Chapitre I : Étude des solutions électrolytiques

~~mobilité~~ Mobilité.

Def : μ est la vitesse limite dans un champ égal à l'unité.

$$\mu = \frac{V}{E} = \frac{Ze}{K} \cdot (m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$$

$F_{el} + F_f = m\gamma$:

$Ze \cdot E - KV = m\gamma$ avec $K = 6\pi\eta r$

Loi de Kohlrausch : $\Lambda_{\pm} = F \mu_{\pm}$

- E fort

$\Lambda = F(\mu_+ + \mu_-)$

- E faible

$\Lambda = \alpha F(\mu_+ + \mu_-)$

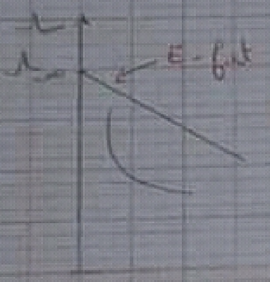
Def : solution électrolyte est une solution qui contient des ions libres qui on applique un courant électrique.

$R = \rho \cdot \left(\frac{l}{S}\right)$ $\quad \rho = \frac{1}{\chi}$ $\quad \chi = \frac{K}{R}$ $\quad K = \frac{l}{S}$

$\frac{1}{C} \to \frac{1}{\text{conductivité}}$ (G, SC)

$$\Lambda = \frac{1000\,\chi}{C} = \frac{1000\,\chi}{S}$$

$C_{eq} = Z\, C_{mol}$



$y = ax + b$

$\Lambda = k\sqrt{C} + \Lambda_\infty$

Λ_∞ :

$$\Lambda_\infty = \frac{\Lambda_1\sqrt{C_2} - \Lambda_2\sqrt{C_1}}{\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}}$$

Λ_∞

A fort : $\Lambda_\infty > 350$

B forte : $\Lambda_\infty > 200$

Def E fort : des corps totalement dissociés et pour lesquels la conductivité équivalente n'augmente que quand la dilution augmente ($C \to 0$) (A. fort, B. fort, sel). L. de DEBYE et HUCKEL : $\Lambda = \Lambda_\infty - k\sqrt{C}$

Def E faible : sont des corps qui ont des Λ beaucoup plus faibles à des fortes C, et Λ ($C \to 0$) (A. faible, B. faible)

Loi d'OSTWALD : $C' = \alpha C_0$ $\quad \Lambda = \alpha\Lambda_\infty = \sqrt{\alpha}\, k\sqrt{C_0}$

Acide faible : $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ avec $C' \ll C_0$

C_0

$C_0 - C' \quad C' \quad C'$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} = \frac{(C')^2}{C_0 - C'} = \frac{\alpha^2 C_0^2}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1-\alpha}$$

et $\Lambda = \Lambda_0 - K\sqrt{C} \simeq \Lambda_0 \Rightarrow \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$

$$\boxed{K_a = \left(\frac{\Lambda^2}{\Lambda_0^2 - \Lambda\Lambda_0}\right) C_0}$$

Si on a $[H^+]$ / (OH^-) dans la solution : R. acide / R. basique

Coef d'activité γ :

$$-\log \gamma = A (Z_i)^2 \sqrt{\mu}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C$$

$\nu = \nu_+ + \nu_-$ $\quad \nu_+ + \nu_- = A_a B_b$

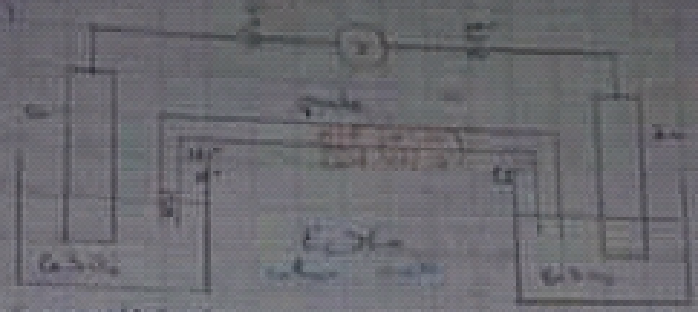
$$a_\pm = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$$

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+} \times \gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$$

Loi de migration $\boxed{t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda_\infty}}$

chapitre III : les piles électrochimiques

cathode (+)
pôle positif
oxydant



Anode (-)
pôle négatif
réd.

