



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur**  
**et de la Recherche Scientifique**  
**Université de Tissemsilt**



**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département des Sciences et de la Technologie**

**Module : Notion d'électrochimie**  
**Niveau : 3<sup>ème</sup> année industrie pétrochimique**

# **Chapitre I**

## **Rappel sur les solutions électrolytiques**

**L'enseignante : MAHROUG Hanane**  
**Année universitaire : 2022-2023**

## SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| 1. Généralité .....   | 1  |
| 2. Définition : Conducteur ionique ; Système électrochimique ; Réaction électrochimique ... | 1  |
| 3. Types des électrolytes : Electrolyte fort ; Electrolyte faible .....                     | 3  |
| 4. La conductivité des électrolytes .....   | 4  |
| 4.1. Résistance, conductance et conductivité spécifique .....                               | 4  |
| 4.2. Détermination expérimental de G et K .....   | 5  |
| 4.3. La conductivité molaire .....  | 6  |
| 4.4. La conductivité équivalente et la conductivité équivalente limite .....                | 7  |
| 4.5. La conductivité ionique équivalente (ou molaire) limite $\Lambda_0$ .....              | 7  |
| 5. Mobilité des ions .....  | 8  |
| 5.1. Définition et expression de la mobilité .....  | 8  |
| 5.2. La relation entre la mobilité et la conductivité équivalente .....                     | 10 |
| 6. Relation de Kohlrausch et loi d'Ostwald .....  | 10 |
| 6.1. Loi de Kohlrausch pour un électrolyte fort .....                                       | 10 |
| 6.2. Enoncé de la loi de dilution d'Ostwald .....   | 11 |
| 6.3. Loi de Kohlrausch pour un électrolyte faible .....                                     | 11 |
| EXERCICES PROPOSÉS .....  | 14 |
| RÉFÉRENCES .....  | 15 |

## 1. Généralité

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui s'intéresse plus particulièrement aux *transformations réciproques d'énergie chimique en énergie électrique*. Au cours de ces transformations interviennent des processus de transfert d'électrons, dont les réactions qui les décrivent sont appelées réactions d'*oxydoréduction*.

L'électrochimie à plus de deux siècles (Galvani 1780) dont le mot électrochimie est issu des termes chimie et électricité. Ce mot est utilisé non seulement pour désigner une science mais également pour désigner un secteur de l'industrie. Donc, l'électrochimie fait partie de notre quotidien : Les accumulateurs de nos appareils portable et des véhicules ; l'aluminium et l'eau de javel par exemple sont issus de procédé électrochimiques ; la dorure ; les capteurs pour l'électrode pH pour la mesure du pH de la piscine

## 2. Définitions

### 2.1. Conducteur électrique

Dans l'électrochimie on parle de la conductivité électrique qui est assurée par des conducteurs dite « *conducteurs électrique* ». Un conducteur électrique est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique.

On distingue deux type de conducteurs : **électronique** lorsque les particules chargés sont des métaux (état solide) et **ionique** lorsque les particules sont des ions.

### 2.2. Système électrochimique

C'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.

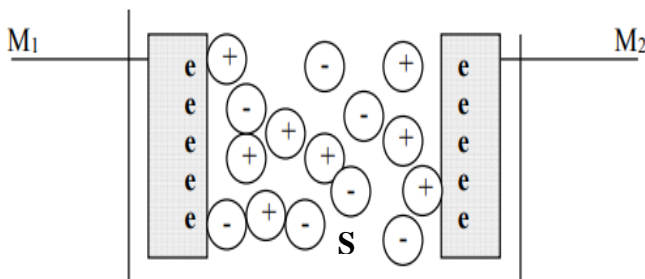


Fig.1 Système électrochimique formé par l'association de deux électrodes (M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub>) et un électrolyte (S)

### 2.3. 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 est une réaction électrochimique.

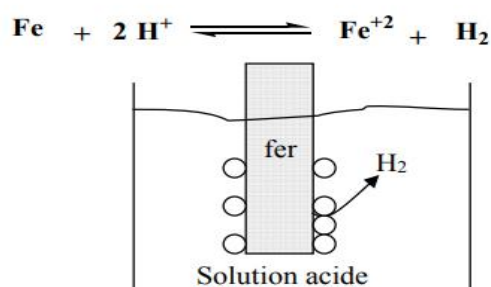


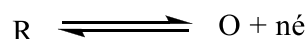
Fig. 2 Réaction électrochimique

Pour une cellule conductimétrique, lorsque l'on fait passer du courant électrique dans la cellule prétendante, il se produit une *réaction électrochimique à l'interface électrode/électrolyte (interface solide/liquide)*. Le transfert de charge sur l'un des interfaces est en sens inverse par rapport à l'autre.

