

Faculté des sciences Semlalia

Département de chimie

Marrakech

Cours résumé

Module : Chimie des électrolytes

Filière : SMC

Pr. J. BENZAKOUR

Sommaire

LES ELECTROLYTES	4
I. Electrolytes forts et électrolytes faibles	
I.1. Electrolytes forts	
I.2. Electrolytes faibles	
I.3. Constante d'équilibre et coefficient de dissociation	
II. Activité	5
II.1. Relation entre activité et concentration	
II.2. Calcul du coefficient d'activité moyen.	
II.3. Théorie de Debye-Huckel	6
II.4. Mise en équation et calcul du coefficient d'activité	7
a - Calcul de la densité volumique de charge	
b - calcul du potentiel électrique	
II.5. Equation limite de Debye-Huckel	8
II.6. Calcul du coefficient d'activité moyen	9
CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES	10
I. Différents types de conducteur	
I.1. Conducteur métallique	
I.2. Conducteur électrolytique	
II. Mobilités ioniques et nombre de transport	11
II.1. Mobilités ioniques	
II.2. Nombre de transport des ions	12
III. Conductivité équivalente	
III.1. Définition :	
III.2. Relation entre conductivité équivalente et mobilité	13
III.3. Variation de la conductivité avec la concentration	14
III.4. Lois d'additivité de Kohlrausch	15
IV. Applications de la conductivité	16
IV.1. Calcul du rayon ionique	
IV.2. Dosages conductimétriques	17
Exemple 1: dosage d'un acide fort par une base forte	
Exemple 2 : dosage d'un acide faible par une base forte	19
Cas d'un polyacide ou d'un mélange d'acides	20
EQUILIBRES AUX ELECTRODES	22
I. GENERALITES	
1. Réactions d'oxydoréduction	
2. Potentiel redox, Equation de Nernst	23
3. Prévion des réactions d'oxydo-réduction	24

II. DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES	25
2. DEFINITION	
2. LES DIFFERENTES FAMILLES D'ELECTRODES	
2.1- Les électrodes à gaz :	
2.2- Les électrodes de 1 ^{ère} espèce :	26
2.3- Les électrodes de 2 ^{ème} espèce :	27
2.4- Les électrode de 3 ^{ème} espèce	28
2.5- Les électrodes à membrane spécifique	29
III. CELLULES ELECTROCHIMIQUES	30
1- Cellule galvanique (pile):	31
2- Cellule électrolytique (électrolyseur):	32
3- Représentation formelle d'une pile	33
3.1- Cas de couples de la forme M^{n+}/M .	
3.2- Cas de couples sans métal :	
4 – Caractéristiques électriques d'une pile	
4.1- Force électromotrice (fem) d'une pile	
4.2- Capacité d'une pile	34
IV. APPLICATION DE LA LOI DE NERNST (POTENTIOMETRIE A COURANT NUL)	35
1. MONTAGE EXPERIMENTAL	
1.1- Voltmètre	
1.2- Les électrodes indicatrices	
1.3- Les électrodes de référence	
2. Détermination du potentiel redox au cours d'une réaction	36
2.1- Cas d'une électrode inattaquable	
2.2- Cas d'une électrode attaquable	38
Dosages argentométriques	
2.3- Mesure potentiométrique du pH	40
INFLUENCE DES REACTIONS CHIMIQUES SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION	42
I. REPRESENTATIONS GRAPHIQUES DES REACTIONS REDOX	
I.1- Diagramme de Latimer	
I.2- Diagramme de Frost	43
II. EFFET DE L'ACIDITE SUR LA REACTION REDOX	45
II.1- Propriétés des diagrammes E–pH	
III. EFFET DE LA COMPLEXATION SUR LA REACTION REDOX	48
IV. EFFET DE LA PRECIPITATION SUR LA REACTION REDOX	49
Application : Construction du diagramme de Pourbaix du Chlore	51

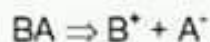
LES ELECTROLYTES

I.- Electrolytes forts et électrolytes faibles

On appelle électrolyte tout composé pur où le passage de courant électrique s'accompagne d'une migration simultanée de matière. Les électrolytes sont dissociés en ions, mais cette dissociation peut être plus ou moins complète.

I.1. Electrolytes forts

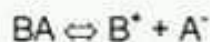
Les électrolytes forts sont complètement dissociés, leur dissociation est une réaction totale.



Exemple : HCl ; HNO₃ ; NaOH

I.2. Electrolytes faibles

Les électrolytes faibles sont partiellement dissociés, leur dissociation est réversible.



Exemple : HNO₂ ; NH₄OH

Remarques :

- Dans un gaz, l'ionisation est pratiquement nulle en l'absence du courant.
- Le sel fondu (ex : KCl à 500 °C) est considéré comme un électrolyte complètement dissocié.
- Electrolyte solide (ex : AgBr), le cristal est ionique et on pourrait penser que la dissociation est totale.

I.3. Constante d'équilibre et coefficient de dissociation

Considérons un électrolyte faible BA dissocié réversiblement suivant l'équation : $BA \Leftrightarrow B^+ + A^-$

La constante de dissociation s'écrit :

$$K_{(T)} = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]}$$

$K_{(T)}$ est la constante de dissociation de l'électrolyte.

II. Activité

II.1. Relation entre activité et concentration

La loi d'action de masse exprimée, au moyen des concentrations ne constitue, qu'une première approximation, valable tant que les concentrations restent faibles.

Cette approximation revient à admettre que les interactions entre particules élémentaires de l'électrolyte sont nulles.

Le physico - chimiste américain Lewis a montré, à partir de 1901 qu'on peut tenir compte des interactions entre particules, en remplaçant dans la loi d'action de masse et dans les relations qui en dérivent les concentrations des particules par une nouvelle grandeur thermodynamique « l'activité »

$$K_{(T)} = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AB}}$$

L'activité dépend évidemment de la concentration et pour un ion B^+ on a :

$$a_{B^+} = \gamma \cdot C$$

γ : coefficient d'activité sans dimension. Il varie avec la concentration.

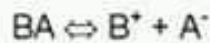
$$\gamma \rightarrow 1 \text{ quand } C \rightarrow 0$$

En solution infiniment diluée, concentration et activité deviennent identiques.

II.2. Calcul du coefficient d'activité moyen

Il existe de nombreuses méthodes de mesure des activités ioniques, mais elles ne permettent généralement pas l'évaluation des activités individuelles. Ceci provient de ce qu'un électrolyte ne peut libérer une espèce d'ions sans libérer simultanément l'autre espèce. Aussi est-il commode d'introduire la

notion d'activité moyenne, qui est la moyenne géométrique des activités individuelles.



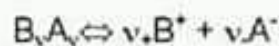
a_+ et a_- sont respectivement les activités des ions B^+ et A^-

γ_+ et γ_- sont les coefficients d'activités des ions B^+ et A^-

L'activité moyenne est définie : $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$

Le coefficient d'activité moyen : $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$

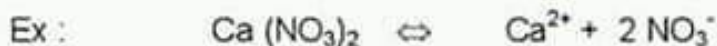
D'une manière générale :



$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}$$

γ_{\pm} est définie comme une moyenne géométrique



$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{Ca^{2+}} \cdot (\gamma_{NO_3^-})^2)^{1/3}$$

II.3. Théorie de Debye-Huckel

Cette théorie fondée sur le modèle de l'atmosphère ionique et a pour but le calcul du coefficient d'activité.

Autour d'un ion central, il existe un nuage ionique, appelé atmosphère ionique, formé d'ions avec une majorité de charge opposée à celle de l'ion central.

Pour le calcul du travail d'interaction Debye et Huckel ont recours aux hypothèses suivantes :

- On néglige les interactions de types Van der Waals et seules les forces coulombiennes sont prises en considération.
- A toute concentration, l'électrolyte est complètement dissocié.
- La constante diélectrique de la solution est celle du solvant pur avec des variations négligeables en fonction de la concentration.
- Les ions sont considérés comme des sphères rigides, donc impolarisables, dont la charge engendre un champ électrique à symétrie sphérique.

➤ L'énergie d'interaction électrostatique est faible devant celle due à l'agitation thermique.

II.4. Mise en équation et calcul du coefficient d'activité

a - Calcul de la densité volumique de charge :

- densité volumique des ions :

$$N_i(r) = N_i^\circ \exp\left(\frac{-z_i e \Psi(r)}{k T}\right) \quad \text{Eq. De Boltzmann}$$

N_i° : densité moyenne des ions de l'espèce i ,

z_i : charge de l'ion i ,

e : charge de l'électron,

T : température,

$\Psi(r)$: potentiel électrostatique à la distance r ,

- densité de charge électrique :

$$\rho(r) = \sum z_i e N_i(r) = \sum z_i e N_i^\circ \exp\left(\frac{-z_i e \Psi(r)}{k T}\right)$$

Par hypothèse on a : $z_i e \Psi(r) \ll k T$

$$\rho(r) = \sum z_i e N_i^\circ \left(1 - \frac{z_i e \Psi(r)}{k T}\right)$$

L'électroneutralité de la solution donne $\sum z_i e N_i^\circ = 0$

$$\rho(r) = -\left(\frac{e^2}{k T}\right) \left[\sum N_i^\circ z_i^2\right] \Psi(r)$$

relation linéaire entre la densité de charge et l'énergie potentielle.

b - calcul du potentiel électrique $\Psi(r)$

La densité ρ et le potentiel Ψ sont reliés par l'équation de Poisson : $\Delta \Psi =$

$$\frac{-\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Δ : opérateur laplacien ($-\text{div}(\text{grad}(\))$)

ϵ_0 : permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

ϵ_r : permittivité relative

Le potentiel résulte autant de la charge de l'ion central que de celle de l'atmosphère ionique.

II.5. Equation limite de Debye-Huckel

On calcule le travail de dilution d'une solution ionique à une solution infiniment diluée comme l'opposé du travail d'interactions ion – ion et obtenir ainsi une expression du coefficient d'activité dans l'échelle des concentrations.

$$\log(\gamma_i) = -A z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}}$$

A et B sont des constants calculables.

$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$: Force ionique

m_i : la molalité (mole/Kg de solvant)

Dans le cas de l'eau $m_i = C_i$

C_i : concentration en (mole/l),

$a = r_+ + r_-$: distance minimale d'approche (Å).

