^+ + r^- = 600 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$\log \gamma_i = \frac{-0,51 (1)^2 \sqrt{10^{-3}}}{1 + 3,3 \cdot 10^{-9} \cdot 600 \cdot 10^{-12} \sqrt{10^{-3}}}$$

$$\gamma_{H_3O^+} = 0,68$$

$$a_{H_3O^+} = \gamma_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$$

$$\Rightarrow a_{H_3O^+} = 0,68 \cdot 10^{-1}$$

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = 1,12.$$

❖ Calcul par le modèle simplifié $I = 0,1$

$$\log \gamma_i = \frac{-0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,122$$

$$\Rightarrow \gamma_{H_3O^+} = 0,75$$

$$a_{H_3O^+} = 0,75 \cdot 0,1$$

$$\Rightarrow a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,68 \cdot 10^{-1}$$

Maintenant :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log (0,75 \cdot 10^{-1})$$

$$\text{pH} = 1,1$$

CHAPITRE IV

POTENTIEL D'ÉLECTRODE. LES PILES ET LES BATTERIES.

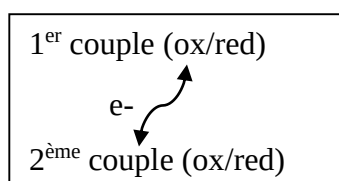
1-Définition d'électrode

On appelle électrode tout métal plongé dans une solution. On les range en plusieurs catégories. L'électrode désigne un élément conducteur du courant électrique.

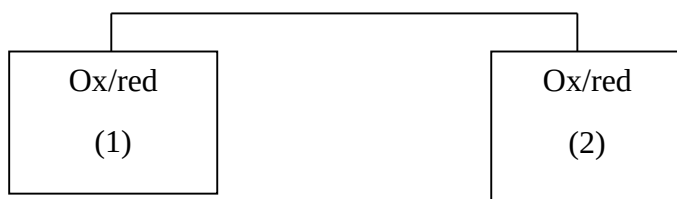
2-Transfert spontané d'électrons

Il existe 2 types de transfert spontané d'électrons :

2.1-Transfert spontané d'électrons directs : lorsque deux espèces de deux couple (ox/red) sont mélangés $\Rightarrow$ il y'a transfert spontané d'électrons entre l'oxydant et le réducteur.



2.2-Transfert spontané d'électrons indirects : lorsque deux espèces de deux couple (ox/red) sont séparés et la transformation chimique n'a lieu que si on les relie par un pont conducteur.



3- Potentiel d'une électrode :

Le potentiel d'une électrode est une grandeur exprimée en volt et notée E. c'est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il présente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution.

Considérons le passage d'un atome /g de métal à l'état d'ion :



On peut écrire la variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G = \mu_2 + \mu_1 \dots (1)$$

μ_1 : Potentiel chimique du métal.

μ_2 : Potentiel chimique du cation

Tel que :

$$\mu_2 = -\mu_2^0 + RT \ln a_{Mn+} \dots (2)$$

$$\mu_1 = -\mu_1^0 + RT \ln a_M \dots (3)$$

$$\Delta G = \mu_2^0 - \mu_1^0 + RT \left(\frac{a_{Mn+}}{a_M} \right) \dots (4)$$

μ_1, μ_2 : potentiels chimiques standards du métal et du cation, respectivement.

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J/ mol. K.

Et comme $\Delta G = nFE$

n: valence du métal

F: Constante de Faraday = 96500 C/mol.

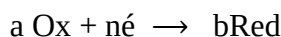
E: potentiel normal de la réaction (V).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Mn+}}{a_M} \right) \quad \text{avec } E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF}$$

E^0 : potentiel standard (V).

4- Calcul du potentiel d'électrode : Équation de Nernst

Soit l'équilibre redox suivant :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{Ox}{Red}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

E^0 : potentiel standard c'est-à-dire par rapport à l'hydrogène $E_{H^0} = 0$.

n : nombres d'électrons.