Comme le montre la figure 3, les espèces qui se déplacent vers  $M_1$  sont des oxydants (O) ils acceptent à la surface  $M_1$  des électrons et se transforment en réducteurs (R) alors dans cet électrode (chargé négativement –cathode-), il se produit une réaction de réduction (consommation des électrons). En conséquent, **la cathode est le siège de réduction**.

A la surface de  $M_2$  (anode) il y transfert de charge d'espèces du conducteur ionique au conducteur électronique, les espèces qui cèdent des électrons sont des réducteurs (R) ils se transforment en oxydants (O). Donc, **l'anode est le siège de la réaction d'oxydation** qui se produit dans le système électrochimique.

La réaction de transfert des électrons s'écrit de la manière suivante :



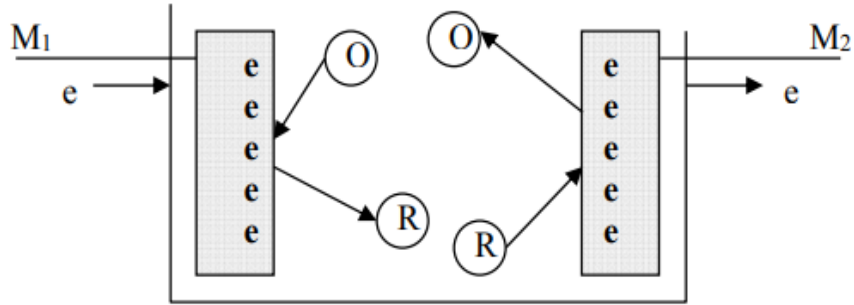
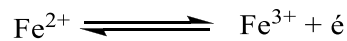
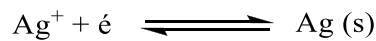


Fig. 3 Passage du courant et réactions électrochimiques

Les espèces (O) et (R) peuvent appartenir toutes deux à l'électrolyte par exemple la réaction :



Ou l'une de deux peut appartenir à l'électrode par exemple la réaction :



### 3. Les types des électrolytes

#### 3.1. Les électrolytes forts

Substances qui **se dissociés complètement** dans l'eau donnant des ions de bonne conductivité électrique. Exp : Les acides forts ; les bases fortes et les sels (Figure 4).

#### 3.2. Les électrolytes faibles

Substances qui **se dissociés partiellement** dans l'eau donnant des ions de faible conductivité électrique. Exp : Les acides faibles ; les bases faibles

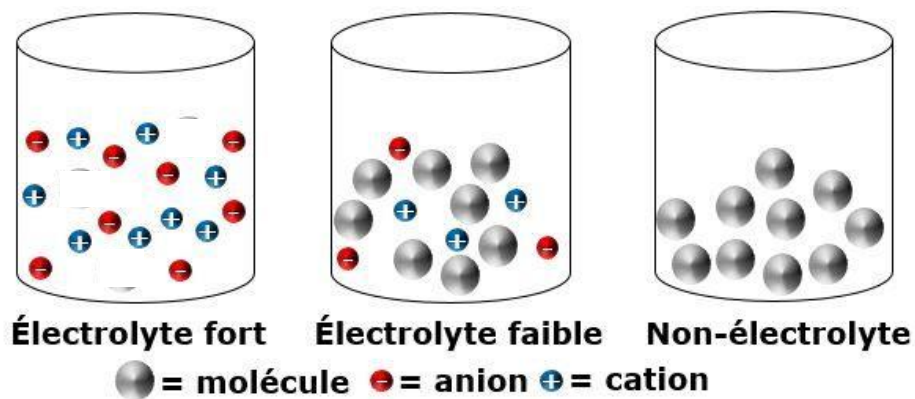


Fig. 4 schéma représente les différents types des électrolytes

## 4. Conductivité

### 4.1. Résistance, conductance et conductivité spécifique

On considère deux électrodes *planes, parallèles, identiques en forme, nature et surface* «  $S$  », plongeant dans une solution électrolytique. Les deux électrodes sont séparées par une distance «  $l$  » et reliées à une source de courant alternatif (Figure 5).