Pour des solutions aqueuses et à 25 °C ,

$A = 0,511$ et $B = 0,33$

Equation valable pour une force ionique : $10^{-2} < I < 10^{-1}$

Pour des solutions très diluées $I < 10^{-2}$

le coefficient d'activité s'écrit :

$$\log(\gamma_i) = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

Pour des solutions concentrées, $I > 10^{-1}$

Le coefficient d'activité s'écrit :

$$\log(\gamma_i) = -A z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} + C' I$$

C' : est une constante

II.6. Calcul du coefficient d'activité moyen γ_{\pm}

Soit un électrolyte : $B_v A_w \leftrightarrow v_+ B^+ + v_- A^-$

Par définition : $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}$

$$\log(\gamma_{\pm}) = 1/(v_+ + v_-) \log(\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})$$

$$\log(\gamma_{\pm}) = 1/(v_+ + v_-) [v_+ \log(\gamma_+) + v_- \log(\gamma_-)]$$

L'équation de neutralité : $\sum n_i z_i = 0$

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0, \quad \log(\gamma_i) = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{pour } I < 10^{-2}$$

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES

I - Différents types de conducteur

I-1: Conducteur métallique

Tous les métaux sont riches en e^- et en particulier les métaux de transition (Fe, Ni,...). Lors du passage du courant se sont les électrons qui assurent le transport de l'électricité, dans ce cas nous avons une conduction de type électronique. Pour une conduction métallique, le courant et le potentiel sont liés par la loi d'Ohm :

$$E = R.I$$

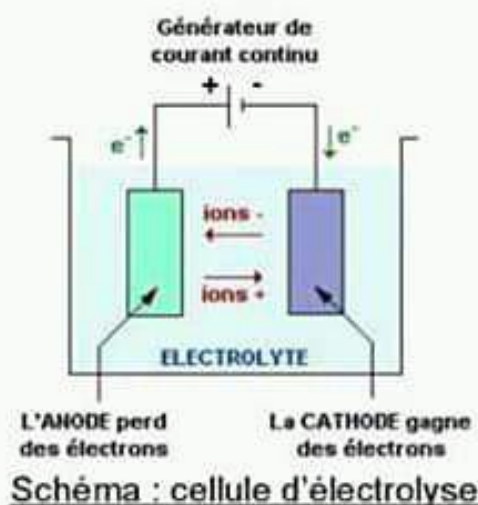
E : différence de potentiel en Volt (V)

R : résistance du conducteur en Ohm (Ω)

I : courant en Ampère (A)

I-2 : Conducteur électrolytique.

Si on considère une quantité de KCl solide, que l'on dissocie dans l'eau distillée. Nous avons simultanément K^+ et Cl^- . On plonge deux électrodes inattaquables (par exemple l'or ou le platine) dans cette solution c.a.d, on va constituer une cellule. On applique une d.d.p importante ($E > E_0$) pour provoquer la réaction électrochimique.



Les deux premières lois de Faraday (lois qualitatives de l'électrolyte) résultent immédiatement de ce mécanisme.

1^{ère} loi : dans une électrolyse, les produits de la décomposition électrochimique apparaissent sur les électrodes.

2^{ème} loi : dans une électrolyse les dépôts métalliques et le dégagement d'H₂ apparaissent à la cathode.

Dans l'électrolyse, le transport du courant est assuré uniquement par les ions. On définit une résistance d'un conducteur électrolytique de la même manière que celle d'un conducteur métallique.

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

l : distance entre les deux électrodes (cm).

S : surface des électrodes (cm²).

ρ : résistivité spécifique ($\Omega \cdot \text{cm}$).

On pose :

$$\frac{1}{\rho} = \chi \quad \text{d'où} \quad R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}$$

χ est la conductivité spécifique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

$$E = R \cdot I \Rightarrow I = \frac{E}{R} = E \cdot \chi \cdot \frac{S}{l}$$

Chaque ion de charge $z e^-$ est soumis à un champ électrique ξ .

$$\xi = \frac{E}{l} \quad (\text{V/cm}) \quad I = \chi \cdot S \cdot \xi$$

On appelle constante de la cellule $K = \frac{l}{S}$ (cm⁻¹), que l'on peut déterminer par étalonnage (c.a.d par mesure de la résistance d'une solution KCl 10⁻¹ M).

II : Mobilités ioniques et nombre de transport

II-1 : Mobilités ioniques

Au cours de leur déplacement dans l'électrolyte, les ions sont soumis à deux forces opposées.

- D'une part à la force électrostatique : $F = z.e.\xi$
- D'autre part, à une force de frottement dépendant de la vitesse de l'ion, de sa taille et de la viscosité du milieu qui obéit à la loi de Stokes.

$$f = 6\pi r \eta V$$

r : rayon de l'ion,
 η : viscosité cinématique
 V : vitesse de l'ion.

A l'équilibre (pendant un temps très court) l'ion atteint une vitesse limite V_l et on aura :

$$|F| = |f| \Rightarrow z.e.\xi = 6\pi r \eta V_l$$

$$V_l = z.e.\xi \cdot \frac{1}{6\pi r \eta}$$

On appelle ainsi u la mobilité d'un ion, sa vitesse limite en cm/s dans un champ électrique de 1 V/cm.

$$u = \frac{V_l}{\xi} = \frac{z.e}{6\pi r \eta}$$

Les mobilités des ions varient entre 2.10^{-4} et 10.10^{-4} à l'exception de celles de OH^- (20.10^{-4}) et de H^+ (30.10^{-4}).

II-2 : Nombre de transport des ions

La contribution de chaque ion au transport du courant est fonction de sa mobilité. On appellera nombre de transport d'un ion la fraction du courant total qu'il transporte.

$$t_+ = u_+ / (u_+ + u_-)$$

$$t_- = u_- / (u_+ + u_-)$$

Les nombres de transport sont compris entre 0 et 1

$$t_+ + t_- = 1$$

D'une manière générale : $\sum t_i = 1$

III : Conductivité équivalente

III-1 : Définition :

On appelle conductivité équivalente Ω , l'inverse de la résistance d'une solution contenant un équivalent-gramme d'électrolyte dans un volume V connu d'eau pure, placée entre deux électrodes planes de surface S et distantes de 1 cm.

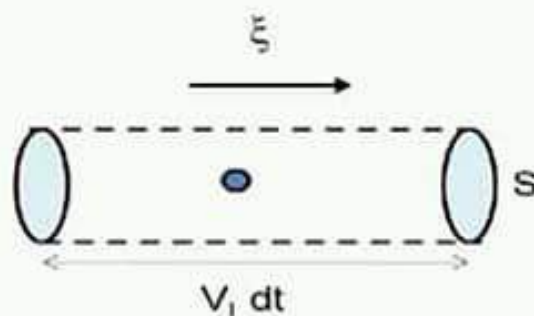
$$\Omega = \frac{1000}{C_{eq}} \chi$$

Les unités : $(\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{eq-gramme}^{-1})$

avec $C_{eq} = |z| \cdot C$

III-2 : Relation entre conductivité équivalente et mobilité.

Considérons le nombre de charges transportées par le passage des ions aux électrodes. Tous les anions traversant par seconde l'une des électrodes sont compris dans un cylindre de section S et de hauteur $V_1 dt$.



Nous raisonnons sur une seule sorte d'ion, soit x le nombre d'ion contenu dans le volume $SV_1 dt$:

$$x = N_a \frac{C}{1000} SV_1 dt$$

N_a : nombre d'Avogadro

La quantité de charge correspondante est dq :

$$dq = zex = ze N_a \frac{C}{1000} SV_1 dt = F \frac{C}{1000} SV_1 dt$$

$$F = N_a \cdot e \text{ et } C_{\text{eq}} = z.C$$

$$\text{Le courant résultant est } I = \frac{dq}{dt}$$

$$\text{On a alors } I = F \frac{C_{\text{eq}}}{1000} S V_1 = F \frac{C_{\text{eq}}}{1000} S u \xi$$

$$\text{A partir de la loi d'Ohm on a : } I = \chi \cdot S \cdot \xi$$

$$\text{Et } \Omega = \frac{1000}{C_{\text{eq}}} \chi$$

$$\text{Nous avons : } \Omega = F u$$

En généralisant pour le cas d'un sel AB

$$\Omega_+ = F u_+ \text{ et } \Omega_- = F u_-$$

$$\text{et par conséquent } \Omega = F (u_+ + u_-)$$

$$\text{Lorsque la concentration } C \rightarrow 0, \Omega \rightarrow \Omega^\circ$$

$$\text{on a alors : } \Omega^\circ = F (u_+^\circ + u_-^\circ)$$

Remarque :

Dans le cas d'un électrolyte faible, on remplace C par $C\alpha$, α étant le coefficient de dissociation.

III-3 : Variation de la conductivité avec la concentration (Loi de Kohlrausch)

- Lorsque C augmente Ω diminue.

$$\text{(D'après l'équation } \Omega = \frac{1000}{C_{\text{eq}}} \chi \text{)}$$

- Lorsque la concentration $C \rightarrow 0$, $\Omega \rightarrow \Omega^\circ$

on a une dilution infinie, Ω° est déterminée par extrapolation de la courbe $\Omega = f(C)$ à $C = 0$.

Il y a deux types d'électrolytes :

- Les électrolytes forts dont les conductivités sont linéaires avec la racine carrée de la concentration.

$$\Omega = \Omega^{\circ} - k\sqrt{C_{\text{eq}}}$$

k: constante qui dépend de la température et de la nature de l'électrolyte.

- Les électrolytes faibles ont des conductivités faibles.
- $\Omega = f(C)$ n'est pas linéaire et n'est applicable que si on introduit le coefficient de dissociation α .
- Ω varie avec αC et α varie avec C .
- Ω° ne peut être déterminé graphiquement mais uniquement par calcul.

Exemple : $\Omega^{\circ}(\text{HA}) = \Omega^{\circ}(\text{HCl}) + \Omega^{\circ}(\text{NaA}) - \Omega^{\circ}(\text{NaCl})$

- Pour un électrolyte faible on a : $\alpha = \frac{\Omega}{\Omega^{\circ}}$

III-4 : Loi d'additivité de Kohlrausch

- La conductivité équivalente limite de tout électrolyte fort binaire est la somme de deux termes qui, pour un solvant et une température donnés, sont caractéristiques l'un de l'anion, l'autre du cation.

$$\Omega^{\circ} = \Omega^{\circ}(+) + \Omega^{\circ}(-)$$

$$\Omega^{\circ}(\text{AgCl}) = \Omega^{\circ}(\text{Ag}^+) + \Omega^{\circ}(\text{Cl}^-)$$

Remarques :

Dans une solution aqueuse le calcul de la conductivité équivalente de l'électrolyte nécessite la connaissance de la conductivité de l'eau. Pour cela on fait les approximations suivantes :

- Dans une solution concentrée, on néglige la conductivité de l'eau devant celle de l'électrolyte.
- Dans une solution diluée, on tient compte de la conductivité de l'eau.

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

- Pour des solutions infiniment diluées, la théorie de Debye- Huckel montre que les mobilités u_+ et u_- sont inférieures à leurs valeurs limites u_+° et u_-° et s'obtiennent en multipliant par un terme correctif.

$$u_i = u_i^0 \frac{1}{1 + \alpha A \sqrt{I}}$$

Le tableau suivant résume quelques valeurs de conductivité ionique limite à 25 °C en ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq.gr}^{-1}$).

