



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^{ème} année industrie pétrochimique

Chapitre II

Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

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

SOMMAIRE

1. Généralité	1
2. Dissolution d'un composé ionique dans un solvant polaire.....	1
2.1.Dissociation	1
2.2.Solvatation des ions	2
2.3.Dispersion des ions solvatés.....	2
3. Model des ions dans la théorie de Debye-Huckel (D-H)	3
4. Activité, loi de Debye-Huckel (1923)	4
4.1.Activité et coefficient d'activité	4
4.2.Force ionique	5
5. Calcule de coefficient d'activité à partir de modèle de D-H	6
6. Application du modèle de Debye-Huckel	7
7. Loi de Faraday	8
EXERCICES PROPOSÉS	11
REFERENCES	13

1. Généralité

Svante Arrhenius a développé en 1892 un modèle pour expliquer le phénomène de dissociation électrolytique dans l'eau. Ce modèle fut perfectionné par Peter Debye et Erich Huckel, qui explique la conductibilité électrolytique des substances dans l'eau. Cette théorie fut complétée par Gilbert Newton Lewis.

La substance dissoute est décomposée en deux groupements simples ou complexes de charge électrique opposée appelés ions. Lors du passage du courant, il y a transport des ions vers les électrodes ; l'ion positif se dirige vers la cathode, d'où son nom de cation et l'ion négatif ou anion se dirige vers l'anode.

2. Dissolution d'un composé ionique dans un solvant polaire

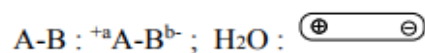
La dissolution d'un composé ionique se fait en trois étapes : dissociation, solvatation, puis dispersion.

2.1. Dissociation

Lorsqu'un composé ionique **AB** est plongé dans l'eau, les molécules du solvant assimilables à des dipôles électriques, viennent arracher par interactions électrostatiques 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 **AB** libère ainsi des ions **A^{a+}** et **B^{b-}**, qui peut être illustré comme suit :

Les molécules **AB** et **H₂O** peuvent être présentées sous les formes suivantes :



L'eau détache les ions **A^{a+}** et **B^{b-}** de la structure cristalline. Donc il dissocie ces ions par insertion entre ces ions.

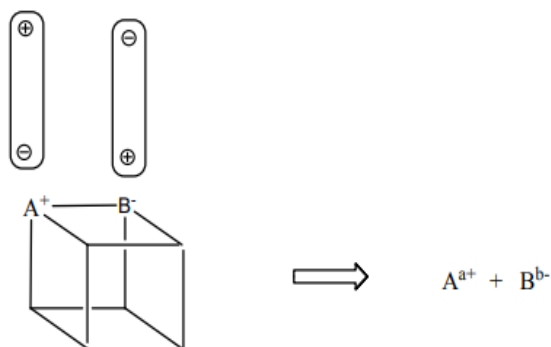


Fig.1 L'étape de la dissociation électrolytique

2.2.Solvation des ions

Les ions détachés du cristal se retrouvent alors entourés de molécules d'eau par attraction électrostatique : les cations sont cernés par des molécules d'eau présentant leur côté négatif alors que les anions sont cernés par des molécules de solvants présentant leur côté positif. On dit que les ions sont solvatés (hydratés). Le nombre de molécules de solvant autour d'un ion dépend de la dimension de l'ion et de sa charge électrique.

Remarque : dans le cas où le solvant est l'eau on parle d'**hydratation** et d'**ions hydratés**.