5- Différents types d'électrodes

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

5.1- Électrode de première espèce $M(s)/M^{n+}$

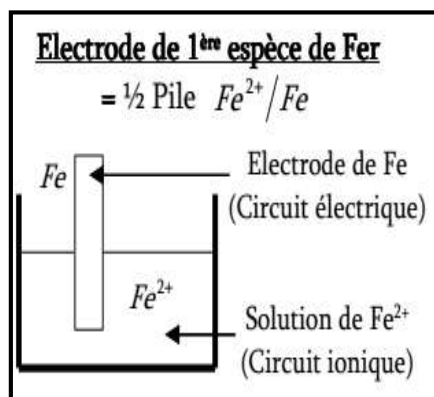
Il s'agit d'un métal solide $M(s)$ plongeant dans une solution électrolyte contenant des cations Mn^+ .

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

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]$$

Exemple 1 :

Une électrode de 1^{ère} espèce $Fe(s)/Fe^{2+}$



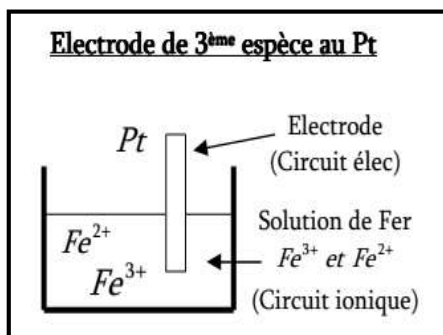
Le potentiel d'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [Fe^{2+}]$$

5.2-Électrode de type métal inerte / Ox /Red

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

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

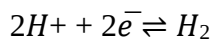


Le potentiel d'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

5.3-Les électrodes à gaz (Electrode à hydrogène : ENH)

On fait barboter l'hydrogène pur au contact d'une lame de platine activé par platinage (Platine platiné) dans une solution d'ions H^+ (H_2SO_4). L'électrode est le siège de la réaction :



$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

6-Équilibre d'une électrode

6.1-Tension absolue

La tension absolue d'une électrode, définie comme étant la différence des potentiels intérieurs de l'électrode et de l'électrolyte. Cette tension n'est pas accessible à la mesure.

6.2. Tension relative

Pour définir la tension relative d'une électrode, on compare sa tension absolue à celle de l'électrode de référence (électrode à hydrogène).

7-Piles électrochimiques

7.1-Définition

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

7.2-Description générale d'une pile

Les piles présentent toutes :

- Deux électrodes constituées de matériaux conducteurs.
- Une ou plusieurs solutions électrolytiques
- Un pont salin.

Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution conductrice concentrée. Les ions présents dans le pont salin (en général K^+ , Cl^- ou NO_3^-) n'interviennent pas dans la réaction d'oxydoréduction. On dit qu'ils sont chimiquement inertes. Leur rôle est d'une part de permettre le passage du courant dans la pile et d'autre part d'assurer la neutralité électrique des solutions.

7.3-Fonctionnement de la pile

7.3.1-Polarité de la pile

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

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

À la borne négative (-) il se produit l'oxydation du réducteur 1 : $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + n_1e^-$

À la borne positive (+) il se produit la réduction de l'oxydant 2 : $\text{Ox}_2 + n_2e^- \rightarrow \text{Red}_2$

7.3.2-Force électromotrice (f.e.m)

La force électromotrice (f.e.m) de la pile se mesure en volt. C'est la tension aux bornes de la pile. La force électromotrice (fem) d'une pile est donnée par la relation suivante :

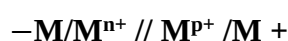
$$\text{f.e.m} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_+ - E_- > 0$$

7.4- Représentation formelle d'une pile

Deux cas peuvent se présenter :

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

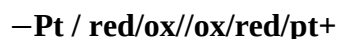
La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne négative à gauche et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin est représenté par une double barre.



Exemple : $-Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu +$

*2^{ème} Cas où les couples mis en jeu ne font pas apparaître de métal.