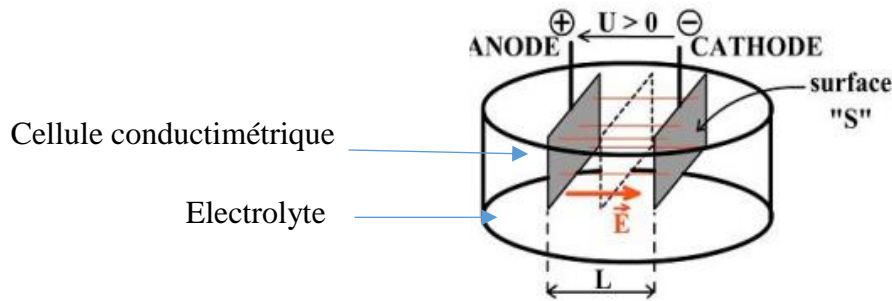


Fig.5 Cellule conductimétrique placée dans un électrolyte

**La résistance  $R$  ( $\Omega$  ou  $S^{-1}$ )** de la solution est alors proportionnelle à «  $l$  » (en  $m$ ) et inversement proportionnelle à «  $S$  » (en  $m^2$ ). L'homogénéité des formules oblige alors à introduire une caractéristique intrinsèque de la solution, **la résistivité «  $\rho$  »** (en  $\Omega \cdot m$ ) de la solution.

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

Plus la solution est moins résistante plus elle est plus conductrice. Donc, **la conductance ( $G$  en  $S$  ou  $\Omega^{-1}$ )** est l'inverse de la résistance et est donnée par l'expression :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \frac{\chi}{K}$$

D'où ;  $K$  représente le rapport  $\frac{l}{S}$  (en  $m^{-1}$ ) qui est la constante de la cellule conductimétrique utilisée.

Le rapport  $\frac{1}{\rho}$  (en  $S \cdot m^{-1}$ ) représente  $\chi$  (parfois abrégé par  $\sigma$ ), **la conductivité spécifique** de l'électrolyte.

**Remarque :** Notons que pour une solution aqueuse d'électrolyte, la conductivité électrique de la solution est la somme des conductivités de l'électrolyte et celle de l'eau.

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

## 4.2. Détermination expérimentale de G et K

Pour déterminer expérimentalement la valeur de la conductance « G » (qui nous permis de déterminer les autres conductivités), il nous faut soit :

- a. En se basant sur la méthode classique, on peut faire un circuit électrique contient la cellule conductimétrique émergée dans la solution et liée avec un voltmètre en parallèle pour mesuré la différence de potentiel (U en V) et un ampèremètre en série pour mesurer le courant électrique qui circule (I en A) avec bien sur un générateur du courant alternatif (GBF) comme représente la figure 6 (a).

La conductivité G sera déterminée à partir des valeurs de I et U affichées par la relation déjà vue :

$$G = \frac{I}{U}$$

Pour déduire la conductivité spécifique de la solution, nous avons besoin d'utiliser la relation de «  $\chi$  » déjà donnée. Pour cela, il est aussi nécessaire de déterminer la constante de la cellule K par mesure direct des dimensions S et l.

- b. La deuxième méthode qui sert à déterminer la conductivité est l'utilisation du conductimètre (figure 6 (b)), un appareil contient une électrode à émerger dans la solution conductrice et qui affiche directement la valeur de G sur l'écran d'affichage. Dans ce cas, pour déterminer la constante de la cellule contenant dans l'électrode du conductimètre, nous avons besoin d'utiliser une solution étalant (Tampon) de KCl avec une concentration connue (exp : 0.1 mol/L) ou la conductivité spécifique est aussi connue dans la littérature pour diverses températures comme le montre le tableau donné.