Cations	$\Omega^0 (+)$	Anions	$\Omega^0 (-)$
H ⁺	350	OH ⁻	199
K ⁺	73.62	Cl ⁻	75.5
NH ₄ ⁺	73.40	NO ₃ ⁻	70.6
Li ⁺	38.70	CHCOO ⁻	40.9
Ag ⁺	61.90	HC ₂ O ₄ ⁻	40.2

Mobilités ioniques

Cations	$u_i \cdot 10^4$	Anions	$u_i \cdot 10^4$
H ⁺	36	OH ⁻	20.5
K ⁺	7.6	Cl ⁻	7.8
Ag ⁺	6.4	NO ₃ ⁻	7.3
Na ⁺	5.4	SO ₄ ²⁻	8.2

IV : Applications de la conductivité

IV -1 : Calcul du rayon ionique

Les mesures de conductivité ou plus précisément la mobilité permettent la détermination du rayon ionique (rayon de Stokes)

$$u_i = \frac{z_i \cdot e}{6 \pi \eta r_i}$$

$$\Omega_i = F \cdot u_i$$

$$r_i = \frac{z_i \cdot e \cdot F}{6 \pi \eta u_i}$$

η : viscosité cinématique

$F = 96500 \text{ C}$; $e = 4.810^{-10}$

$$r_i = 2.510^{-6} \frac{z_i}{\eta u_i}$$

Ions	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
r _s (stokes)	2.36	1.83	7.45
r _c (cristallin)	0.72	1.01	0.75

Les rayons sont donnés en Angstrom (A)

IV -2 : Dosages conductimétriques

- Dosage d'un acide fort par une base forte.
- Dosage d'un acide faible par une base forte.
- Dosage d'un acide faible par une base faible.
- Titrages par formation de complexes.
- Titrages par précipitation.
- Calcul de la constante d'équilibre

Exemple 1: dosage d'un acide fort par une base forte.



C_a, V_a, représentent respectivement la concentration et le volume initial de HCl
C_b, V_b, représentent respectivement la concentration et le volume initial de NaOH.

V_t est le volume total (V_t = V_a + V_b).

V_e représente le volume équivalent de NaOH nécessaire pour la salification de toute la quantité de HCl.

Concentration des différentes espèces ioniques dans le mélange :

V _b	H ₃ O ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	OH ⁻
0	C _a .V _a /V _t	C _a .V _a /V _t	0	ε
V _b <V _e	(C _a .V _a -C _b .V _b)/V _t	C _a .V _a /V _t	C _b .V _b /V _t	ε
V _b =V _e	ε	C _a .V _a /V _t	C _b .V _b /V _t	ε
V _b >V _e	ε	C _a .V _a /V _t	C _b .V _b /V _t	(C _b .V _b -C _a .V _a)/V _t

Conductivité χ_{sol} de la solution est donnée par :

$$\chi_{sol} = \frac{1}{1000} \sum \Omega_i C_{eq_i}$$

V_b	$10^3 \cdot \chi_{sol}$
0	$[\Omega_{(H_3O^+)} + \Omega_{(Cl^-)}] \cdot C_a \cdot V_a / V_t$
$V_b < V_e$	$[\Omega_{(Na^+)} - \Omega_{(H_3O^+)}] \cdot C_b \cdot V_b / V_t + [\Omega_{(H_3O^+)} + \Omega_{(Cl^-)}] \cdot C_a \cdot V_a / V_t$
$V_b = V_e$	$[\Omega_{(Na^+)} + \Omega_{(Cl^-)}] \cdot C_a \cdot V_a / V_t$
$V_b > V_e$	$[\Omega_{(Na^+)} + \Omega_{(OH^-)}] \cdot C_b \cdot V_b / V_t + [\Omega_{(Cl^-)} - \Omega_{(OH^-)}] \cdot C_a \cdot V_a / V_t$

On aura des segments de droite pour $\chi = f(V_b)$ si le dénominateur V_t ne change pas.

- Pour $V_b < V_e$

la pente est proportionnelle à $[\Omega_{(Na^+)} - \Omega_{(H_3O^+)}]$

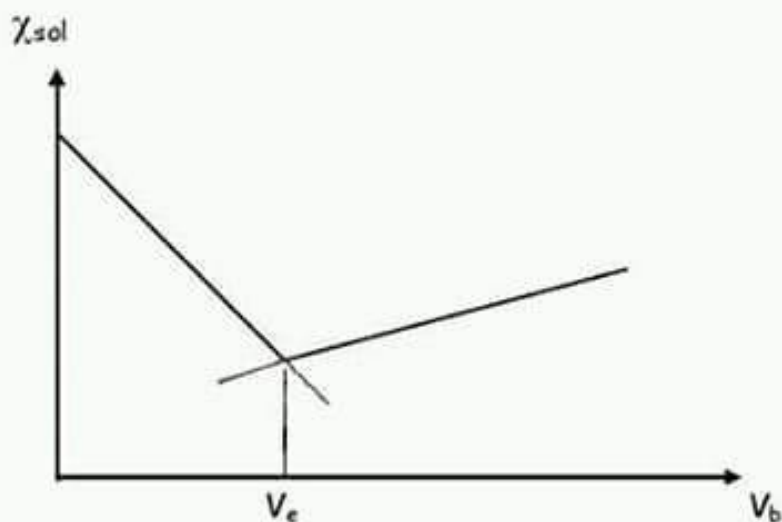
avec $\Omega_{(H_3O^+)} \gg \Omega_{(Na^+)}$

- Pour $V_b > V_e$

la pente est proportionnelle à $[\Omega_{(Na^+)} + \Omega_{(OH^-)}]$

avec $\Omega_{(OH^-)} \gg \Omega_{(Na^+)}$

L'allure de la courbe obtenue :

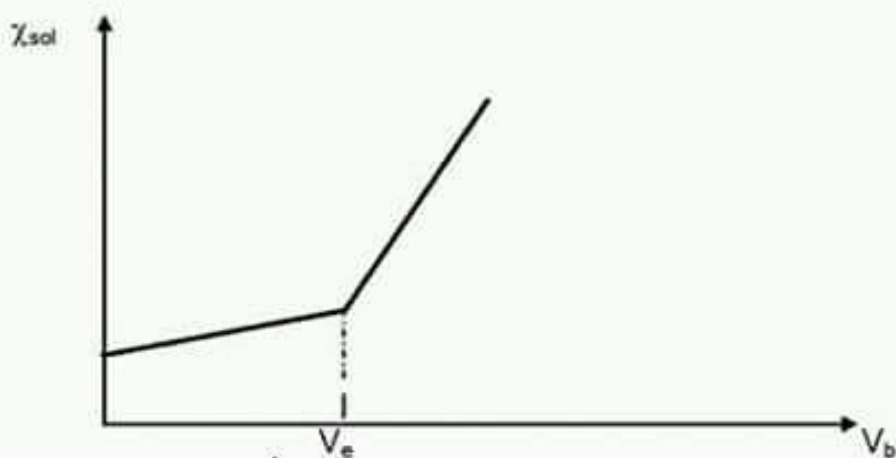


Exemple 2 : dosage d'un acide faible par une base forte.



Avant l'équivalence on introduit des ions Na^+ dans le b  cher où des ions CH_3CO_2^- sont aussi produits par la réaction, donc la conductance augmente.

Après l  quivalence on introduit (sans réaction) des ions Na^+ et des ions OH^- dans le b  cher, les ions OH^- ont une conductivité particulièrement importante. La conductance augmente donc plus vite.



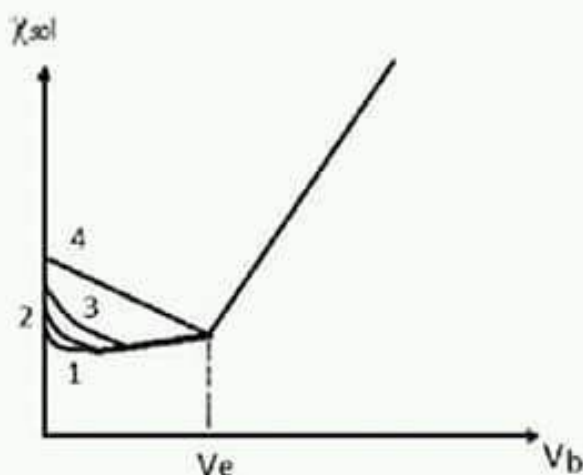
Remarque :

On peut remarquer au tout début de la courbe une petite décroissance de χ . Celle ci vient d'une faible dissociation de l'acide faible en solution et donc de la présence d'une quantité d'ions H_3O^+ . La disparition de ceux - ci particulièrement conducteurs conduit à la décroissance observée.

Influence du pK_a

Une simulation des courbes $\chi = f(V)$ pour différentes valeurs de pK_a .

$$\text{pK}_{a1} > \text{pK}_{a2} > \text{pK}_{a3} > \text{pK}_{a4}$$



Plus le pK_a est faible (acide de moins en moins faible), plus l'acide est dissocié au départ et plus la partie « consommation des ions H_3O^+ présents au départ » dure.

Dans le cas où l'acide est très dissocié (pK_a très faible), au départ, la courbe se rapproche de celle d'un acide fort.

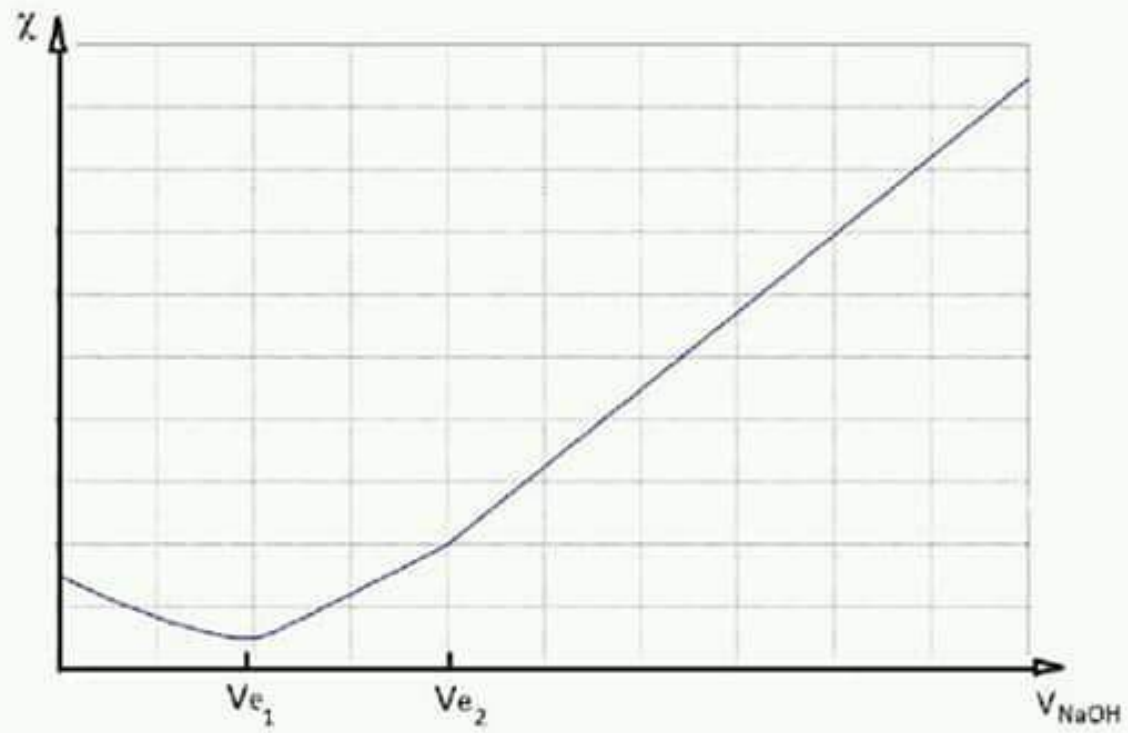
Cas d'un polyacide ou d'un mélange d'acides

Les acides d'un polyacide ou les différents acides d'un mélange ne sont titrés séparément que si $\Delta pK_a > 4$. Il apparaît alors nettement plusieurs équivalences.