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



Exemple : $-Pt / Fe^{2+} / Fe^{3+} // Ag^+ / Ag / Pt +$

8-La pile Daniell $Cu / Cu^{2+} // Zn^{2+} / Zn$

La pile Daniell (ou pile cuivre-zinc) est constituée de deux demi-piles : l'une formée d'une plaque de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre, et l'autre d'une plaque de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin rempli d'une solution de chlorure de potassium (K^+ , Cl^-).

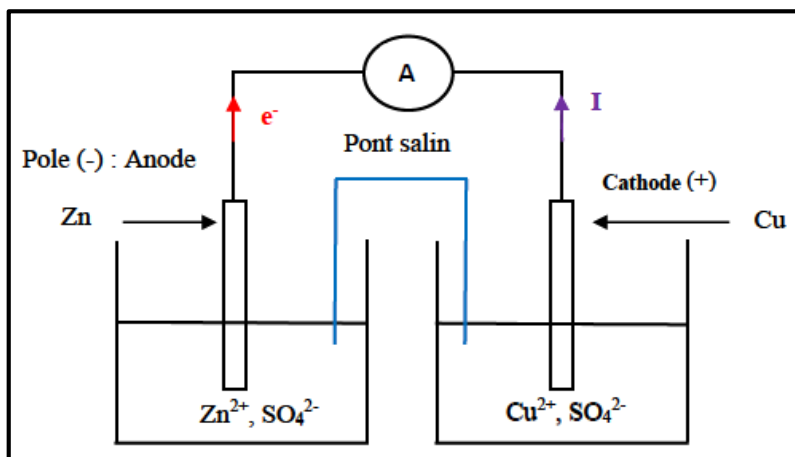


Figure 16 : Schéma de la pile Daniell

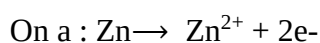
❖ **Rôle du pont salin :**

- Fermer le circuit électrique tout en évitant le mélange des deux solutions
- Assurer la neutralité électrique dans les deux compartiments de la pile.

❖ **Fonctionnement de la pile Daniell**

✓ **L'anode (-)** est le lieu où se produit l'oxydation.

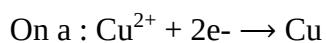
La réaction d'oxydation d'un atome de zinc entraîne la libération de deux électrons dans le circuit.



Les électrons libérés se dirigent alors vers l'autre électrode de la pile, la cathode (le pôle +) en créant un courant dans le circuit.

✓ **La cathode (-)** est le lieu où se produit la réduction

Arrivés à la cathode, les électrons sont impliqués dans la réduction des ions cuivre II présents dans la solution.



✓ **Dans le pont salin :**

- Les ions K^+ et Cl^- assurent la circulation du courant dans la pile.

❖ Bilan

Bilan des transformations chimiques :

A l'électrode de zinc : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (oxydation)

A l'électrode de cuivre : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (réduction)

Dans la pile : $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

❖ Force électromotrice f.e.m ou tension électrique

f.e.m = $E^+ - E^-$

f. e. m = $E(Cu) - E(Zn)$

A 25°C (Cu) = $E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} + 0,06/2 \log(Cu^{2+})$

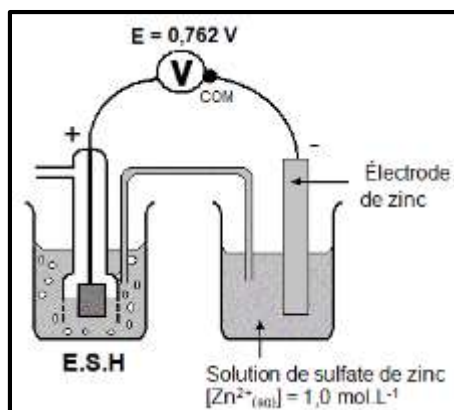
A 25°C (Zn) = $E^0_{(Zn^{2+}/Zn)} + 0,06/2 \log(Zn^{2+})$

f. e. m = $E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} + 0,06/2 \log(Cu^{2+}) - E^0_{(Zn^{2+}/Zn)} + 0,06/2 \log(Zn^{2+})$

f. e. m = $E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^0_{(Zn^{2+}/Zn)} + 0,06/2 \log\left(\frac{Cu^{2+}}{Zn^{2+}}\right)$

