

CHAPITRE I : Rappels sur les solutions électrolytiques

I.1.Définition de l'électrochimie

L'électrochimie est une discipline qui étudie la relation entre la transformation chimique et le passage du courant électrique. Son domaine d'application est vaste : production de courant électrique (piles électrochimiques), stockage d'énergie (batteries et accumulateurs), électrolyse (production d'hydrogène et l'oxygène, dépôts sélectifs de métaux.....).

L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines très variés : thermodynamique, cinétique, phénomène de transfert, électricité, hydrodynamique. Le but de ce module est d'introduire quelques notions de base nécessaire sur l'étude des réactions électrochimiques comme par exemple : notion d'oxydant, de réducteur, d'électrode, de cellule électrochimiques, électrolyse,....

I.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 des conducteurs :

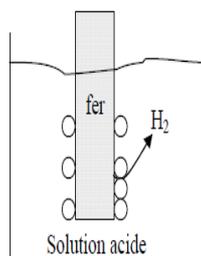
- (i) électronique lorsque les particules chargées sont des électrons;
- (ii) ionique lorsque les particules sont des ions.

I.3.Réaction électrochimique

C'est une réaction hétérogène de transfert de charge qui se produit à l'interface de deux conducteurs, elle met en jeu des molécules, des atomes, des ions et des électrons. Elle correspond à un changement de mode de conduction.

Exemple : la dissolution du fer métallique dans un milieu acide

1. Expliquer le ou les phénomènes;
2. Ecrire une réaction-bilan



I.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 souvent appelé électrode et le conducteur ionique est souvent appelé électrolyte.
- La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface.

➤ **Electrolyte :**

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

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

Une substance non électrolytique est une substance qui, lorsqu'elle est en solution, ne laisse pas passer le courant électrique. Exemples des substances non électrolytiques : le sucre et l'alcool.

Il existe deux types d'électrolytes fort et faible :

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

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

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

Exemples : Acides faibles et les bases faibles.

I.5. Conductance d'une solution électrolytique

La conductance d'une solution électrolytique est égale à l'inverse de la résistance de cette même solution. Elle s'exprime en Siemens (S) ou (ohm⁻¹).

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

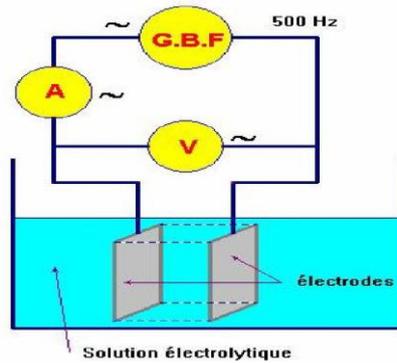


Figure 1: Conductance d'une solution électrolytique

La loi d'Ohm donne : $U = R \times I$ et la conductance est l'inverse de la résistance : $L = 1/R = I/U$

Avec I : ampères (A), U en volts (V) et L en Siemens (S) ou en ohm^{-1} .

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

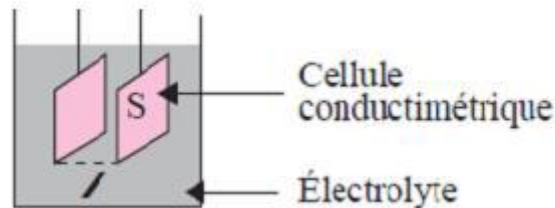


Figure 2 : Cellule conductimétrique.

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

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

Où:

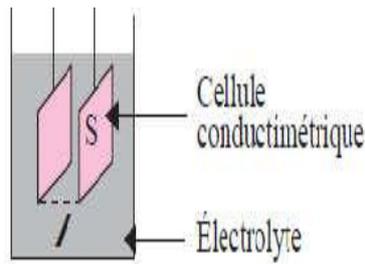
l : écartement des électrodes (m).

S : surface des électrodes (m^2).

I.6. Conductivité

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

On considère deux électrodes planes, parallèles, identiques en forme, nature et surface, plongeant dans une solution électrolytique. Les deux électrodes sont séparées par une distance l et reliées à une source de courant alternatif.