Par mesure directe de G de la solution tampon on peut déduire K. Une fois cette constant est obtenue, on peut l'utiliser pour déduire la conductivité spécifique inconnues des autres électrolytes par une simple mesure de G ou R de la solution à analyser.

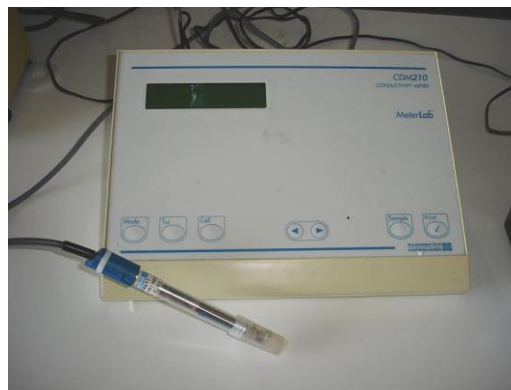
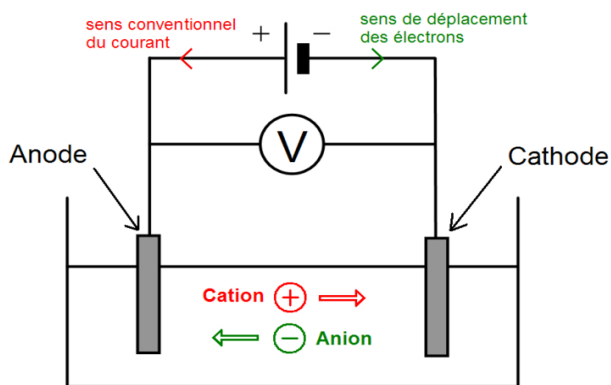


Fig.6 Les deux méthodes pour la mesure de la conductance

Tab.1 La conductivité spécifique d'un électrolyte KCl ayant la concentration 0,1 mol/L

| T (°C) | $\chi$ (mS.cm <sup>-1</sup> ) |
|--------|-------------------------------|
| 17     | 10.95                         |
| 18     | 11.19                         |
| 19     | 11.43                         |
| 20     | 11.67                         |
| 21     | 11.97                         |
| 22     | 12.15                         |
| 23     | 12.39                         |
| 24     | 12.64                         |
| 25     | 12.88                         |

### 4.3. La conductivité molaire $\Lambda_m$

Constatant, tout au moins pour des concentrations peu élevées, la conductivité spécifique «  $\chi$  » est sensiblement proportionnelle à la concentration molaire «  $C$  » de l'espèce étudié, on peut alors penser à définir une autre conductivité s'affranchissant l'effet de la concentration en divisant par la concentration molaire.

On définit **la conductivité molaire**  $\Lambda_m$  (parfois abrégé par  $\lambda$ ) par la conductivité d'une solution contenant une mole d'électrolyte dans un volume  $V$  (m<sup>3</sup> ou cm<sup>3</sup>) contenu entre deux électrodes



séparés de  $l = 1 \text{ m}$  (ou  $1 \text{ cm}$ ). On donne l'expression de  $\Lambda_m$  qui peut être exprimé en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  par la relation :

$$\Lambda_m = \frac{\chi}{C}$$

Avec « C » est la concentration molaire en  $\text{mol/cm}^3$  ou  $\text{mol/m}^3$  tout dépend de l'unité des conductivités  $\chi$  et  $\Lambda_m$  mais on ne l'exprime jamais en mol/L dans les calculs de la conductivité.

**Remarque :**  $1\text{L} = 1\text{dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

#### 4.4. La conductivité équivalente $\Lambda_{\text{eq}}$

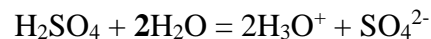
Afin de comparer plus facilement les électrolytes, il convient de choisir une grandeur dépendante d'une même quantité d'électrolyte dissous dans un même volume.