9-Utilisation des potentiels standards

On peut de même réaliser de nombreuses piles afin de déterminer les potentiels standards des couples oxydant/réducteur :



- La demi-pile de gauche est l'E.S.H.
- La demi pile de droite est constituée d'une plaque de zinc trempant dans une solution de sulfate de zinc telle que $[Zn^{2+}] = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$

Cette demi-pile met en jeu le couple (Zn^{2+}/Zn)

À l'aide du voltmètre on mesure la f.e.m de la pile :

$$E = E^+ - E^- = E_0(\text{ESH}) - E_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,762 \text{ V}$$

Comme **$E_0(\text{ESH}) = 0 \text{ V}$**

$$0 - E_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,762 \text{ V}$$

On a donc : **$E_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,762 \text{ V}$**

10-Potentiel standards d'oxydoréduction :

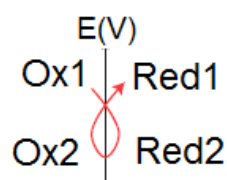
POTENTIELS STANDARD D'OXYDORÉDUCTION (E^0) à 25°C			
	oxydant	réducteur	E^0 (V)
Oxydants de plus en plus forts	F_2	F^-	2,87
	$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
	H_2O_2	H_2O	1,77
	PbO_2	$PbSO_4$	1,69
	MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
	PbO_2	Pb^{2+}	1,45
	Cl_2	Cl^-	1,36
	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
	MnO_2	Mn^{2+}	1,23
	O_2	H_2O	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_2O_2	0,68
	I_2	I^-	0,62
	Cu^{2+}	Cu	0,34
	CH_3CHO	CH_3CH_2OH	0,19
	SO_4^{2-}	SO_2	0,17
	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,08
	H^+	H_2	0,00
	CH_3COOH	CH_3CHO	-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
Réducteurs de plus en plus forts			

- Ces potentiels permettent de déterminer la f.e.m. initiale d'une pile constituée dans les conditions standards.
- Ils permettent également de déterminer la réaction spontanée donc le sens de circulation des électrons.

Remarque

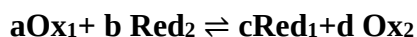
La réaction spontanée a lieu dans une pile entre l'oxydant du couple de plus fort potentiel et le réducteur du couple de plus faible potentiel.

On résume parfois cette loi par le schéma ci-contre ; et cette loi est communément appelée « **règle du gamma** »



11-Aspect quantitatif, calcul de la constante d'équilibre K_R

La connaissance des potentiels standards d'électrode permet de calculer la constante d'équilibre des réactions d'oxydoréduction K_R



Quand le système atteint un **état d'équilibre**, les potentiels d'oxydoréduction des deux couples (ox_1/red_1) et (ox_2/red_2) sont égaux.

$$E_1 = E_2 \Rightarrow E^\circ_1 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^c} = E^\circ_2 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_2]^d}{[Red_2]^b}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_2]^d [Red_1]^c}{[Red_2]^b [Ox_1]^a} = \frac{0,06}{n} \log K_R$$

$$\Rightarrow K_R = 10^{\frac{n}{0,06}(E^\circ_1 - E^\circ_2)}$$

La connaissance de K_R permet de déterminer si la réaction d'oxydoréduction est limitée ou totale.

12-Critère thermodynamique de quantitativité :

On considère généralement qu'une réaction est totale lorsque la constante de réaction est supérieure à 10^4 , donc $\log K_R \geq 4$.

Exemple

Soit la réaction de la pile Daniell : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

On peut calculer la constante d'équilibre à partir des potentiels standard :

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 340 \text{ mV} \quad E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -760 \text{ mV} \quad \text{Donc :}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,1 \text{ V}$$

Le nombre d'électron échangé dans cette réaction est $n = 2$, on en déduit :

$$\log K_R = 2\Delta E^\circ / 0,06 = 36,66 \Rightarrow K_R = 4,57 \cdot 10^{36} ; K_R \geq 10^4 \Rightarrow \text{la réaction est totale}$$

Exercices d'application

Exercice 1 :

Les potentiels standards d'une pile sont : $E_1^0 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8 \text{ v}$ et $E_2^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ v}$ et les concentrations des solutions sont : $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$.