Si $\Delta pK_a < 2$, les deux acides ou acidités sont titrés simultanément : il apparaît une seule équivalence. Sinon, seule la dernière équivalence apparaît clairement.

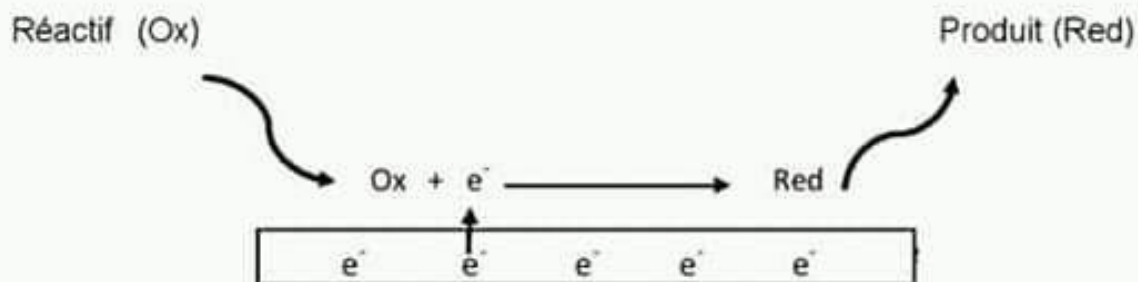
Exemple 3 : Titrage conductimétrique de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$





EQUILIBRES AUX ELECTRODES

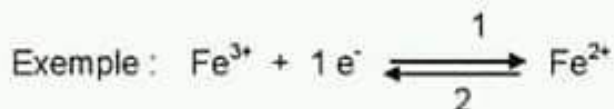
Les réactions aux électrodes correspondent généralement à des réactions d'oxydoréduction basées sur un transfert de charge entre une électrode et une espèce en solution. La réaction d'électrode implique une série d'étapes.



I. GENERALITES

1 - Réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction correspond à un échange d'électrons entre un donneur d'électrons (réducteur) et un accepteur d'électrons (oxydant).



L'oxydation correspond à une perte d'électrons (sens 2) et une augmentation du degré d'oxydation (D.O).

La réduction correspond à un gain d'électrons (sens 1) et une diminution du degré d'oxydation.

Le degré d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé. Dans le cas d'un élément simple, il est égal à la charge qu'il porte.

Remarque :

- D.O (O) = -2 sauf dans les peroxydes où il est égal à -1 et 0 dans O₂.
- D.O (H) = 1 sauf dans les hydrures où il est égal à -1 et 0 dans H₂.

Exemple :

Soit x le D.O._(Mn)

- dans MnO_4^- , on a : $x + 4 \cdot (-2) = -1$ donc $x=7$ donc D.O._(Mn)=VII

- dans MnO_2 , on a : $x + 2 \cdot (-2) = 0$ donc $x = 4$ donc D.O._(Mn)=IV

2 – Potentiel redox, Equation de Nernst

Pour une réaction électrochimique on écrit :



Si E est la force électromotrice de la pile représentant le système, la variation d'enthalpie ΔG s'écrit :

$$\Delta G = -n F E = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(\text{Red}_1)(\text{Ox}_2)}{(\text{Ox}_1)(\text{Red}_2)}$$

avec $\Delta G^0 = -n F E^0$, E^0 est la f.e.m standard

(Ox_i) et (Red_i) les activités des espèces en solution obtient alors

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox}_1)(\text{Red}_2)}{(\text{Red}_1)(\text{Ox}_2)}$$



Pour une demi réaction : $\text{Ox}_1 + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$

$$E_1 = E^0_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox}_1)}{(\text{Red}_1)} \quad \text{Equation de Nernst}$$

E^0_1 est le potentiel standard du couple (Ox_1)/(Red_1). Il est défini pour :

(Ox) = (Red), pH = 1, P = 1 atm et T = 298 °K

On définit alors une échelle qui classe les potentiels standards des différents couples redox.

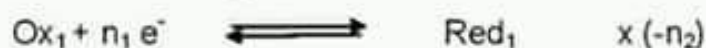
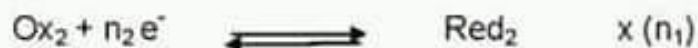
Couple rédox	demi-équation électronique		E° (V)		
$MnO_{4(aq)}^- / Mn^{2+}_{(aq)}$	$MnO_{4(aq)}^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$	 Pouvoir oxydant croissant	1,51	 Pouvoir réducteur croissant	
$Au^{3+} / Au_{(s)}$	$Au^{3+} + 3e^- = Au_{(s)}$		1,42		
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$		1,36		
$O_{2(g)} / H_2O$	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$		1,23		
$NO_{3(aq)}^- / NO_{(g)}$	$NO_{3(aq)}^- + 4H^+ + 3e^- = NO_{(g)} + 2H_2O$		0,96		
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$		0,80		
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$		0,77		
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$		0,34		
Électrode de référence secondaire : électrode au calomel saturée			0,24		
$H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$	$2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$		0,00		
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	- 0,13			
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	- 0,14			
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	- 0,44			
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	- 0,74			
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	- 0,76			
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	- 1,66			
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	- 2,38			

3 – Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort (règle du γ).

Soit les couples : Ox_1/Red_1 ; E_1 et Ox_2/Red_2 ; E_2

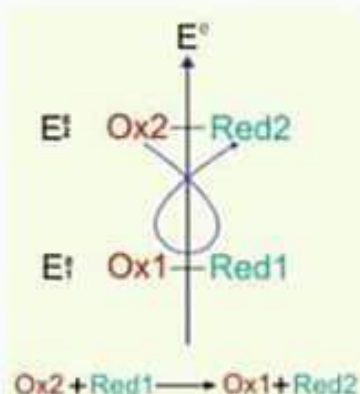
Si $E_2 > E_1$



Réaction globale :



On applique ainsi la règle γ sur l'échelle des potentiels standards :



En toute rigueur, la prévision du sens d'une réaction d'oxydo-réduction doit se faire sur la comparaison des E et non des E° . Cependant, comme le terme $\ln ([Ox]/[Red])$ présent dans la formule de Nernst est généralement faible, les E° donnent une bonne indication de prévision.

II. DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES

1- DEFINITION

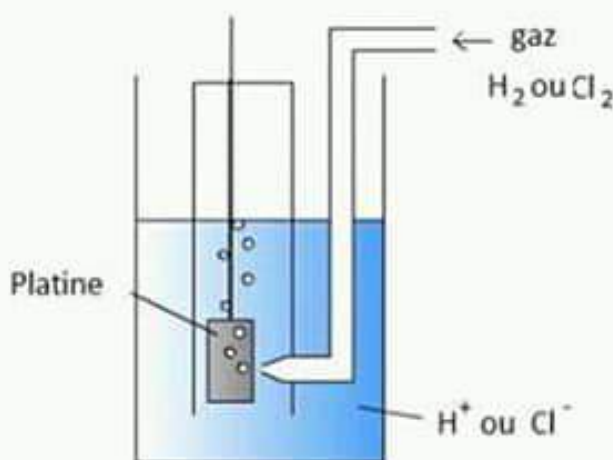
Une **électrode** est un conducteur électronique, ou ionique (ex. verre) relié à une demi-pile ou faisant partie d'une demi-pile, siège d'une réaction de réduction ou d'oxydation.

Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) et dans les électrolyses où le système est récepteur de courant.

2. LES DIFFERENTES FAMILLES D'ELECTRODES

2.1 Les électrodes à gaz :

Une électrode à gaz est constituée d'un métal inerte (en général le platine) en présence d'un gaz et l'ion correspondant.



On fait buller un gaz sur le métal qui est plongé dans une solution d'ions du même élément formant ce gaz.

Exemples :

- Electrode à hydrogène : $H^+/H_2/Pt$



Par convention, le potentiel standard de ce couple est fixé à 0V :

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

L'électrode normale à hydrogène (ENH) est définie pour $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ et pH nul, soit $E_{ENH} = 0 V$. Cette électrode est utilisée comme référence dans la mesure des potentiels électrochimiques.

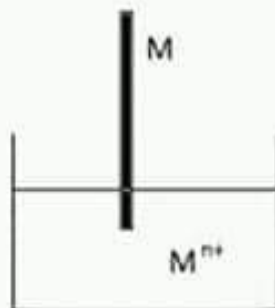
- Electrode à chlore : $Cl_2/Cl^-/Pt$



$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

2.2 Les électrodes de 1^{ère} espèce :

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



Exemples :

- Réaction simple : $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log [Ag^+]$$

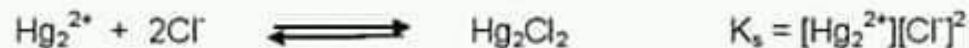
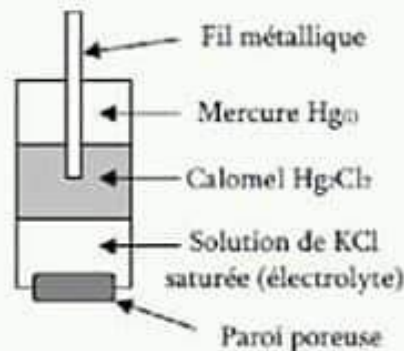
Le potentiel est directement proportionnel à la concentration en Cl^- .

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} - 0,06 \text{ Log } [\text{Cl}^-]$$

- L'électrode au calomel saturée (ECS) :



ECS : Electrode au Calomel Saturé



$$E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,03 \text{ Log } K_s - 0,06 \text{ Log } [\text{Cl}^-]$$

E dépend essentiellement de la concentration en Cl^- .

On utilise généralement une solution saturée en KCl ($[\text{Cl}^-]=3,5\text{M}$)

D'où $E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V/ENH}$.

2.4. Les électrode de 3^{ème} espèce

L'électrode est constituée d'un métal inattaquable (Platine ou Or) plongeant dans une solution contenant la forme oxydée et la forme réduite du couple rédox. L'électrode joue uniquement le rôle de support d'électrons.

Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Platine

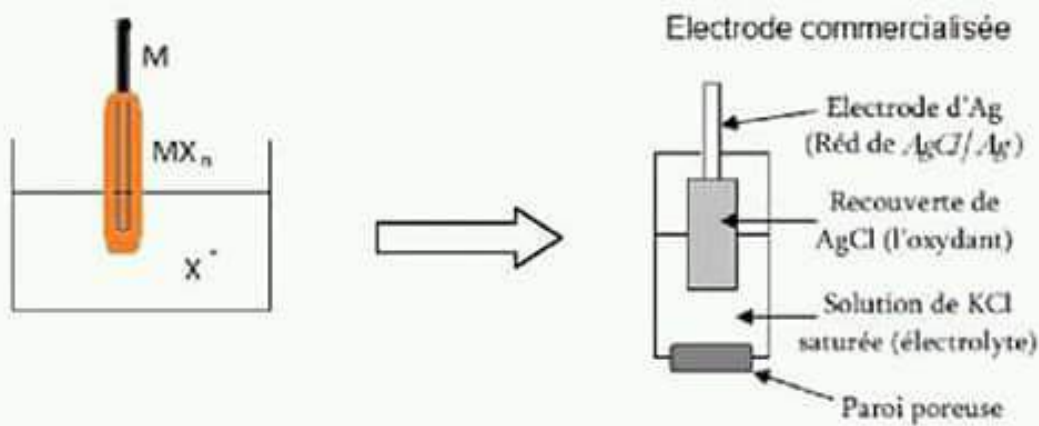


- Réaction complexe : $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2 \text{CN}^-$

$$E = E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}}^\circ + 0,06 \text{ Log} \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

2.3. Les électrodes de 2^{ème} espèce :

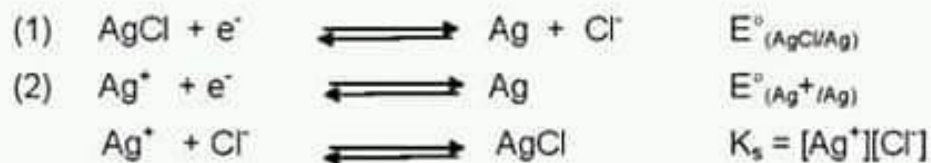
Ces électrodes sont composées d'un **métal entouré d'un de ses sels** peu ou pas soluble, le tout plongeant dans une **solution** contenant l'**halogénure** de ce sel.