On définira la conductivité équivalente  $\Lambda_{\text{eq}}$  (en  $\text{S.m}^2.\text{eq}^{-1}$ ) comme suit :

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\chi}{Z.C}$$

Où la grandeur  $Z.C$  représente la normalité  $N$  de la solution en équivalent gramme ( $N=Z.C$  et  $Z$  c'est le nombre d'électrons gagner ou libérer par l'électrolyte  $N \geq C$ ).

**Exemple :** La réaction de dissolution d'acide sulfurique de concentration  $C$  dans l'eau.



$$Z(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \quad \text{Donc: } N(\text{H}_3\text{O}^+) = C(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{et} \quad Z(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \quad \text{Donc: } N(\text{SO}_4^{2-}) = 2C$$

#### 4.5. La conductivité ionique équivalente (ou molaire) limite $\Lambda_0$

D'après les équations données on remarque que  $\Lambda$  augmente lorsque la concentration diminue. Si « C » tend vers zéro (dilution infinie),  $\Lambda$  tend vers une limite finie non nulle appelée Conductivité équivalente limite. On écrit :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^\infty = \Lambda_0$$

La conductivité équivalente limite  $\Lambda_0$  est une propriété intrinsèque, elle ne dépend que de la nature des ions et de la température. Quelques exemples à  $25^\circ\text{C}$  sont regroupés dans le tableau 2.

Tab.2 Conductivité molaire limite de quelques cations et anions à 25°C

| Ion                              | $\Lambda_0$ (en mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|--|
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>    | 35,0   |
| Na <sup>+</sup>                  | 5,01   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>     | 7,34   |
| K <sup>+</sup>                   | 7,35   |
| HO <sup>-</sup>                  | 19,9   |
| F <sup>-</sup>                   | 5,54   |
| Cl <sup>-</sup>                  | 7,63   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | 7,14   |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | 4,09   |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>    | 27,84  |

**Remarque :** La conductivité spécifique  $\chi$  d'une solution en fonction de la conductivité limite  $\Lambda_0$  des ions contenants dans la solution est écrite :  $\chi = \sum C_i \Lambda_{0,i}$

Exemple : Déterminer la conductivité «  $\chi$  » d'une solution NaCl de concentration 10<sup>-2</sup> mol/L à 25°C.

$$\chi = \sum C_i \Lambda_{0,i} = C(\text{Na}^+) \cdot \Lambda_{0,\text{Na}^+} + C(\text{Cl}^-) \cdot \Lambda_{0,\text{Cl}^-} = [10^{-2} \cdot 10^3 \cdot 5,01] + [10^{-2} \cdot 10^3 \cdot 7,63] = 126,4 \text{ mS.m}^{-1}$$

## 5. Mobilité des ions

### 5.1. Définition et expression de la mobilité

Soit un ion solvaté et assimilé à une sphère de rayon «  $r$  » et de charge «  $q$  », se déplace dans la solution entre les deux électrodes avec une vitesse «  $v$  ». L'ion mobile soumis à deux forces :

- Force électrique :  $F_{\text{ele}} = |q| \cdot E$  ( $E$  : champ électrique résultant de la mise sous tension des deux électrodes).
- Résultante des forces de frottement  $F_{\text{frott}} = 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$  ou «  $\eta$  » représente la viscosité dynamique de la solution (plus  $\eta$  est importante plus que la mobilité des ions est difficile).

Au bout du temps relativement court, les deux forces se compensent et la vitesse de l'ion atteint une valeur maximale limite  $V_{\text{lim}}$ , on écrit :

$$6\pi.r.\eta.V_{\text{lim}} = |q|.E$$

On remarque que le produit  $6\pi.r.\eta$  est un constant donc on le remplace par « k ». Alors, l'équation précédente on peut l'écrire de la façon suivante :  $k.V_{\text{lim}} = q.E$

$$V_{\text{lim}} = |q|.E / (6\pi.r.\eta)$$

Le rapport  $q./ (6\pi.r.\eta)$  représente la mobilité ionique  $\mu$  pour conséquent  $\mu = V_{\text{lim}} / E$ . Cette dernière relation nous permis de déduire que à un champ donné E, l'ion qui a la plus grande vitesse de déplacement, a la plus grande mobilité ionique.