- 1) Montrer quel est le pôle (+) et le pôle (-), justifier brièvement votre réponse.
- 2) Écrire les deux réactions qui ont lieu dans cette pile, en déduire la réaction globale.
- 3) Schématiser la pile en précisant : le sens de circulation des électrons et le sens du courant.
- 4) Calculer la f.e.m de cette pile.

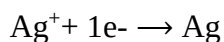
Correction :

1-le pole positif (+) est celui du couple (Ag^+/Ag) (cathode)

-Le pole négatif (-) est celui du couple (Cu^{2+}/Cu) (anode)

Car : $E^0 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$

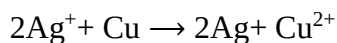
2-Dans le pole positif + : cathode $\Rightarrow$ (réduction)



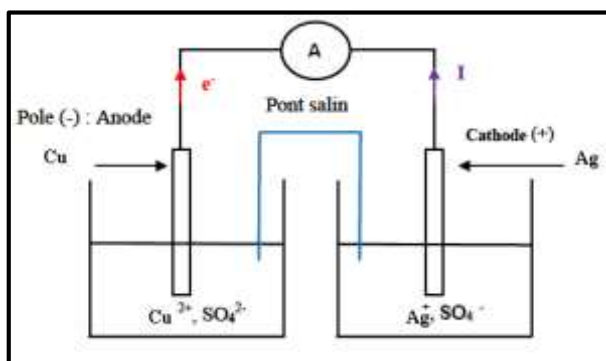
Dans le pole négatif - : anode $\Rightarrow$ (oxydation)



La réaction globale :



3-Le Schéma de la pile :



$$4-f.e.m = E_{+} - E_{-}$$

$$f. e. m = E(Ag) - E(Cu)$$

$$E_{+} = E^0_{(Ag^{+}/Ag)} + 0,06/n \log(Ag^{+})$$

$$E_{+} = 0,8 + 0,06 \log 10^{-1}$$

$$E_{+} = 0,74 \text{ Volt.}$$

$$E_{-} = E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} + 0,06/2 \log(Cu^{2+})$$

$$E_{-} = 0,34 + 0,03 \log 10^{-2}$$

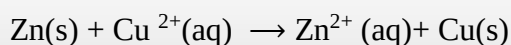
$$E_{-} = 0,28 \text{ Volt.}$$

$$f. e. m = E(Ag) - E(Cu)$$

$$f. e. m = E_{+} - E_{-} = 0,46 \text{ Volt.}$$

Exercice 2 :

Soit la pile constituer de :



$$E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V, E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34V$$

Les concentrations de Cu^{2+} , $Zn^{2+} = 1M$

- 1) Déterminer le pôle positif (+) et le pôle négatif (-). Justifier brièvement votre réponse.
- 2) Écrire les demi-réactions d'oxydo-réduction, en déduire la réaction globale.
- 3) Calculer la f.e.m. de la pile.

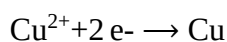
Correction :

1-le pôle positif (+) est celui du couple (Cu^{2+}/Cu) (cathode)

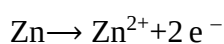
-Le pôle négatif (-) est celui du couple (Zn^{2+}/Zn) (anode)

Car: $E^{\circ}(Cu^{2+} / Cu) > E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn)$

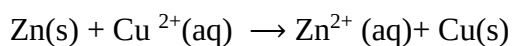
2- Dans le pôle (+) $\Rightarrow$ réduction



Dans le pôle (-) $\Rightarrow$ oxydation



Donc la réaction globale est juste.