Ce type d'électrode est utilisé comme référence pour la mesure des potentiels.

Exemple :

- L'électrode d'argent : $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-$



Du point de vue électrochimique les deux équilibres redox (1) et (2) sont équivalents car ils mettent tout deux en jeu l'espèce « argent » à l'état d'oxydation +I ou 0. Ainsi :

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}$$

$$\text{D'où : } E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^\circ = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^\circ + 0,06 \text{ Log } K_s$$

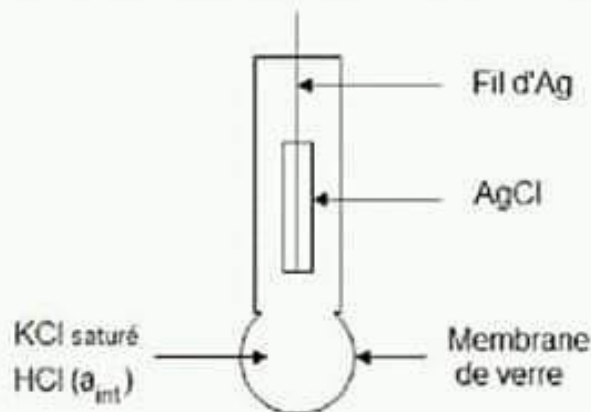
2.5. Les électrodes à membrane spécifique

Il s'agit d'une membrane sélective perméable à un seul type d'ion. Il s'établit entre les deux faces de la membrane une différence de potentiel qui est reliée à l'activité de l'ion considéré par la loi de Nernst.

L'exemple le plus connu est l'électrode de verre utilisée pour la mesure du pH.

Cette électrode est schématisée comme suit : $Ag / AgCl / Cl^- / H_3O^+$

Électrode de verre			Solution
Ag	AgCl saturé, $[Cl^-] = 1\text{ M}$, $[H_3O^+] = a_{int}$	Membrane de verre	$[H_3O^+] = a_{ext}$



Lorsque l'électrode plonge dans une solution, il s'établit une différence de potentiel E_m entre la paroi externe et la paroi interne de la membrane.

$$E_m = E_{ext} - E_{int} = 0,06 \log (a_{ext} / a_{int}) \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Comme l'activité en ions oxonium est constante dans la membrane, le potentiel de membrane peut s'exprimer par :

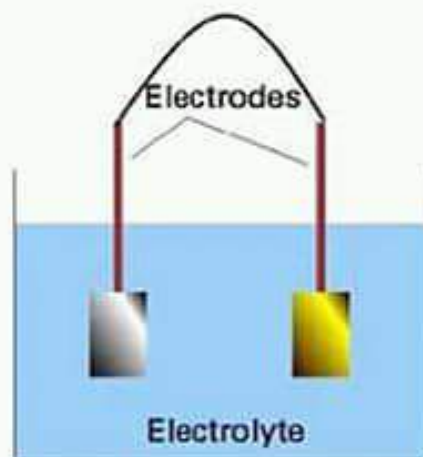
$$E_m = E_{constant} + 0,06 \log a_{ext} = E_{constant} - 0,06 \text{ pH}$$

Par conséquent, le potentiel de l'électrode de verre est proportionnel au pH.

III. CELLULES ELECTROCHIMIQUES

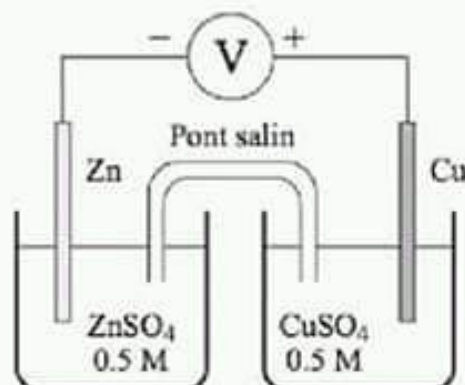
C'est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions.

Une cellule électrochimique est composée de 2 électrodes (conducteurs métalliques) en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) et d'un circuit externe. Une électrode et son électrolyte constituent un **compartiment électrode**.



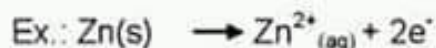
CELLULE A DEUX COMPARTIMENTS

Elle est formée de deux compartiments anodique et cathodique séparées par un pont salin (agar 3% + solution de $KCl_{(aq)}$ saturée) qui assure la conductivité ionique en permettant le passage du courant véhiculé par les ions.



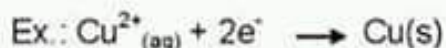
Compartiment anodique:

- L'électrode est l'anode
- La demi-réaction est l'oxydation



Compartiment cathodique:

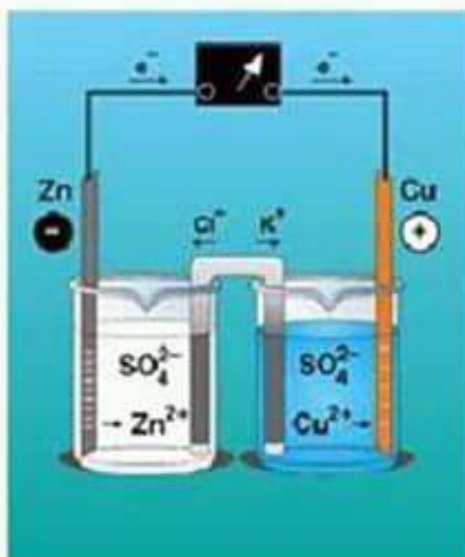
- L'électrode est la cathode
- La demi-réaction est la réduction



On peut trouver deux types de cellules :

1- Cellule galvanique (pile):

Elle produit de l'électricité à partir de réactions qui se produisent **spontanément** lorsque les électrodes sont connectées électriquement.



Dans ce cas la réaction se déroule entre le réducteur le plus fort et l'oxydant le plus fort vers l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus faible. Il s'agit d'ailleurs également du sens dans lequel l'énergie libre de Gibbs diminue.



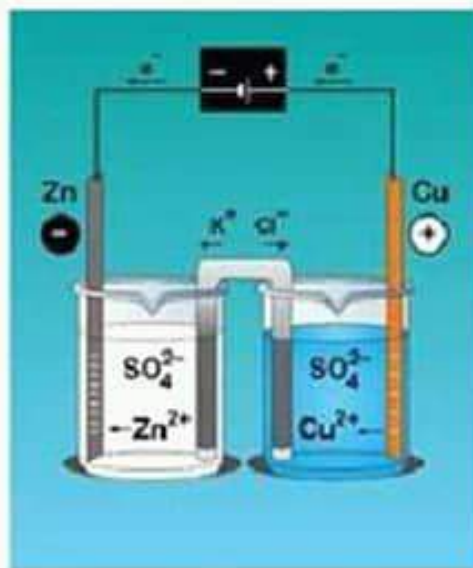
Anode : L'électrode Zn (compartiment d'oxydation), pôle -.

Cathode : L'électrode de Cu (compartiment de réduction), pôle +.

Cette réaction se poursuit jusqu'à épuisement de la pile et obtenir ainsi un équilibre entre les différents constituants.

2- Cellule électrolytique (électrolyseur):

Une source de courant externe (générateur) est requise pour effectuer des réactions **forcées** de transfert d'électrons.



Dans ce cas le générateur impose la réaction inverse en envoyant des électrons à l'électrode de Zn et en les pompant du côté de l'électrode de Cu.



Anode : L'électrode Cu (compartiment d'oxydation), pôle +.

Cathode : L'électrode de Zn (compartiment de réduction), pôle -.

Cette réaction se poursuit tant qu'elle alimentée par un générateur de courant ou à défaut de l'un des réactifs.

Remarque :

Dans ce type de montage, il se crée **un potentiel de jonction** E_j dû à la jonction électrolytique. Ce potentiel résulte de la différence de mobilité ionique des constituants du pont salin.

Exemple :



La différence de potentielle ΔE est : $\Delta E = E_2 - E_1 + E_j$

E_j est alors minimisé par le choix des constituants du sel ayant des mobilités ioniques voisines (KCl, NaNO_3 ..).

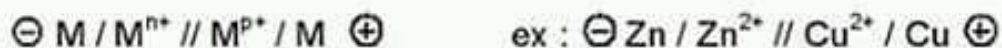
On aura alors :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

3- Représentation formelle d'une pile

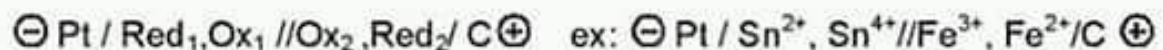
3. 1- Cas de couples de la forme M^{n+}/M (M métal servant d'électrode).

La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne \ominus à gauche, la borne \oplus à droite et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin (ou la paroi poreuse) est représenté par une double barre //.



3. 2- Cas de couples sans métal :

L'électrode est alors constituée d'un conducteur inerte (le platine Pt ou le carbone).



Remarque:

On précisera, si nécessaire, l'état physique et l'activité des différents constituants de la pile.

4 – Caractéristiques électriques d'une pile

4. 1- Force électromotrice (fem) d'une pile

La f.e.m. d'une pile E correspond à sa tension à vide entre ses deux bornes anodique et cathodique. Elle est donnée par la relation :

$$E = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}}$$

Lorsqu'une pile fournit du courant la tension à ses bornes est inférieure à sa f.e.m.

4. 2- Capacité d'une pile

La quantité d'électricité maximale (ou capacité Q) fournie au cours du fonctionnement d'une pile est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés.

- ✓ On cherche le réactif limitant de la pile
- ✓ On cherche la relation : $\frac{n_e}{v_e} = \frac{n_{\text{limitant}}}{v_{\text{limitant}}}$
- ✓ On obtient la capacité : $Q = n_e \times F$

Q : quantité d'électricité en Coulomb C ou Ah avec $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$

n_e : nombre de mole d'électrons échangés

La capacité d'une pile peut être obtenue également par :

$$Q = I \times \Delta t$$

I : intensité constante en ampère A

Δt : durée de fonctionnement en secondes s

Remarque :

La durée d'une pile peut être obtenue lors de sa décharge par mesure du courant débité par la pile.