$Cu + SO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

réduction ... cathode

$Zn + SO_4 \rightleftharpoons Zn^{2+} + SO_4^{2-}$

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

oxydation ... anode

$\Delta E = E_c - E_a > 0$

$E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} > E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}$

$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$

dans le pôle de droite il y a une perte

représentation schématique d'une pile

$\ominus$ Ox / red // red / Ox $\oplus$

$Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu$

grandeurs thermodynamiques :

ΔG (sens de réaction) ΔH

exothermique < 0

endothermique > 0

ΔS

liaison désordre

- $\rightarrow$ $\Delta G < 0$
- $\leftarrow$ $\Delta G > 0$
- $\rightleftharpoons$ en équilibre

$\Delta H - T\Delta S < 0$

$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

pour que la réaction peut déclencher

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G = -nF\Delta E$

$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -nF$

$\log(K) = \frac{n\Delta E^{\circ}}{0{,}06}$

$K_s = 10^{\frac{n\Delta E^{\circ}}{0{,}06}}$

$\Delta E^{\circ} = 0{,}06 \log(K)$

$\log[H^+] = 10^{-pH}$

Types d'électrodes

1er type

Déf : Un métal plongé dans une solution qui contient les ions de ce métal

$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}]$

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

2ème type

$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$

Déf : Un métal recouvert par un sel solide peu soluble de ce métal, plongé dans une solution qui contient les anions

$E = E^0 - \frac{RT}{F} \log [Cl^-]$

$K_s = [Ag^+][Cl^-]$

$E = E^0 + 0{,}06 \log [H^+]$

$E = E^0 - 0{,}06\, pH$

3ème type

Déf : Un métal inerte plongé dans une solution contenant [illegible]

Électrode à gaz

Déf : Métal inerte (Pt) en contact à la fois avec un gaz et une solution dans laquelle est dissous ce gaz.

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = E^0 + \frac{RT}{F} \log [H^+] = -\frac{RT}{F}\, 2{,}3\, pH = -0{,}06\, pH$

Coef de T et de P.

ΔG [illegible] ΔG

$d\Delta G = \left(\partial \left(\frac{\Delta G}{\partial P}\right)_T dP + \partial \left(\frac{\Delta G}{\partial T}\right)_P \right) dT$

$d\Delta G = \Delta V\,dP - \Delta S\,dT$

$\Delta V = \left.\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)$ $\qquad \Delta S = \left.\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$

et $\Delta G = -nFE$

$-\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{+\Delta S}{nF}$ coef de T

$-\left.\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$ coef de P

- [illegible]

$\Delta S = nF \cdot C(T)$

$T\Delta S = nFT \cdot C(T) = Q_{rev}$

$-0{,}4\ mV/K \leq C(T) \leq 0{,}4\ mV/K$

- Force électromotrice d'une pile

[illegible] $\qquad E_{eq} = E^{\circ}_{A/B} + \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$

potentiel d'équilibre

$\Delta E = E_+ - E_- - RI$

force électromotrice (f.e.m)

Rendement de la pile

R. Faraday $\rightarrow \rho_f \rightarrow$

$\rho_f = \frac{\text{nbr de mol recueilli}}{\text{nbr de mol qui ont réagit}}$

R. électrique $\rightarrow \rho_E \rightarrow$

$\rho_E = \frac{E}{E_0} = \frac{\text{f.e.m qd la pile débite}}{\text{f.e.m qd la pile débite circuit ouvert}} = \frac{E(I)}{E(I=0)}$

R. thermodynamique $\rightarrow \rho_{th} \rightarrow$

$\rho_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\text{[illegible]}}{\text{[illegible]}}$

or $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

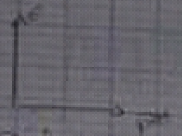
$\rho_{th} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = 1 - $ [illegible]

Chapitre III : Diagramme de pourbaix & Diagramme de frost

• Diagramme de pourbaix :

صدأ - تآكل - تلف

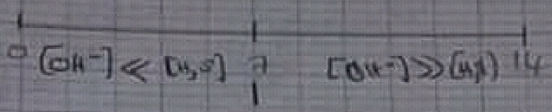
corrosion ⟨ liquide (H_2O) ; sèche (O_2) ; naturelle → oxydation



$E = f[pH]$

$pH = -\log[H^+]$

Def : pH : est l'échelle entre 0 et 14 à 25°C



$[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7}$

1ère étape :

Déterminer des domaines de prédominance des espèces

2ème étape :