$$3- \text{f.e.m} = E_{+} - E_{-}$$

$$\text{f. e. m} = E(\text{Cu}) - E(\text{Zn})$$

$$E_{+} = E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} + 0,06/2 \log(\text{Cu}^{2+})$$

$$E_{+} = 0,34 + 0,06/2 \log 1$$

$$E_{+} = 0,34 \text{ Volt.}$$

$$E_{-} = E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + 0,06/2 \log(\text{Zn}^{2+})$$

$$E_{-} = -0,76 + 0,03 \log 1$$

$$E_{-} = -0,76 \text{ Volt.}$$

$$\text{f. e. m} = E_{(+)} - E_{(-)} \Rightarrow \text{f. e. m} = 1,1 \text{ Volt.}$$

Exercice 3 :

Une pile est constituée d'une électrode de zinc (Zn^{2+}/Zn) et d'une électrode de chlore (Cl_2 (1 atm)/ Cl^-).

On donne :

$$E^0_1(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1,358 \text{ V et } E^0_2(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,762 \text{ V ; } [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = 1\text{M.}$$

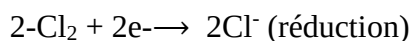
- 1) Déterminer le pôle positif (+) et le pôle négatif (-). Justifier brièvement votre réponse.
- 2) Écrire les demi-réactions d'oxydo-réduction, en déduire la réaction globale.
- 3) Schématiser la pile en précisant : le sens de circulation des électrons et le sens du courant.
- 3) Donner l'expression de la relation de Nerst. Calculer la f.e.m. de la pile.

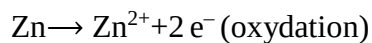
Correction :

1-le pôle positif (+) est celui du couple (Cl_2/Cl^-) (cathode)

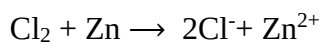
-Le pôle négatif (-) est celui du couple (Zn^{2+}/Zn) (anode)

Car: $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

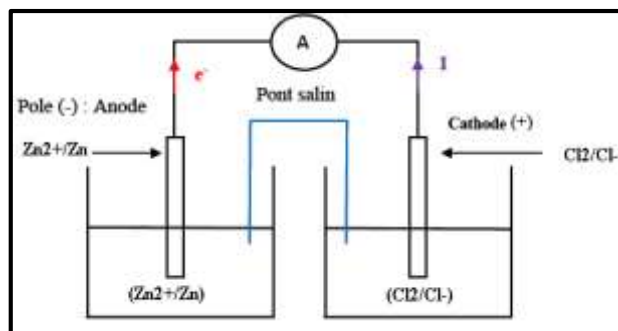




La réaction globale :



3-Le Schéma de la pile :



$$4- f.e.m = E_+ - E_-$$

$$E_+ = E^0_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} + 0,06/2 \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E_+ = 1,358 + 0,06/2 \log 1/1$$

$$E_+ = 1,358 \text{ Volt}$$

$$E_- = E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + 0,06/2 \log (\text{Zn}^{2+})$$

$$E_- = -0,762 + 0,03 \log 1$$

$$E_- = -0,762 \text{ Volt.}$$

$$f. e. m = E(+) - E(-) \Rightarrow f. e. m = 2,120 \text{ Volt.}$$

Exercice 4 :

I- On considère une pile mettant en jeu les couples $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$.

$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,13 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$.

1-Préciser le pôle positif et négatif de cette pile, Justifier votre réponse.

2-Écrire les réactions qui ont lieu dans les deux pôles et la réaction globale.

3-Quel est le rôle du pont salin

4-Calculer le potentiel de chaque électrode et la f.e.m de cette pile

5-La pile contient un courant d'intensité $I = 5\text{mA}$ pendant 5h

-Quelle est la quantité Q du courant mis en jeu ?

6-Donner la représentation formelle de cette pile

II-Quel est le potentiel de cette pile, $E^0(\text{ClO}_4^-(10^{-3}\text{M})/\text{ClO}_3^-(10^{-5}\text{M})) = 1,19\text{V}$, $\text{pH} = 1$.