L'unité de E c'est V/m ; l'unité de  $V_{\text{lim}}$  c'est m/s alors l'unité de la mobilité «  $\mu$  » c'est le  $m^2/V.s$

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

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

Les termes «  $\mu_+$  » et «  $\mu_-$  » représentent la mobilité ionique du cation ou de l'anion considéré, et dépendent de la viscosité du solvant, de la taille ; la charge et la concentration des ions. Le tableau 3 représente quelques exemples de la mobilités de divers ions

Tab.3 Mobilité de quelques ions à 25°C

| ion                                | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | OH <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> |
|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| $\mu_{\text{ion}} (10^{-9}m^2/Vs)$ | 362                           | 205             | 76                           | 52              |

La mobilité des ions dépend de plusieurs facteurs qui sont :

- a. Plus l'ion est chargé, plus il se meut rapidement,
- b. La viscosité du solvant : Plus le solvant est visqueux, plus la marche de l'ion est ralentie
- c. La taille de l'ion : Plus l'ion est volumineux, moins il se déplace vite
- d. La température : dont dépend la viscosité du solvant qui est fonction décroissante de T
- e. Concentration ionique du milieu : l'ensemble des interactions ioniques en solution, elles ont tendance à freiner la progression de l'ion considéré

## 5.2. La relation entre la mobilité et la conductivité équivalente

Soit un ion  $A^{z_i}$ , par définition le produit de **la constante Faraday « F »** (~ 96500 Cb, le Faraday c'est la charge d'un mole d'électrons) par la mobilité de l'ion «  $\mu$  » et par la valeur absolue du nombre de charge «  $z_i$  », est la conductivité ionique molaire  $\Lambda_{m,i}$  de l'ion :

$$\Lambda_{m,i} = \mu_i \cdot z_i \cdot F \text{ c'est-à-dire } \Lambda_{eq,i} = \mu_i \cdot F$$

$$\text{Par conséquent : } \chi_i = [A_{z_i}] \Lambda_{m,i} = [A_{z_i}] \mu_i \cdot z_i \cdot F$$

## 6. Loi de Kohlrausch et loi d'Ostwald

### 6.1. Loi de Kohlrausch pour un électrolyte fort

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 :

**Pour les électrolytes forts** (exemple : HCl ; KCl ; CH<sub>3</sub>COONa), en solution diluée, la variation de  $\Lambda_c$  avec la racine carrée de C est donnée par la relation empirique suivante :

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

Où:  $\beta$  Est une constante qui dépend de la nature de l'électrolyte et de la température. L'extrapolation graphique des mesures expérimentales quand C tend vers 0 permet de déterminer  $\Lambda_0$  comme le montre la figure 7.

**Pour les électrolytes faibles** (exemple : CH<sub>3</sub>COOH ; NH<sub>4</sub>OH), en solution diluée, la variation de  $\Lambda_c$  avec la racine carrée de C n'est pas linéaire. La méthode de détermination de la conductivité limite est donnée dans la partie 6.3.