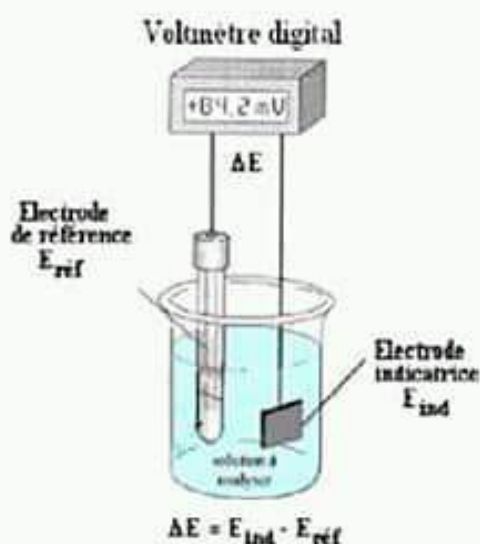


Courbe de décharge de la pile à courant constant

III. APPLICATION DE LA LOI DE NERNST (POTENTIOMETRIE A COURANT NUL)

La potentiométrie à courant nul est une technique d'analyse aux applications très diverses. Elle permet de mesurer le potentiel d'une électrode sensible à un composé ou un ion de la solution étudiée, par rapport à une électrode de référence.

1- MONTAGE EXPERIMENTAL



1.1- Voltmètre

La mesure du potentiel s'effectue avec un voltmètre spécial à haute impédance ($Z > 10^{13} \Omega$) qui permet de limiter au maximum l'intensité du courant passant dans le circuit.

1.2- Les électrodes indicatrices

Une électrode indicatrice idéale répond rapidement et réversiblement aux variations de concentration de l'espèce à analyser: elle prend instantanément les conditions d'équilibre thermodynamique.

1.3- Les électrodes de référence

Le potentiel d'une électrode de référence idéale doit être:

- constant ($\pm 0,1$ mV) et invariant dans le temps,
- connu avec exactitude et précision,
- absolument indépendant de la composition de la solution à analyser,
- fixé par un couple redox réversible et obéissant à l'équation de Nernst,
- faiblement dépendant de la température.

2 – Détermination du potentiel redox au cours d'une réaction

2.1- Cas d'une électrode inattaquable

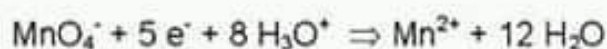
La solution à étudier est constituée par les formes oxydée et réduites d'un même couple oxydo-réducteur dans lequel est plongé une électrode inattaquable qui servira de support d'électrons :

Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Platine

$$\text{On aura alors : } E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

Titrage des ions Fe^{2+} par des ions MnO_4^-

Solution oxydante : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E^0_1 = 1.51$ V)



Solution réductrice : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0_2 = 0.77$ V)



Equation bilan :



L'équivalence est atteinte lorsque le nombre d'électrons captés par l'oxydant est égale au nombre d'électrons susceptibles d'être cédés par le réducteur,

$$N_2 V_2 = N_1 V_1 \quad \text{c.à.d.} \quad C_2 V_2 = 5 C_1 V_{eq}$$

Le volume équivalent s'écrit alors $V_{eq} = \frac{C_2 V_2}{5 C_1}$

Avant l'équivalence :

Le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} (la concentration en MnO_4^- est infinitésimale et impossible à exprimer).

Bilan de matière :

	MnO_4^-	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
$t_{initial}$	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$		
$t_{équilibre}$	ε	$C_2 V_2 - 5 C_1 V_1$	$C_1 V_1$	$5 C_1 V_1$
concentration	ε	$\frac{C_2 V_2 - 5 C_1 V_1}{V_1 + V_2}$	$\frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$	$\frac{5 C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

Le potentiel s'écrit :

$$E = E_2 = E_2^0 + 0.06 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = E_2^0 + 0.06 \log \frac{5 C_1 V_1}{C_2 V_2 - 5 C_1 V_1}$$

A la demi équivalence : $V_1 = \frac{V_{eq}}{2}$, on aura $E = E_2^0$

A l'équivalence :

D'après le bilan de matière : $[Fe^{3+}] = \frac{5 C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

On aura $E = E_2 = E_1$

$$E = E_2^0 + 0.06 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = E_1^0 + \frac{0.06}{5} \log \left[\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}} \right]$$

$$E_{eq} = \frac{5 E_1^0 + E_2^0}{6}$$

Après l'équivalence

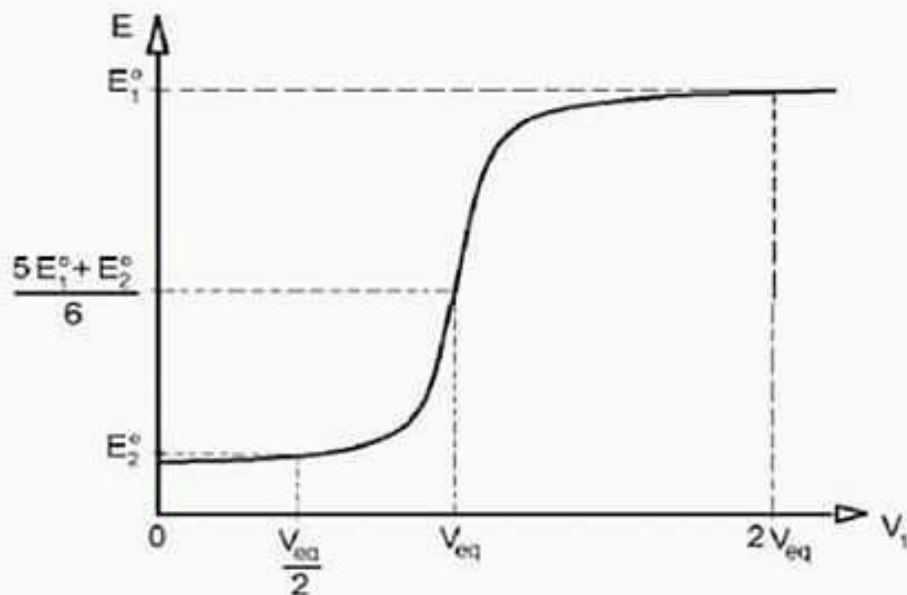
Les concentrations des différentes espèces sont:

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{C_1 (V_1 - V_{\text{eq}})}{V_2 + V_1}; [\text{Mn}^{2+}] = \frac{C_1 V_{\text{eq}}}{V_2 + V_1}; [\text{Fe}^{3+}] = \frac{5 C_1 V_{\text{eq}}}{V_2 + V_1}$$

et le potentiel mesuré :

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_1^0 + \frac{0.06}{5} \text{Log} \frac{V_1 - V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}$$

Pour $V_1 = 2 V_{\text{eq}}$, on aura $E = E_1^0$



2.2 - Cas d'une électrode attaquable

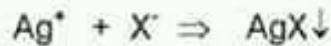
C'est une électrode métallique qui participe dans la réaction électrochimique. Par exemple un métal M en présence d'ions M^{n+} .



Le potentiel donné par l'équation de Nernst : $E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln (M^{n+})$

Dosages argentométriques

Ils sont utilisés pour le dosage des ions halogénure X^- donnant lieu à un précipité d'halogénure d'argent AgX .



Dans ce cas l'équivalence est obtenue quand le nombre de Ag^+ versé est égale au nombre de X^- contenu dans la solution à doser.

$$c.a.d. C_2 V_2 = C_1 V_{eq}$$

C_2, V_2 : concentration et volume de X^- à doser.

C_1, V_1 : concentration et volume de Ag^+ versé.

Avant l'équivalence:

Les halogénures d'argent sont très peu solubles, le précipité est formé dès l'ajout des premières gouttes de Ag^+ . Le potentiel mesuré E peut être exprimé en fonction des ions X^- contenus dans la solution.



$$\text{Et } K_s = (Ag^+)(X^-) \text{ et donc } (Ag^+) = \frac{K_s}{(X^-)}$$

$$E = E_1 = E^\circ_1 + 0.06 \text{ Log } (Ag^+) = E^\circ_1 + 0.06 \text{ Log } \frac{K_s}{(X^-)}$$

$$\text{Soit } E = E^\circ_1 - 0.06 \text{ p}K_s - 0.06 \text{ Log } (X^-)$$

$$E = E^\circ_1 - 0.06 \text{ p}K_s - 0.06 \text{ Log } \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

A l'équivalence :

$$\text{On a } (Ag^+) = (X^-)$$

$$\text{Or } K_s = (Ag^+)(X^-) \Rightarrow (Ag^+) = \sqrt{K_s}$$

$$E = E^\circ_1 + 0.06 \text{ Log } \sqrt{K_s} = E^\circ_1 - 0.03 \text{ p}K_s$$

Après l'équivalence :

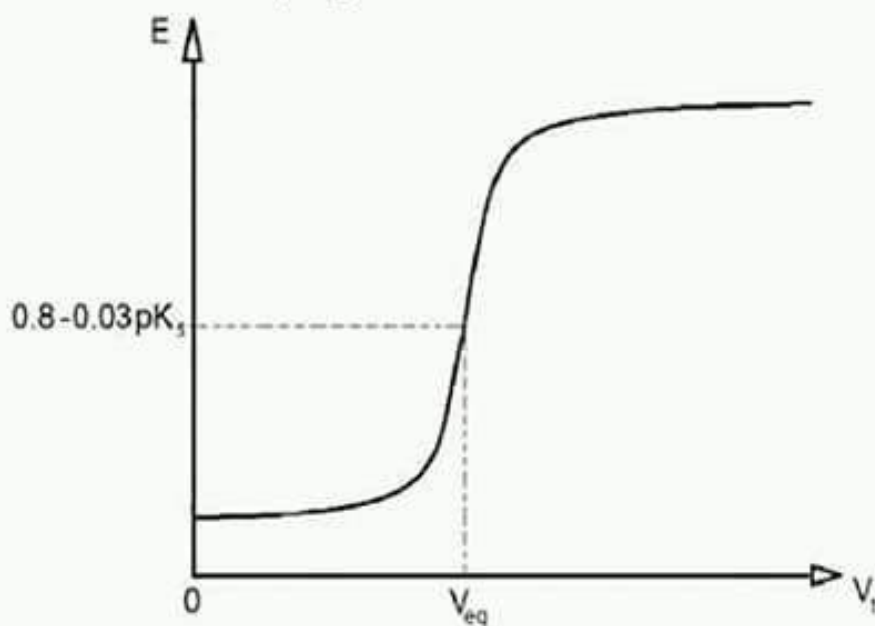
On aura un excès des ions Ag^+ :

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{restant}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} - n(\text{X}^-)_{\text{initial}}$$

$$(\text{Ag}^+)_{\text{restant}} = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Le potentiel mesuré E est donné par :

$$E = E^\circ_1 + 0.06 \text{ Log } \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$



2.3- Mesure potentiométrique du pH

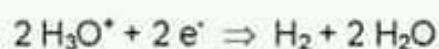
Le pH est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\text{Log} (\text{H}_3\text{O}^+)$$

En confondant activité et concentration, l'expression du pH s'écrit :

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Dans la mesure du pH le couple considéré est :



L'électrode utilisée est l'électrode de verre.

Le potentiel correspondant est :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [H_3O^{+}]$$

E° : potentiel standard de la réaction ($E^{\circ} = 0 \text{ V}$).

$$\text{On a alors } E = 2.3 \frac{RT}{F} \text{Log} [H_3O^{+}] = -2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

A 25°C on a $E = -0.06 \text{ pH}$

Remarque :

L'utilisation d'un potentiomètre pour la mesure directe du pH doit être précédée d'un étalonnage par des solutions tampons.