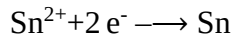
Correction :

I-1-le pole positif (+) est celui du couple (Sn^{2+}/Sn) (cathode)

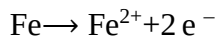
-Le pole négatif (-) est celui du couple (Fe^{2+}/Fe) (anode)

Justification : $E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) > E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$

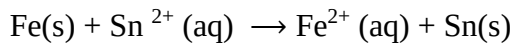
2- Dans le pole (+) $\Rightarrow$ réduction



Dans le pole (-) $\Rightarrow$ oxydation



Donc la réaction globale est :



3-le rôle du pont salin : assure la neutralité électrique dans les deux compartiments.

$$4- E_+ = E^0_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} + 0,06/2 \log [\text{Sn}^{2+}]$$

$$E_+ = -0,13 + 0,03 \log 0,1$$

$$E_+ = -0,16 \text{ Volt}$$

$$E_- = E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} + 0,06/2 \log (\text{Fe}^{2+})$$

$$E_- = -0,44 + 0,03 \log 0,1$$

$$E_- = -0,47 \text{ Volt.}$$

$$\mathbf{f. e. m} = E(+) - E(-) \Rightarrow \mathbf{f. e. m} = 5,31 \text{ Volt.}$$

$$5-Q = I.t$$

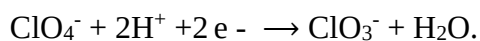
Et nous avons : $I = 5\text{mA}$ et $t = 5\text{h}$

$$Q = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 3600 \Rightarrow Q = 90\text{C}$$

6- La représentation formelle de cette pile :



II- Le potentiel de cette pile, $E^0 (\text{ClO}_4^-(10^{-3}\text{M}) / \text{ClO}_3^-(10^{-5}\text{M})) = 1,19\text{V}$, $\text{pH} = 1$.



$$E = E^\circ_{(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-)} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}]^2}{[\text{ClO}_3^-]} = E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{ClO}_4^-]}{[\text{ClO}_3^-]} - 2,0,03 \text{ pH}$$

$$= 1,19 + 0,03 \log \frac{10^{-3}}{10^{-5}} - 0,06 \cdot 1$$

$E = 1,19 \text{ Volt.}$

Exercice 5 :

On considère une pile constituée des éléments suivants :

- Le compartiment (A) comporte une électrode de Cuivre plongeant dans une solution d'ion cuivrique Cu^{2+} (0,5 mol/l).

-Le compartiment (B) est formé d'une électrode de platine plongeant dans une solution d'ion Fe^{3+} et Fe^{2+} de concentration de 0,2 mol/l et 0,1 mol/l respectivement.

$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ V}$

1-Quel type d'électrode (demi-pile) est constitués cette pile

2-Indiquer le pôle positif et le pôle négatif de cette pile, justifier votre réponse

3-Donner les réactions qui ont lieu aux 2 pôles et la réaction globale.

4-Calculer le potentiel des deux électrodes et la f.e.m de cette pile

5-Calculer le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ à l'équilibre ($E_{(A)} = E_{(B)}$), (On considère la concentration du compartiment (A) ne varie pas).

Correction :

1-La demi-pile (A) est de type $\text{M}_{(s)}/\text{M}^+$

La demi-pile (B) est de type métal inerte/couple redox.

2-Le pôle positif (+) est celui du couple (Fe^{2+}/Fe) (B) (cathode)

-Le pôle négatif (−) est celui du couple (Cu^{2+}/Cu) (A) (anode)

Justification : $E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} > E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}$

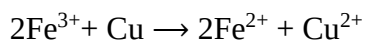
3- Dans le pôle (+) $\Rightarrow$ réduction

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

Dans le pôle (-) $\Rightarrow$ oxydation



Donc la réaction globale est :



$$4-E(A) = E^0_{(A)} + 0,06/2 (\text{Cu}^{2+})$$

$$= 0,345 + 0,03 \log 0,5$$

$$E(A) = 0,336 \text{ Volt}$$

$$E(B) = E^0_{(B)} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0,770 + 0,06 \log \frac{0,2}{0,1}$$

$$E(B) = 0,788 \text{ Volt}$$

$$\text{f. e. m} = E(+)-E(-) \Rightarrow \text{f. e. m} = 0,452 \text{ Volt.}$$

5-A l'équilibre :

$$E(A) = E(B) \Rightarrow 0,336 = E^0_{(B)} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$0,336 = 0,770 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = -7,23$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Exercice 6 :