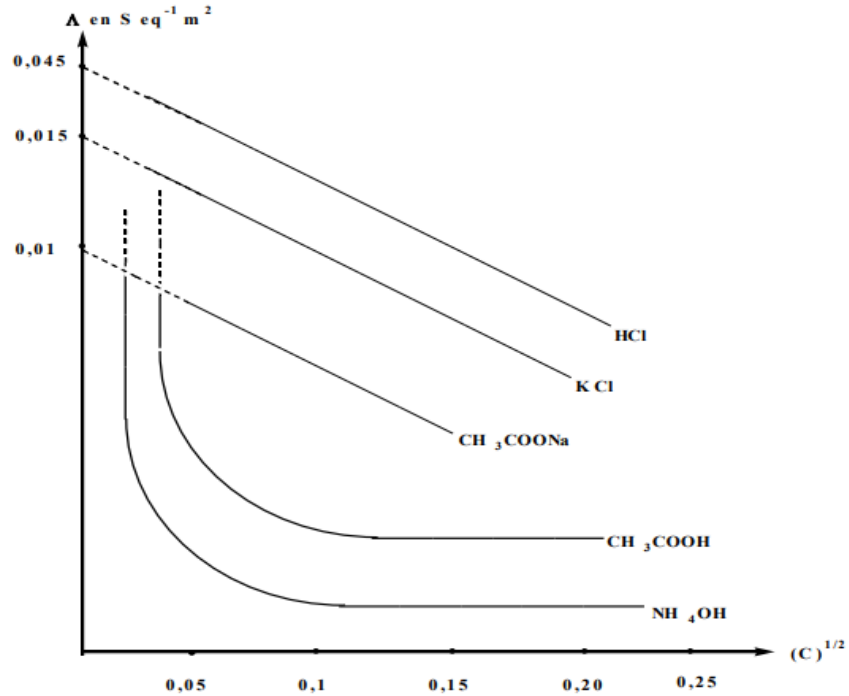


Fig. 7 Variation de la conductivité équivalente de différents électrolytes en fonction de la racine carrée de la concentration

### 6.2. Enoncer de la loi de dilution d'Oswald

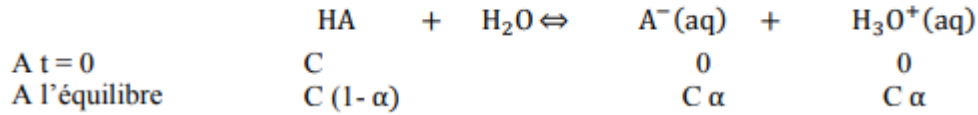
Il existe une loi de dilution appelée « **loi d'Ostwald** ». Elle énonce que **dans une solution très diluée la dissociation est toujours totale**. Autrement dit, plus une molécule est diluée plus sa réaction avec l'eau est complète et son coefficient de dissociation se rapproche de l'unité.

*« La dilution augmente la dissociation de l'électrolyte. A dilution infinie ( $C \rightarrow 0$ ), le coefficient d'ionisation augmente et tend vers une valeur limite  $\alpha$  égal à 1 ».*

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

A partir de la courbe qui représente la variation de la conductivité équivalente ou bien conductivité molaire  $\Lambda$  en fonction de la racine carrée de la concentration pour un électrolyte faible, on ne peut pas déterminer expérimentalement  $\Lambda_0$ , alors on le calcule d'une autre manière.

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



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

A pouvant varier de 0 (non-électrolyte) à 1 (électrolyte fort, complètement dissocié)

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

En portant ces concentrations, nous pouvons exprimer la constante de dissociation «  $K_d$  » de l'électrolyte faible HA de la manière suivante :

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

On peut également définir  $\alpha$  par la relation suivante :  $\alpha = \Lambda_c / \Lambda_0$

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

$$k_d = \frac{C \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{C \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}\right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}\right)}$$

Après transformation on obtient l'équation suivante :

$$k_d \left(1 - \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}\right) = C \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}\right)^2$$

$$C \Lambda_c = k_d \frac{\Lambda_0^2}{\Lambda_c} - k_d \Lambda_0 = k_d \Lambda_0^2 \left(\frac{1}{\Lambda_c}\right) - k_d \Lambda_0$$

Donc en traçant  $C.\Lambda_c$  en fonction de  $(1/\Lambda_c)$ , on peut déduire  $\Lambda_0$  et  $K_d$  comme le montre la figure 8.

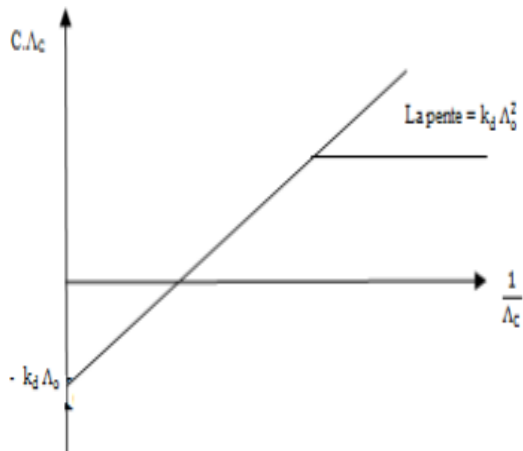


Fig.8 Courbe représente  $C.\Lambda_c$  en fonction de  $(1/\Lambda_c)$

**Remarque :** On peut aussi déterminer  $\Lambda_0$  d'un électrolyte faible par calcul à partir des valeurs obtenues pour les électrolytes forts qui sont facile à déterminer expérimentalement.