écrire les 2 réactions redox

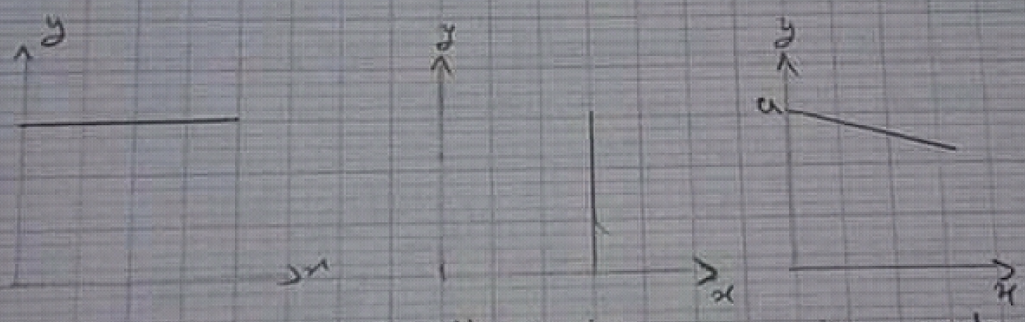
2 - - équations des droites

Chercher E à chaque pH ⇒ $E = f[pH]$

3ème étape :

Calculer E dans chaque domaine de pH

pour tracer le diagramme.



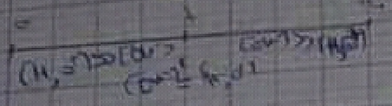
$y = ax + b$ | $y = ax + b$ | $y = -ax + b$

$y = cte = b\ (x=0)$ | $y = 0 = ax + b\ (x\ cte)$ | $y = -ax\ (b\ (y=0) = 0)$

I / Diagramme de H^+/H_2 et O_2/H_2O

H_2/H^+

Les données : $E^\circ_{H^+/H_2} = 0V$ $\quad E^\circ_{O_2/H_2O} = 1,23 V$ $\quad P = 1 atm$ $\quad C = 1M$



→ H^+/H_2

$2H^+ + 2e^- \leftrightarrows \frac{1}{2}H_2$ $\quad E = \cancel{E^\circ} + 0,06 \lg\left(\frac{[H^+]}{P(H_2)}\right) = 0,06 \lg([H^+])$

$\boxed{E = -0,06\, pH}$ $\quad \begin{cases} pH = 0 & E = 0 \\ pH = 10 & E = -0,6 \end{cases}$

→ O_2/H_2O

$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2O$ $\quad E_{O_2/H_2O} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \lg\left(\frac{[H^+]^2\, P(O_2)^{1/2}}{1}\right)$

$\boxed{E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,06\, pH}$ $\quad \begin{cases} pH = 0 & E = 1,23 \\ pH = 10 & E = 0,63 \end{cases}$

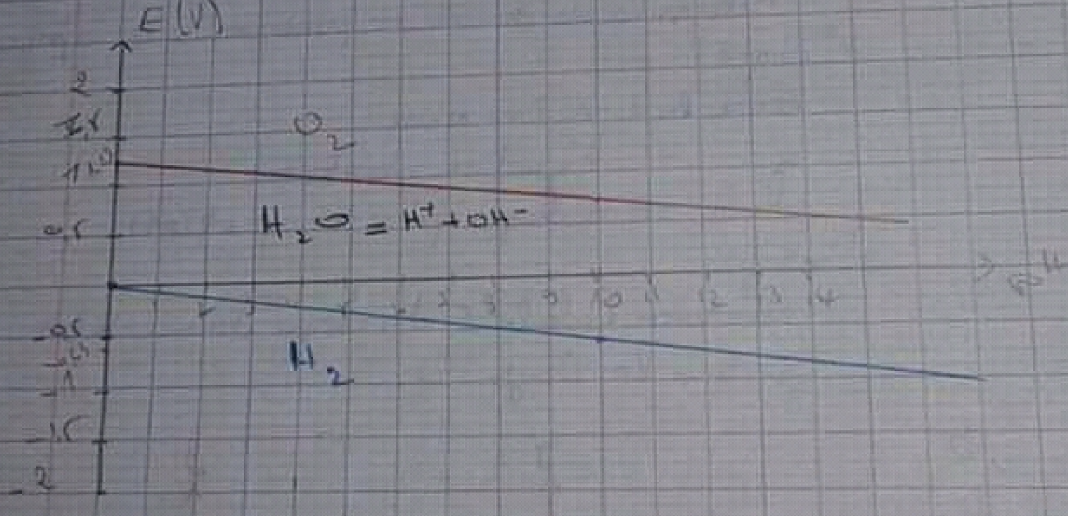


Diagramme de Pourbaix (Co)