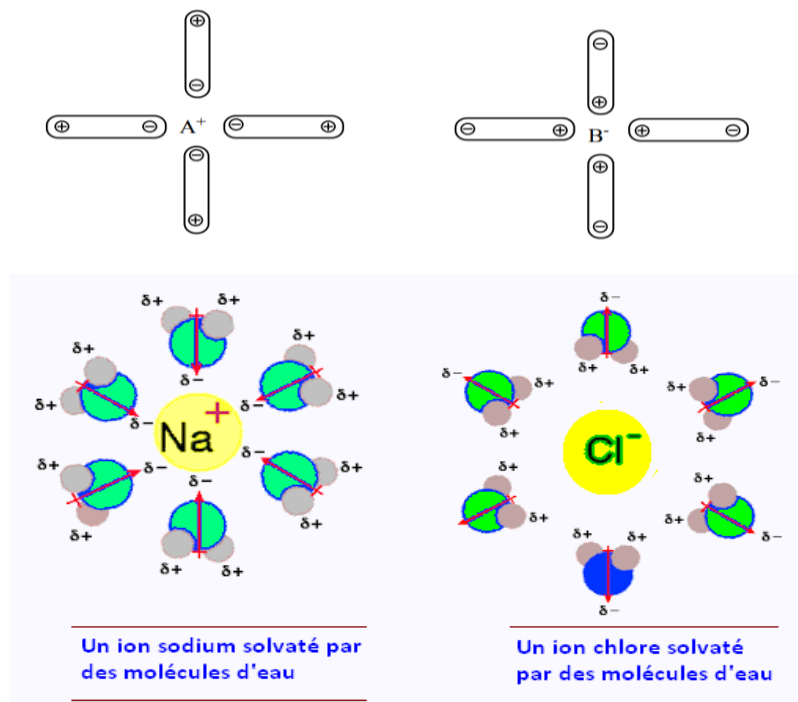


Fig. 2 L'étape de solvation. Exemple de Na^+ et Cl^-

On note alors les ions hydratés $\text{A}^{a+} \text{aq}$ et $\text{B}^{b-} \text{aq}$ pour signifier que ces ions sont hydratés 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 oxonium H_3O^+ . On écrira ainsi $\text{H}^+ \text{aq}$ ou $\text{H}_3\text{O}^+ \text{aq}$.

2.3.Dispersion des ions solvatés

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

3. Model des ions dans la théorie de Debye-Huckel (D-H)

Arrhenius a attribué la variation de la conductivité équivalente avec la concentration des électrolytes faibles à la dissociation, mais il ne peut rendre compte de cette variation observée pour les électrolytes forts.

La théorie de Debye-Huckel est la base de la conception moderne des électrolytes forts. Considérons la conductivité d'un électrolyte fort, complètement dissocié en solution, NaCl par exemple. Chaque ion sodium attire les ions chlorures et tend à repousser les autres ions sodiums. Donc chaque atome de sodium est entouré par un nuage dans lequel prédominent les ions chlorures. Inversement, chaque ion chlorure est entouré par un nuage dans lequel les ions sodiums sont majoritaires comme le montre la figure 3.

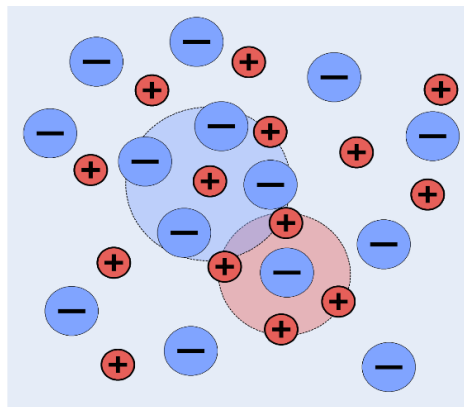


Fig.3 Distribution des cations et des anions selon le modèle de D-H

Supposons qu'un courant électrique traverse la solution, l'ion de sodium se déplace vers la cathode, tandis que son nuage évolue dans le sens opposé. Le nuage initial est donc détruit, un nouveau nuage se forme, pratiquement un bref délai est nécessaire pour que l'opération d'effectue totalement. Ainsi avant que le nuage disparaisse, l'ion sodium se trouve décentré et retenu en arrière par rapport à la direction du champ électrique, ce qui diminue sa vitesse de déplacement.