Expliciter et calculer la valeur de la constante de la réaction entre les couples :

a) $\text{NO}_3^-/\text{NO(g)}$; $E_1^0 = 0,96\text{V}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}$; $E_2^0 = 0,34\text{V}$

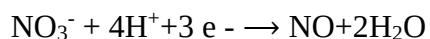
b) Ag^+/Ag ; $E_1^0 = 0,80\text{V}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $E_2^0 = 0,77\text{V}$

Correction :

a) $E_1^0 > E_2^0 \Rightarrow E_1^0 \Rightarrow \text{Réduction}$

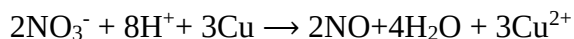
Et $E_2^0 \Rightarrow \text{Oxydation}$

Les réactions qui ont lieu :





La réaction globale est :



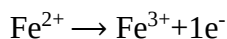
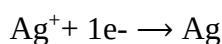
$$\text{Log } K_R = \frac{6}{0,06} (0,96 - 0,34) = 63$$

$$\Rightarrow K_R = 10^{63} \Rightarrow K_R > 10^4 \Rightarrow \text{La réaction est totale.}$$

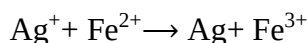
b) $(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \Rightarrow$ réduction

$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \Rightarrow$ oxydation

Les réactions qui ont lieu :



La réaction globale est :



$$\text{Log } K_R = \frac{1}{0,06} (0,80 - 0,77) = 0,51 \Rightarrow K_R = 3,2$$

$\Rightarrow$ La réaction est limitée et conduit à un équilibre.

Exercice 7 :

On considère la pile mettant en jeu les deux couples $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$

La F.e.m de la pile dans les conditions toutes les concentrations sont égales à 1 mol/l est égale à 0,02 Volt

1-Sachant que les ions Hg_2^{2+} sont oxydés en ions Hg^{2+} . Écrire la réaction. Préciser son pôle

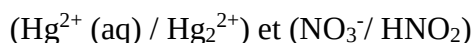
2-Donner la réaction qui a eu lieu pour le couple $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ en précisant son pôle

3-Donner la réaction globale

4-Quelle est la valeur de $E^0(\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}_2^{2+})$ sachant que $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94$ Volt.

Correction :

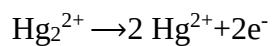
Nous avons les deux couples d'oxydoréduction suivants :



Dans les conditions 1mol/l $\Rightarrow E_+ = E_+^0$ et $E_- = E_-^0$ et la f.e.m = 0,02 Volt.

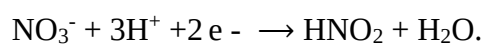
1-Dans le pole de Hg_2^{2+} on a une oxydation c'est-à-dire le pole (-)

La réaction qui a lieu est :

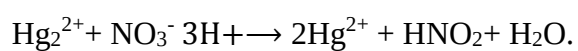


2- Dans le couple ($\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$) on a une réduction, le pole (+)

La réaction qui a lieu est :



3-La réaction globale :



$$4\text{-f. e. m} = E(+) - E(-)$$

$$\Rightarrow E(-) = E(+) - \text{f. e. m}$$

$$= 0,94 - 0,02$$

$$\Rightarrow \text{f. e. m} = + 0,92 \text{ Volt.}$$

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] F. Lemaitre, Premières approches de l'électrochimie et de l'oxydo-réduction : de la loi de nernst aux courbes intensité-potentiel, Sorbonne, 2023-2024

[2] M. Cherkaoui, Physico-Chimie des électrolytes, Kénitra, 2012-2013.

[3] J. Mesplède, Chimie PTSI les nouveaux précis, Bréal, ISBN : 2 7495 0234 9, 2003

[4] T. Lanez, Électrochimie et corrosion, 2017

[5] N. Zaabat, Thermodynamique et Chimie des Solutions Minérales, 2023-2024

[6] H. Bouchemel, Cours d'électrochimie, 2023.