INFLUENCE DES REACTIONS CHIMIQUES SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Le potentiel d'une réaction d'oxydo - réduction dépend aussi bien de la température, de l'activité des différents constituants que des réactions d'acidité, de complexation ou de précipitation.

I- REPRESENTATIONS GRAPHIQUES DES REACTIONS REDOX :

Les réactions d'oxydo-réduction peuvent être représentées par des diagrammes en fonction du degré d'oxydation des différents constituants :

I – 1. Diagramme de Latimer

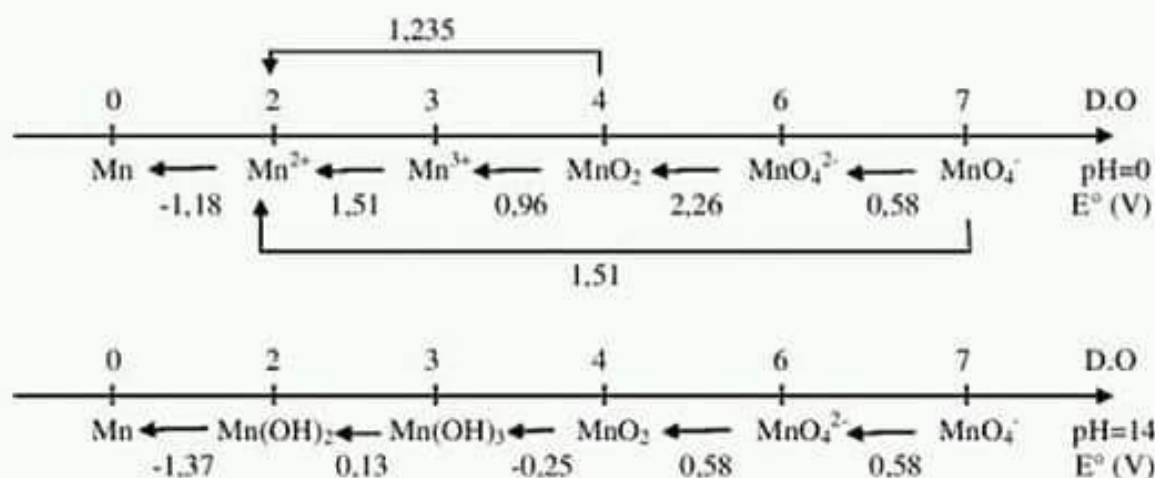
On porte sur un axe horizontal de gauche à droite toutes les espèces par degré d'oxydation croissant en indiquant les potentiels standard des couples rédox mis en jeu pour un pH donné.

Exemple d'application : Le Manganèse

Le Manganèse peut exister sous différents degrés d'oxydation (D.O)

Forme	Mn	Mn ²⁺	Mn ³⁺	MnO ₂	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
D.O	0	2	3	4	6	7

On trace le diagramme de Latimer à pH =0 et à pH = 14.



On peut calculer le potentiel d'un couple à partir des valeurs déjà connues en utilisant la relation :

$$E_j^0 = \frac{\sum n_i E_i^0}{n_j}$$

n_i représente le nombre d'électrons échangés.

Exemple : Calcul de $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ en milieu acide :

$$E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = (1 \times 0,96 + 1 \times 1,51)/2 = 1,235 \text{ V}$$

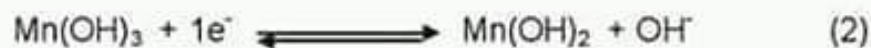
➤ Cas de dismutation :

Une espèce a thermodynamiquement tendance à se dismuter en ses deux espèces voisines si le potentiel à sa droite est inférieur à celui de sa gauche dans le diagramme de Latimer.

Exemple : à pH=14 l'espèce $\text{Mn}(\text{OH})_3$ n'est pas stable.



En effet cette réaction est fonction des réactions (2) et (3)



$$\Delta G^0_{(1)} = \Delta G^0_{(2)} - \Delta G^0_{(3)} = -F(E^0_{\text{(gauche)}} - E^0_{\text{(droite)}}) = F(E^0_{\text{(droite)}} - E^0_{\text{(gauche)}})$$

$$\Delta G^0_{(1)} < 0 \text{ la réaction (1) est spontanée si } E^0_{\text{(droite)}} < E^0_{\text{(gauche)}}$$

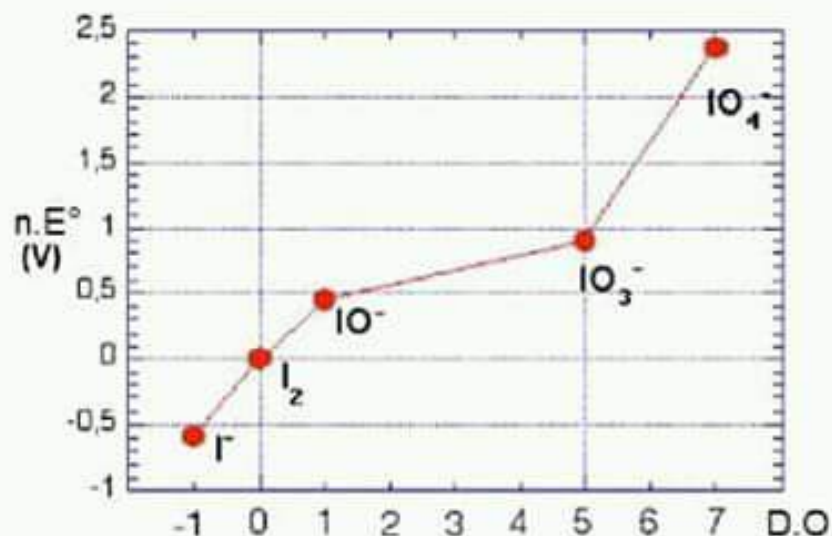
I -2. Diagramme de Frost

Le diagramme de Frost permet de comparer rapidement les propriétés chimiques des éléments chimiques dans leurs divers degrés d'oxydation à un pH donné.

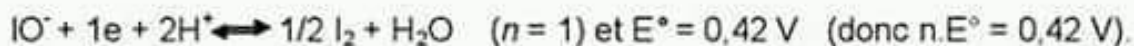
Ce diagramme consiste à placer en abscisse le **D.O. n** et en ordonnée le produit **(n.E°)**, où **E°** est le potentiel redox standard du couple constitué de l'espèce considérée et de l'élément au D.O 0.

Exemple d'application : L'iode

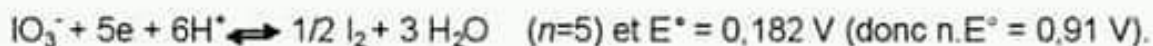
On donne le diagramme de Frost pour l'iode en milieu acide.



L'espèce IO⁻, par exemple, est représentée par un point en (+1, 0,42V). Cela signifie que la 1/2 réaction redox:

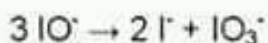


L'espèce IO₃⁻ est représentée par un point en (+5, 0,91V) puisque la 1/2 réaction redox:



➤ On peut facilement évaluer le **E°** d'une réaction redox reliant deux espèces quelconques. Il est simplement égal à **la pente** de la droite reliant ces deux espèces sur le diagramme.

➤ Cette propriété permet de prédire facilement les dismutations possibles. Ainsi on note la dismutation de l'hypoiodite selon :



est favorable, puisque la pente de la droite IO⁻/I⁻ est supérieure à celle de la droite IO₃⁻/IO⁻ (elles se croisent avec une **concavité vers le bas**).

II – EFFET DE L'ACIDITE SUR LA REACTION REDOX

Soit le couple redox Ox/Red faisant intervenir les ions H^+ :



Pour des activités constantes en Ox et Red, le potentiel peut s'écrire à 25°C :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} a_{H^+}^{-m} \right) = cte - 0,06 \frac{m}{n} pH$$

Les diagrammes potentiel-pH permettent d'appréhender les différentes formes d'un élément chimique en fonction des valeurs du potentiel redox E et du pH de la solution.

Ce diagramme comporte différents domaines délimités par des droites

II – 1. Propriétés des diagrammes E–pH

1) Limites verticales

Elles correspondent à la limite entre deux éléments de même degré d'oxydation :



(le degré d'oxydation de Cr est VI dans les deux cas)

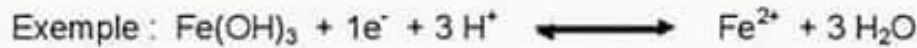
2) Limites horizontales

Elles correspondent à la limite entre les espèces d'un couple rédox, de DO différents, indépendant du pH. L'espèce de DO élevé est placée en dessus de cette limite.



3) Limites obliques

Elles correspondent à la limite entre les espèces d'un couple rédox, de DO différents, dépendant du pH. La pente de la droite dépend du nombre de H^+ participant dans la réaction électrochimique.



Exemple 1 : Le diagramme potentiel-pH de l'eau.

- **H intervient comme réducteur** dans le couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2$, de demi-équation :



Sur la frontière (a), $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, $E_1 = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} + 0,06 \text{ Log } [\text{H}^+] = -0,06 \text{ pH}$

- **O intervient comme oxydant** dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, de demi-équation :



Sur la frontière (b), $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $E_2 = E^\circ_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} + \frac{0,06}{4} \text{ Log } [\text{H}^+]^4 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

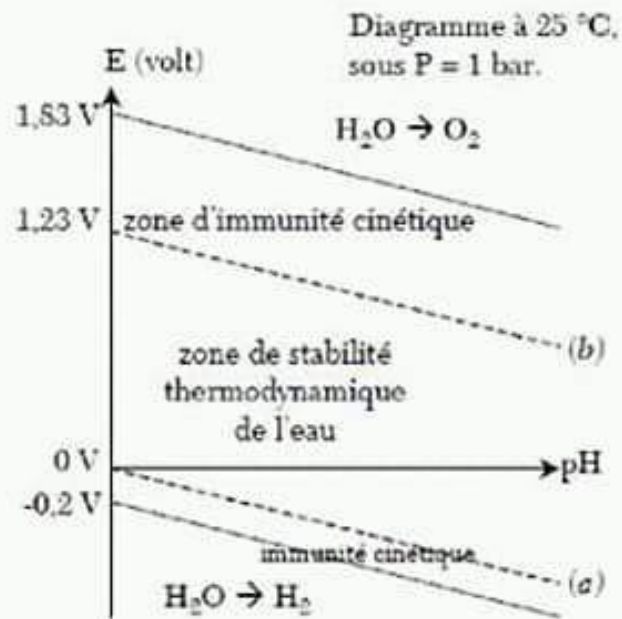
Dans le diagramme potentiel-pH de l'eau on distingue trois zones.

1- zone de prédominance de l'eau, d'une largeur de 1,23 V, domaine compris entre les droites a et b. C'est la zone de stabilité thermodynamique de l'eau.

2- Au-dessus, zone de prédominance de O_2 .

3- Au-dessous, zone de prédominance de H_2

Remarque: En réalité, la zone de stabilité couvre une bande plus large, d'environ 2 V, à cause des blocages cinétiques rendant les réactions de décomposition de l'eau très lentes.