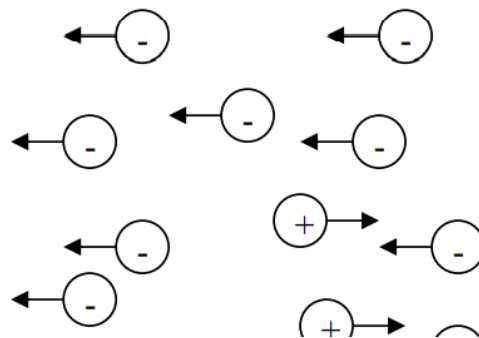


Fig.4 Distribution des cations et des anions selon le modèle de D-H

D'autre part, du fait de l'hydratation des ions chlorures, le nuage contient des molécules d'eau ce qui augmente le rayon du nuage.

Si la solution est diluée, les ions sont éloignés les uns des autres et la densité du nuage se diminue donc les forces d'interaction inter-ioniques diminuent alors la vitesse de l'ion augmente et la conductivité équivalente de la solution croît. Cette variation continue jusqu'à la dilution infinie, dans laquelle les ions sont séparés les uns de l'autres par une distance infinie et les interactions deviennent nulles. A dilution infinie la conductivité équivalente est maximale.

4. Activité, loi de Debye-Huckel (1923)

4.1. Activité et coefficient d'activité

a. Notion d'activité

Un ion donné dans une solution non diluée est entouré d'une atmosphère ionique, ou prédominant les ions de signes contraires. Les écarts avec les lois des solutions diluées sont notables ; pour tenir compte de ces écarts on fait des corrections de concentrations.

On appelle **activité la concentration corrigée**, c'est une **concentration apparente** effective à laquelle l'ion agit dans les réactions chimique.

b. Activité d'un électrolyte

L'activité d'un électrolyte est le produit d'activité ionique, pour un électrolyte **AB biatomique** cette activité est donnée par :

$$a = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$$

c. Coefficient d'activité

On appelle coefficient d'activité γ le rapport de l'activité à la concentration

$$\gamma = a/C$$

Pour les cations $\gamma_+ = a_+/C_+$ et pour les anions $\gamma_- = a_-/C_-$.

Pour les solutions diluées : $a = C$

d. Coefficient moyen d'activité et activité moyenne

Pour Les électrolytes **biatomique de type AB** exemple *NaCl*

$$a_+ = \gamma_+ \cdot C \quad \text{et} \quad a_- = \gamma_- \cdot C$$

$$a = (a_+ \cdot a_-)^{1/2} = (\gamma_+ \gamma_- C^2)^{1/2}$$

On définit alors le coefficient moyen d'activité et l'activité moyenne comme suit :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad \text{donc} \quad a = (\gamma_{\pm}^2 C^2)^{1/2} = \gamma_{\pm} C$$

Pour les électrolytes **poly-atomiques type ApBq** exemple $CaCl_2$

$$a_+ = \gamma_+ \cdot pC \quad \text{et} \quad a_- = \gamma_- \cdot qC$$

$$a = (a_+^p \cdot a_-^q)^{1/(p+q)} = (\gamma_+^p \gamma_-^q p^p q^q C^{p+q})^{1/(p+q)}$$

Le coefficient moyen d'activité et l'activité moyenne dans ce cas est

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[p+q]{\gamma_+^p \gamma_-^q} \quad \text{ou bien :} \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$$

$$\text{Donc} \quad a = (\gamma_{\pm}^{p+q} p^p q^q C^{p+q})^{1/(p+q)}$$

$$a = (p^p q^q)^{1/(p+q)} \gamma_{\pm} \cdot C \quad \text{ou bien} \quad a = \gamma_{\pm} \cdot C_{\pm}$$

avec : $C_{\pm} = (p^p q^q)^{1/(p+q)} \cdot C$ et il représente *la concentration moyenne de l'électrolyte*

Exemple : donner l'expression de coefficient moyen d'activité et l'activité moyenne pour les électrolytes : $CaCl_2$ et $Fe_2(SO_4)_3$

On applique les deux lois : $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$ et $a = (p^p q^q)^{1/(p+q)} \gamma_{\pm} \cdot C$