La résistance **R** de la solution est alors proportionnelle à **l** et inversement proportionnelle à **S**. L'homogénéité des formules oblige alors à introduire une caractéristique intrinsèque de la solution, LA RÉSISTIVITÉ ρ de la solution :

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

Si R est en Ω , l en m, S en m^2 , alors ρ sera en Ωm .

I.6.1 Conductivité spécifique

La conductivité spécifique de la solution est définie comme étant la conductivité d'une quantité d'électrolyte dans un cube de dimension 1 cm.

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad \text{S.cm}^{-1} \quad \chi = \frac{1}{\rho} \quad \text{S.cm}^{-1}$$

$$\chi = \frac{K}{R} \quad \text{K: constante de cellule}$$

I.6.2. Conductivité équivalente

La conductivité équivalente Λ est définie comme étant la conductivité d'une solution contenant un équivalent gramme d'électrolyte dans un volume V entre deux électrodes de distance l égale 1 cm.

Pour une solution qui contient un équivalent gramme

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \quad \text{S.m}^{-1} \cdot \text{ég} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l} \quad \Lambda = 10^{-3} \frac{\chi}{C} \quad \text{S.m}^2 \cdot \text{ég} \cdot \text{g}^{-1}$$

La conductivité de la solution est fonction des espèces en solution, ainsi que de leur concentration, est égale par définition à:

$$\chi = \sum C_i \lambda_i^\circ$$

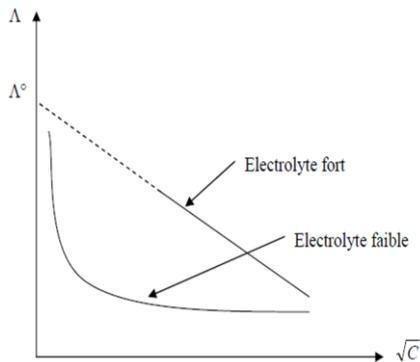
Le terme λ_i° est appelé "conductivité molaire limite", à dilution infinie, de l'ion considéré. On peut donc calculer la conductivité d'une solution à partir des conductivités ioniques molaires.

I.6.3. Conductivité équivalente limite

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

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

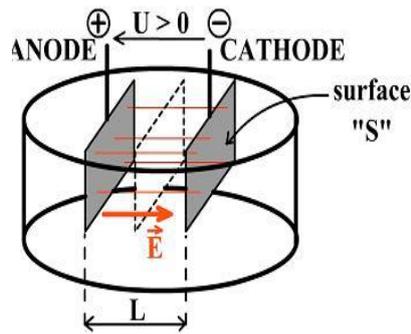
$$\Lambda = \Lambda^0 + K\sqrt{C} \quad \text{loi de Kohlrausch}$$



La conductivité des électrolytes faibles ne vérifie pas la relation de Kohlrausch précédente et l'extrapolation à zéro de la concentration devient délicate.

I.7. 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 est la viscosité dynamique de la solution.

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

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 unité de E : V/m, unité de v : m/s unité de μ_{ion} : m^2/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.

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

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

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

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

$$\lambda_i = F \mu_i \quad \mathbf{F: \text{nombre de Faraday}}$$

I.8. Nombre de transport

Le nombre de transport est défini comme étant la fraction de courant transportée par les ions d'un certain type, il est donné par:

$$t_i = \frac{I_i}{I} \quad \longrightarrow \quad t_i = \frac{\chi_i}{\chi}$$

I_i le courant transporté par l'ion i et I le courant total traversant la solution

χ_i la conductivité des ions immigrants et χ la conductivité de la solution

Pour éviter le problème d'interactions ionique, on utilise les valeurs des nombres de transport limite (à dilution infinie) donné par :

$$t_i^0 = \frac{\lambda_i^0}{\sum_i \lambda_i^0} \longrightarrow t_i^0 = \frac{\mu_i^0}{\sum_i \mu_i^0} \longrightarrow t_i = \frac{\mu_i}{\sum_i \mu_i}$$

I.9. Détermination de coefficient de dissociation

I.9. Détermination de coefficient de dissociation

Le coefficient de dissociation d'une solution d'un électrolyte faible AB à la concentration C_0

est donnée par $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$

$$C_+ = C_- = \alpha C_0 \quad \text{et} \quad \Lambda = \frac{x}{C_0}$$

I.10. Détermination de la constante de dissociation

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

$$K = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda^2 C_0}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$