**Exemple :** calcul de  $\Lambda_0$  pour l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) qui est un électrolyte faible à partir des électrolytes faibles  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ;  $\text{HCl}$  et  $\text{NaCl}$

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

## EXERCICES PROPOSÉS

### Exercices 1

- 1-Un barreau d'une longueur  $L=12$  cm et de rayon  $r = 0,25$  cm présente une résistance de  $0,0045 \Omega$ . Calculer la résistivité et la conductivité. Donner le type de conducteur.
- 2-Calculer la résistance d'un fil électrique de cuivre (section  $S= 2,5 \text{ mm}^2$ ) de longueur  $L=2\text{m}$ .
- 3-Si on remplace le cuivre par de l'acide sulfurique à 35% massique (électrolyte des batteries au plomb), quelle doit être la section du tube de courant pour obtenir la même résistance

**Données :** conductivité/ $\text{S.m}^{-1}$ , cuivre 5.8.107, acide sulfurique 35% 80.

### Exercice 2

Dans 50 ml d'eau, 150 mg de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sont mis en solution. La résistance de la solution  $R=186,22 \Omega$  est mesurée avec une cellule conductimétrique dont la constante de la cellule est égale à  $100 \text{ m}^{-1}$ .

1. Déduire la conductance de l'électrolyte
2. Calculer la conductivité spécifique de l'électrolyte
3. Déterminer la conductivité spécifique ionique des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$
4. Déduire la conductivité molaire des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$

**Données :**  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g/mol}$ ,  $\mu(\text{Na}^+) = 5,2 \cdot 10^{-8}$  et  $\mu(\text{SO}_4^{2-}) = 8,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

### Exercice 3

Déterminer la conductivité totale et les conductivités ioniques pour les électrolytes suivants : HCl à  $0,001 \text{ mol/L}$  ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $0,001 \text{ mol/L}$  ; Solution saturée d'AgCl.

**Données :** mobilités ioniques/  $\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ,  $\mu(\text{H}^+) = 36 \cdot 10^{-8}$ ,  $\mu(\text{Cl}^-) = 7,9 \cdot 10^{-8}$ ,  $\mu(\text{Ag}^+) = 6,4 \cdot 10^{-8}$  ; conductivités molaires ioniques limites/  $\text{mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda^\circ(\text{Fe}^{3+}) = 20,4$ ,  $\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 5,0$ ,  $\lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16$ . Pour une concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de  $0.001 \text{ mol/L}$ , le coefficient de dissociation de  $\text{HSO}_4^-$  est  $\alpha = 0,84$  ; produit de solubilité de AgCl est  $K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$ .

### Exercice 4

Calculer la conductivité équivalente limite de l'électrolyte faible Nitramide ( $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) à  $15^\circ\text{C}$ , à partir des électrolytes forts de conductivité équivalente limite connues. **Données :** les conductivités limites ioniques en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$  à  $15^\circ\text{C}$ :  $\Lambda^\circ(\text{H}^+) = 298$  ;  $\Lambda^\circ(\text{Na}^+) = 39,9$  et  $\Lambda^\circ(\text{NaHN}_2\text{O}_2) = 93$ .



## RÉFÉRENCES

1. Colomb Rochaix. Oxydoréduction : Electrochimie, thermodynamique et cinétique ; Ellipses, **2021**
2. Hubert H. Girault. Electrochimie physique et analytique, 2<sup>ème</sup> édition ; Press polytechniques et universitaires romandes, **2007**
3. Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert. Electrochimie des concepts aux applications ; Dunod, **2005**
4. Christine Lefrou, Pierre Fabry, Jean-Claude Poignet. L'électrochimie: fondamentaux avec exercices corrigés ; EDP Sciences, **2009**
5. Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault. Électrochimie - 3e édition: Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés ; Dunod, **2014**
6. Paul-louis-Fabre, Olivier Reynes. Electrochimie : Résumé de cours et exercices corrigés ; Ellipses, **2013**