Pour $CaCl_2$: $CaCl_2 = Ca^{2+} + 2Cl^-$ on a : $p=1$ et $q=2$

$$\gamma_{CaCl_2} = [(\gamma_{Ca^{2+}})(\gamma_{Cl^-})^2]^{1/(1+2)} \quad \text{et} \quad a(CaCl_2) = (1^1 2^2)^{1/(1+2)} \gamma_{\pm} \cdot C$$

On trouve donc : $a(CaCl_2) = 1,59 \gamma_{\pm} \cdot C$

Pour $Fe_2(SO_4)_3$: $Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$ on a : $p=2$ et $q=3$

$$\gamma_{Fe_2(SO_4)_3} = [(\gamma_{Fe^{3+}})(\gamma_{SO_4^{2-}})^2]^{1/(2+3)} \quad \text{et} \quad a(Fe_2(SO_4)_3) = (2^2 3^3)^{1/(2+3)} \gamma_{\pm} \cdot C$$

On trouve donc : $a(Fe_2(SO_4)_3) = 2,55 \gamma_{\pm} \cdot C$

4.2. Force ionique

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

Ces modèles font intervenir un paramètre qui a la dimension de la concentration (mol/L) et qui s'appelle *Force ionique I son unité est le Debye*.

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

Dans cette formule, le z_i est le nombre de charge de l'espèce i et C_i est sa concentration molaire. La force ionique est donc liée à la concentration molaire par la relation : $I = K.C$

K est un constant qui dépend de la valence des ions. Le tableau ci-dessous montre la constante K pour différentes valeurs de charge.

Tab. 1 Les valeurs de la constante « K » pour différents valences des cations et des anions

Cation/anion	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	4	12	42	16

5. Calcul de coefficient d'activité à partir de modèle de D-H

Le modèle de Debye-Huckel sert à calculer le coefficient d'activité. Le modèle repose sur la modélisation de l'écart à l'idéalité des solutions par l'effet dû aux interactions électrostatiques entre les ions de la solution.

A partir de ces hypothèses, Debye et Huchel tirent une expression mathématique, valable uniquement pour les solutions diluées, reliant la conductivité équivalente à la conductivité équivalente limite.

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)\sqrt{C}$$

A et B sont des constant dépendant de la concentration et de la nature du solvant.

Debye et Huckel ont établi la *relation très simplifiée* suivante qui représente la variation du coefficient ionique d'activité avec la concentration à dilution infinie.

$$\log \gamma_i = -0.51 Z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

De même manière, on peut écrire une expression générale pour les coefficients d'activité moyenne d'un électrolyte AB .

$$\log \gamma_{\pm} = -0.51 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

Cette relation s'applique seulement aux solutions infiniment diluées, mais elle donne encore des résultats plus aux moins acceptables jusqu'à la concentration 0.1 mol/l pour des électrolytes faibles.

Dans la version *seulement simplifiée* du modèle de Debye-Hückel, l'expression de la variation du coefficient ionique d'activité est donnée par :

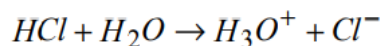
$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0.51 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + 00033 R_i \times \sqrt{I}}$$

R_i est le diamètre de l'ion hydraté exprimé en pm.

6. Application du modèle de Debye-Huckel

Question : Calculer le coefficient moyen d'activité, l'activité moyenne et le pH d'une solution d'HCl de concentration 0,1 mol/L en appliquant les deux modèles (très simplifié et simplifié)

Réponse : L'équation de dissolution de l'acide chlorhydrique est



On calcule tout d'abord la force ionique I

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1 \text{ mol/l}$$

a. Utilisation du modèle très simplifié

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes par le modèle très simplifié comme suit :

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0,69$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0,69$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1} = 0,69$$

Calcul de l'activité moyenne : $a = \gamma_{\pm} \cdot C = (0.69)(0.1) = 0.069 \text{ mol/L}$