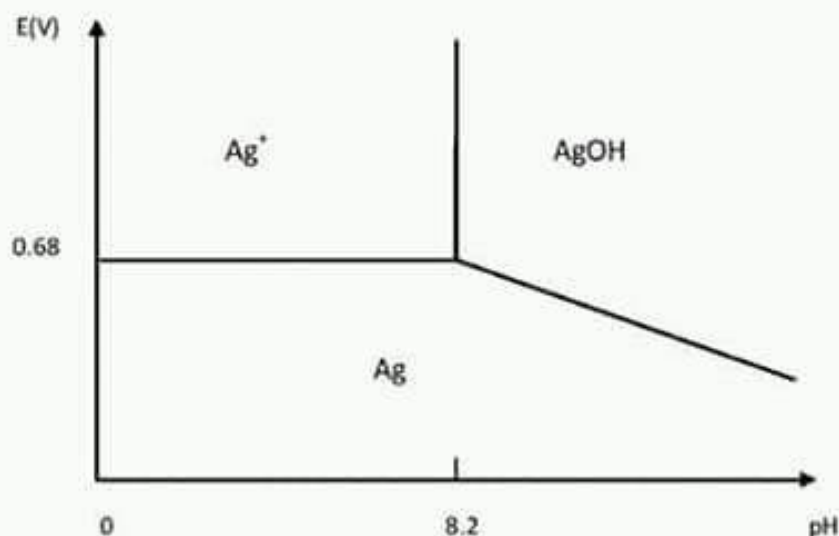


Le diagramme potentiel pH de l'eau.

Exemple 2: Considérons le couple Ag^+/Ag et examinons l'effet du pH sur le potentiel rédox E.

- En milieu acide : $\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$
 $E = E^\circ + 0.06 \log [\text{Ag}^+]$ ($E^\circ = 0.8 \text{ V}$)
- En milieu basique : $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AgOH}$ $\text{pK}_s = 7.8$
 L'équilibre rédox : $\text{AgOH} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{OH}^-$
 $E = E^\circ + 0.06 (\text{pK}_e - \text{pK}_s) - 0.06 \text{ pH}$

Le tracé du diagramme $E = f(\text{pH})$ permet d'illustrer les domaines de prédominance des différentes espèces et les équilibres chimiques et électrochimiques correspondants.

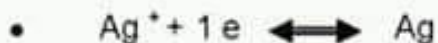


Tracé du diagramme E - pH de Ag

$$[Ag^+]_0 = 10^{-2} \text{ M}$$

III – EFFET DE LA COMPLEXATION SUR LA REACTION REDOX

Soit le système Redox Ag^+/Ag en milieu ammoniacal NH_3 .



$$E = E^\circ + 0.06 \text{ Log } [Ag^+] \quad (E^\circ = 0.8 \text{ V})$$



$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-7.2}$$

Soit C la concentration initiale en Ag^+ . L'ajout de NH_3 réduit la concentration libre en Ag^+ et par conséquent le potentiel E diminue.

$$C = [Ag^+] \left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right)$$

$$\text{On a alors : } E = E^\circ + 0.06 \text{ Log } C - 0.06 \text{ Log } \left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right)$$

Pour $C = 10^{-2} \text{ M}$, on trace la courbe $E = f(\text{pNH}_3)$ qui présentera la prédominance des espèces chimiques de l'argent en milieu ammoniacal. On distinguera deux domaines selon la valeur de $[\text{NH}_3]$.

a - $\frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} \ll 1 \longrightarrow \text{pNH}_3 > \frac{1}{2} \text{p}K_d$, il s'agit du couple Ag^+/Ag

$$E = E^\circ + 0.06 \log C = 0.68 \text{ V}$$

b - $\frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} \gg 1 \longrightarrow \text{pNH}_3 < \frac{1}{2} \text{p}K_d$, il s'agit du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$

$$E = E^\circ + 0.06 \log C - 0.06 \log \left(\frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} \right) = 0.248 + 0.12 \text{pNH}_3$$

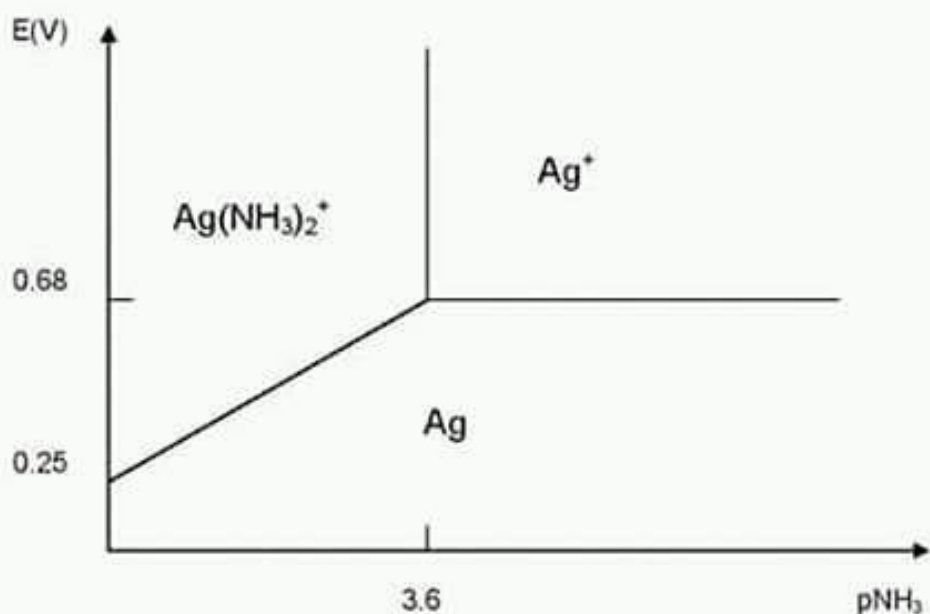


Diagramme E - pNH_3 de Ag en milieu NH_3

IV – EFFET DE LA PRECIPITATION SUR LA REACTION REDOX

Soit le système Redox Ag^+/Ag en milieu acide HCl .



$$E = E^\circ + 0.06 \log [\text{Ag}^+] \quad (E^\circ = 0.8 \text{ V})$$



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

La précipitation des ions Ag^+ réduit le potentiel d'argent E.

$$E = E^\circ - 0.06 \text{ p}K_s - 0.06 \text{ Log } [\text{Cl}^-]$$

La réaction rédox globale s'écrit :



Son potentiel normal $E^{\circ'} = E^\circ - 0.06 \text{ p}K_s = 0.2 \text{ V}$

Remarque :

Le potentiel standard apparent est le nouveau potentiel d'un couple redox, recalculé dans des conditions où un paramètre comme le pH, la force ionique ou un équilibre comme une précipitation ou une complexation intervient dans l'équilibre du couple. Le potentiel standard étant noté E° , il est courant de noter le potentiel standard apparent $E^{\circ'}$.

Influence du pH

Exemple du permanganate : $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

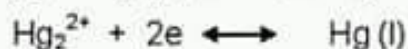
On montre aisément que le potentiel standard apparent $E^{\circ'}$ dépend du pH :

$$E^{\circ'} = E^\circ - \frac{8}{5} \cdot 0,06 \text{ pH}$$

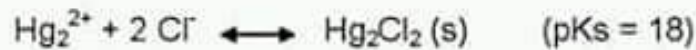
Influence de la précipitation

Exemple du calomel : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s})$.

Le couple redox est ici : $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg} (\text{l})$ ($E^\circ = 0,79 \text{ V}$)



Il existe l'équilibre de précipitation :



Comme :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$K_s = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

Donc :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Le potentiel standard apparent est donc :

$$E'^\circ = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log K_s$$

On calcule : $E'^\circ = 0,25 \text{ V}$

Influence de la force ionique

Exemple : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$



$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = E^\circ + 0,06 \log \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Le potentiel standard apparent est donc

$$E'^\circ = E^\circ + 0,06 \log \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Application : Construction du diagramme de Pourbaix du Chlore

Nous considérerons ici seulement les degrés d'oxydation -I, 0 et +I

On considère les données suivantes :

$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$

HClO/ClO^- : $\text{pK}_a = 7,5$ et $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

On classe les différentes espèces : HClO , ClO^- , Cl_2 et Cl^-

• **Frontière HClO/ClO⁻**



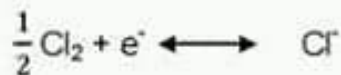
Le chlore ne change pas de degré d'oxydation (+I), seul le pH intervient.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

par convention on prend $[\text{ClO}^-] + [\text{HClO}] = C_0$ et $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}] = \frac{C_0}{2}$

Donc $\text{pH} = \text{pK}_a = 7,5$

• **Frontière Cl₂/Cl⁻**



Seul le degré d'oxydation du chlore change (0 → -I), le pH n'intervient pas.

$$E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl})} = E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl})} + 0,06 \text{ Log} \frac{\sqrt{P_{\text{Cl}_2}}}{[\text{Cl}^-]}$$

L'activité du gaz Cl₂ est égale à sa pression et par convention on considère

$P(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$.

De plus $[\text{Cl}^-] = C_0$. Donc :

$$E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl})} = E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl})} - 0,06 \text{ Log} C_0 = 1,42 \text{ V}$$

• **Frontière HClO/Cl₂**



Cette frontière fait intervenir à la fois un changement de pH et de degré d'oxydation.

$$E_{(\text{HClO}/\text{Cl}_2)} = E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}_2)} + 0,03 \text{ Log} \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

Avec $E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}_2)} = 1,63 \text{ V}$, $P(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$ et $[\text{HClO}] = C_0$

$$E_{(\text{HClO}/\text{Cl}_2)} = 1,57 - 0,06 \text{ pH}$$

• **Frontière HClO/Cl⁻**



Cette frontière fait intervenir à la fois un changement de pH et de degré d'oxydation.

$$E_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} + 0,03 \text{ Log } \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$$

avec par convention $[\text{Cl}^-] + [\text{HClO}] = C_0$ et $[\text{Cl}^-] = [\text{HClO}]$

donc $[\text{Cl}^-] = [\text{HClO}] = C_0/2$

$$E_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} - 0,03 \text{ pH}$$

Il reste à déterminer $E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)}$.

On connaît un point de la droite $E_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} - 0,03 \text{ pH}$.

C'est le point A(2,5 ; 1,42) donc $1,42 = E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} - 0,03 \times 2,5$

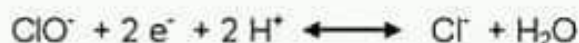
$$E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = 1,495 \text{ V}$$

Donc l'équation de la droite est : $E_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} = 1,495 - 0,03 \text{ pH}$

• Frontière ClO^-/Cl^-

Cette frontière fait intervenir à la fois un changement de pH et de degré d'oxydation.

La réaction est :



$$E_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} + 0,03 \text{ Log } \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]}$$

avec par convention $[\text{Cl}^-] + [\text{ClO}^-] = C_0$ et $[\text{Cl}^-] = [\text{ClO}^-] = C_0/2$

$$E_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} - 0,06 \text{ pH}$$

Il reste à déterminer $E^\circ_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)}$

On connaît un point de la droite $E_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} - 0,06 \text{ pH}$

C'est le point B(7,5 ; 1,27) , donc $E^\circ_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = 1,72 \text{ V}$

Donc la droite a pour équation $E_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = 1,72 - 0,06 \text{ pH}$