1) Données : $Co_{(s)}$, Co^{2+}, Co^{3+}, $Co(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $C = 1M$

$E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,24V$ $E^0_{Co^{2+}/Co} = -0,26V$

$pK_s(Co(OH)_3) = 40,9$ $pK_s(Co(OH)_2) = 15$

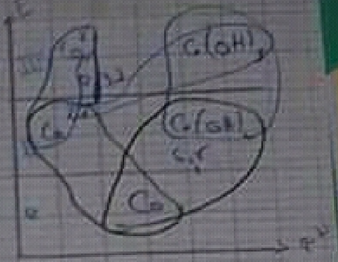
Repérage des couples redox : Co^{3+}/Co^{2+}

$Co(OH)_3/Co^{2+}$

Co^{2+}/Co

$Co(OH)_2/Co$

$Co(OH)_3/Co(OH)_2$



entre $Co(OH)_3/Co^{3+}$

$Co(OH)_3 \rightleftharpoons Co^{3+} + 3OH^-$

$K_s = [OH^-]^3$

$[OH^-] = K_s^{1/3}$

$pH = \frac{40,9}{3}$

$\log(10^{pH-14}) = \frac{1}{3}\log(10^{-pK_s})$

$pH - 14 = \frac{-40,9}{3}$ donc $pH = 0,366 \simeq 0,37$

entre $Co(OH)_2/Co^{2+}$

$Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co^{2+} + 2OH^-$

$pH = \frac{-15}{2} + 14 = 6,5$

2) pH entre $0 \leq pH < 0,37$

Co^{3+}/Co^{2+}

$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 1e^-$

$E_1 = E^0 + \frac{0,06}{1}\log\left(\frac{1}{1}\right) = 1,24V$ donc

$0,37 \leq pH \leq 6,5$

$Co(OH)_3/Co^{2+}$

$Co(OH)_3 + 1e^- \rightleftharpoons Co^{2+} + 3OH^-$

$K_s = [OH^-]^3$

$pH = \frac{-40,9}{3} + 14 = 0,37$

$E = E^0 + 0,06\log\left(\frac{[Co(OH)_3]}{[Co^{2+}]} \cdot \frac{1}{[OH^-]^3}\right)$

$[OH^-] = 10^{pH-14} = 10^{-13,63}$

à $pH = 0,37$

$E_{Co^{3+}/Co^{2+}} = E_{Co(OH)_3/Co^{2+}}$

$E^0 - 0,18(pH - 14) = 1,24$

$E^0 = 1,24 + 0,18 \times 0,37 - 0,18 \cdot 14$

$E^0 = -1,21$

$E = -1,21 - 0,18\,pH + 2,52$

$E_2 = 1,31 - 0,18pH$ $\begin{cases} pH = 0,37 & E = 1,24 \\ pH = 6,5 \end{cases}$

$6,5 \leq pH \leq 14$ $Co(OH)_3/Co(OH)_2$ $E = 0,14$

$1e^- + H^+ + Co(OH)_3 \rightleftharpoons Co(OH)_2 + H_2O$

$E_3 = E^0 + 0,06\log[H^+] = E^0 - 0,06pH$

à $pH = 6,5$ $E_2 = E_3$

$1,31 - 0,18 \times 6,5 = E^0 - 0,06 \times 6,5$

$E^0 = 0,14 + 0,39 = 0,53$

$E_3 = 0,53 - 0,06\,pH$ $\begin{cases} pH = 6,5 & E = 0,14 \\ pH = 14 & E = -0,31 \end{cases}$

$0 < pH \leq 6{,}5$

Co^{2+}/Co

$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$

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

$E_4 = -0{,}26\,V$

$6{,}5 \leq pH \leq 14$

$Co(OH)_2/Co$

$2e^- + 2H^+ + Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co + 2H_2O$

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

$E = E^\circ - 0{,}06\,pH$

à $pH = 6{,}5$

$E^\circ - 0{,}06 \times 6{,}5 = -0{,}26$

$E^\circ = 0{,}13$

$E_5 = 0{,}13 - 0{,}06\,pH$

$\begin{cases} pH = 6{,}5 \\ E = -0{,}26 \\ pH = 14 \\ E = -0{,}71 \end{cases}$