Calcul du pH

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1,16$$

b. Calcul par le modèle simplifié

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 900 \times \sqrt{0.1}} = -0.0832 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0,826$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 300 \times \sqrt{0.1}} = -0.123 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0,753$$

$$\gamma_{\pm} = 1 + \sqrt{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1} = 0,789$$

Calcul de l'activité moyenne : $a = \gamma_{\pm} \cdot C = (0,789)(0,1) = 0,0789 \text{ mol/L}$

Calcul de pH

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1,103$$

7. Loi de Faraday

La production d'une réaction électrochimique obéit à une loi quantitative, dite loi de Faraday, reliant les quantités de matière (nombres de moles) des substances électro-actives transformées (consommées ou produites) à une électrode (El) à la charge électrique totale ayant été transférée pour cela à travers l'interface El/sol.

Faraday a été un pionnier en physique (électricité et magnétisme) mais aussi en électrochimie. Expérimentateur hors pair, il énonce en 1833 sa loi sur l'électrolyse :

« La masse d'une substance libérée sur une électrode est directement proportionnelle à la quantité d'électricité qui a circulé par l'électrolyte »

A la suite de la découverte de l'électron par Thomson (1897), la loi de Faraday a été formalisée selon :

$$Q = \int i \cdot dt = n F N_{Ox} = n F N_{Red}$$

D'après la loi donnée, on remarque que la quantité d'électricité Q est reliée au nombre de moles de l'oxydant N_{ox} transformés ou au nombre de moles de réducteur N_{red} obtenus ; n est le nombre d'électrons échangés et F est la constante de Faraday qui correspond à la quantité d'électricité d'une mole d'électrons $F = 96485,34 \text{ C.mol}^{-1} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Si on dérive la loi de Faraday en tenant compte des règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) concernant le signe du courant, on obtient :

$$I = \frac{dQ}{dt} = n F \frac{dN_{\text{ox}}}{dt} = -n F \frac{dN_{\text{red}}}{dt}$$

Pour une oxydation : $N_{\text{ox}} \uparrow$ et $N_{\text{red}} \downarrow$ donc $i > 0$, le courant est positif

Pour une réduction : $N_{\text{ox}} \downarrow$ et $N_{\text{red}} \uparrow$ donc $i < 0$, le courant est négatif

L'unité de la quantité d'électricité Q est le Coulomb « C » ou bien A.s. D'autres unités peuvent être utilisées telle que l'ampère heure (1 A.h=3600 C) et kA.h utilisés dans l'industrie.

Lors de l'électrolyse (procédé de séparation d'éléments ou la synthèse de composé chimique), on peut calculer une grandeur assez importante dite : **Le rendement faradique**

Le rendement faradique ou coulombique « R_{fx} » de production ou de consommation d'une espèce X au cours d'une électrolyse est le rapport de la quantité d'électricité « Q_x » qui sert réellement à produire ou consommer l'espèce X pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité « Q » qui traverse la cellule pendant le même temps :

$$R_{\text{fx}} = Q_x/Q$$

Exemple : Supposant qu'un courant de 0,85A traverse un électrolyte d'AgNO₃ aqueux pendant 20 minutes.

- Déterminer la quantité d'électricité totale qui passe dans cet électrolyte
- Calculer la masse d'Ag (s) formée.

Réponse

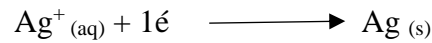
- Déterminer la quantité d'électricité totale Q

On applique la loi de Faraday : $Q = \int i \cdot dt$ et $i = \text{constant}$ donc : $Q = i \int dt$

$$Q = i \cdot \Delta t = 0,85(20.60 - 0.60) = \mathbf{1020 \text{ Cb}} \text{ (A.s)}$$

2/ Calculer la masse d'Ag (s) formée (déposée)

Pour produire un dépôt d'Ag (s), il faut réaliser un système électrochimique qui sert à transformer l'Ag⁺ (aq) en Ag(s) au niveau de la cathode selon la réaction suivante :



Selon la deuxième loi de Faraday : $Q = n N_{\text{ox}} F$ (n=1)

N_{ox} correspond au nombre de mole de l'oxydant Ag⁺ et en même temps il correspond au nombre de mole d'Ag solide déposée au niveau de la cathode.

$$\text{Donc : } N_{\text{Ag}} = Q/F = 1020/96500 = \mathbf{0,11 \text{ mol}}$$

$$\text{Alors : } m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} \cdot M_{\text{Ag}} = 0,11 \cdot 107,87 = \mathbf{1,14 \text{ g}}$$

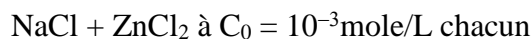
La masse de l'Ag solide formée est égal à **1,14 g**.

EXERCICES PROPOSÉS

Exercices 1

1) Calculez les concentrations et les activités moyennes pour les solutions suivantes : NaCl ; ZnCl₂ ; à C₀ = 10⁻³ mole/L.

2) Calculez l'activité moyenne de chaque électrolyte dans le mélange :



Exercice 2

La constante de dissociation thermodynamique de l'acide α -chloropropionique est égale à $1,47 \cdot 10^{-5}$. Calculez le degré de dissociation de cet acide et le coefficient d'activité pour une concentration C₀ = 10⁻² mole/L.

Exercice 3

Les valeurs de la conductivité spécifique K de solutions de Nitramide (H₂N₂O₂) de différentes concentrations sont portées sur le tableau suivant, mesurées aux conditions normales (P et T).

C.10 ² (mol/L)	3,00	1,5	0,75	0.375
$\chi \cdot 10^4$ (S/cm)	30,40	21,20	14,75	10,30

- 1) Montrez que le Nitramide est un électrolyte faible
- 2) Déterminer la constante moyenne de dissociation selon Ostwald. A cet effet, l'équilibre de dissociation suivant sera considéré : $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HN}_2\text{O}_2^-$
- 3) Déterminer la constante de dissociation thermodynamique en considérant la loi de Debye-Huckel adéquate.

On donne : les conductivités limites ioniques à 15°C en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$; $\Lambda^\circ(\text{H}^+) = 298$; $\Lambda^\circ(\text{Na}^+) = 39,9$; $\Lambda^\circ(\text{NaHN}_2\text{O}_2) = 93$

Exercice 4

Le produit de solubilité K_S du sulfate de Baryum (BaSO₄) dans les conditions normales de P et T est égal à $9,16 \cdot 10^{-11}$.

Calculez la solubilité (S) de ce sel dans différentes solutions de (NH₄)₂SO₄ (10⁻² mole/L ; 5.10⁻³ mole/L ; 2.10⁻³ mole/L). On utilisera à cet effet, la loi de Debye - Hückel correspondante.

Exercice 5

Supposant qu'un courant I traverse un électrolyte de sulfate de cuivre CuSO_4 aqueux pendant 90 minutes. La masse de cuivre déposée pendant cette intervalle du temps est $m(\text{Cu})=5,36$ g.

1. Quel est le phénomène mis en jeu pour produire le cuivre solide ?
2. Calculer la quantité d'électricité consommée pendant 90 min
3. Déduire le courant qu'il faut imposer.

Donnée : $\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 5,0$ et $\lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-})=16,0$ $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $F= 96500$ Cb/mol ; $M(\text{Cu}) = 63,54$ g/mol

Exercice 6

Calculer les coefficients d'activité des ions suivants en utilisant le modèle simplifié de Debye-Huckel pour les forces ioniques $I=0.01$ mol/L. Commentez les résultats trouvés ?

ion	H^+	F^-	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Al^{3+}	PO_4^{3-}	Ce^{4+}
r_i (pm)	900	300	800	400	900	400	1100

REFERENCES

1. Colomb Rochaix. Oxydoréduction : Electrochimie, thermodynamique et cinétique ; Ellipses, **2021**
2. Hubert H. Girault. Electrochimie physique et analytique, 2^{ème} 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. Electrochimie - 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**