

## **CHAPITRE 3 : ETUDE DES MILIEUX ELECTROLYTIQUES**

### **A. INTRODUCTION**

**Un milieu électrolytique est un milieu conducteur ionique; le transport du courant se fait par déplacement des ions.**

On distingue plusieurs types de milieux électrolytiques :

#### **Solution électrolytique :**

Solvant moléculaire + soluté → ions solvatés

#### **Solvants ionisés ou sels fondus :**

Les solvants les plus importants de cette classe sont les sels fondus; ils sont constitués de cations et d'anions possédant une grande mobilité qui confère à ce type de liquide une conductivité électrolytique très élevée (100 à 400 S . cm<sup>-1</sup>).

Pour obtenir ces électrolytes, il est nécessaire de travailler à des températures assez élevées en fonction du sel ou du mélange de sels mis en oeuvre.

Par exemple, NaCl fond à 801°C. On travaillera dans NaCl fondu vers 850-900°C. Pour limiter les dépenses énergétiques, on cherche souvent à opérer en milieu liquide ionisé à température moins élevée et on utilise à cet effet des mélanges de sels formant des eutectiques.

Par exemple, les températures de fusion de LiCl, KCl et NaCl sont respectivement de 610°C, 772°C et 801°C. La température de fusion de l'eutectique LiCl + KCl est de 360°C, celle de l'eutectique KCl + NaCl de ± 660°C.

On trouvera au tableau 1 les principaux mélanges de sels fondus employés comme solvants en électrochimie et leur température classique d'emploi.

L'utilisation des sels fondus comme électrolytes fera l'objet d'un cours spécifique pour certaines finalités.

Tableau 1 – Masse volumique $\rho$ de quelques sels fondus en fonction de la température $T$ (Données extraites de [1]) (sauf indication contraire)				
Nature du sel fondu (mol)	$T_f$ (1) (K)	Masse volumique ( $T_f + 50$ ) (kg/m <sup>3</sup> )	Variation de $\rho$ en fonction de la température $T$ (K) (kg/m <sup>3</sup> )	Domaine de température (K)
2 HF-KF [3]	345	1 900 (383 K)		
0,33 EtPyCl-0,66 AlCl <sub>3</sub> [2]	298	1 360	$1\,680,2 - 9,14 \times 10^{-1} T$	298-340
0,38 NaCl-0,62 AlCl <sub>3</sub>	383	1 660	$2\,034 - 8,66 \times 10^{-1} T$	440-540
NaNO <sub>3</sub>	583	1 870	$2\,320 - 7,15 \times 10^{-1} T$	583-643
KNO <sub>3</sub>	610	1 830	$2\,306,3 - 7,235 \times 10^{-1} T$	620-730
0,46 NaNO <sub>3</sub> -0,54 KNO <sub>3</sub>	501	1 920	$2\,291,1 - 6,7841 \times 10^{-1} T$	625-720
NaOH	591	1 760	$2\,068 - 4,784 \times 10^{-1} T$	623-723
KOH	633	1 710	$2\,013 - 4,396 \times 10^{-1} T$	673-873
LiCl	883	1 480	$1\,884,2 - 4,328 \times 10^{-1} T$	894-1 054
KCl	1 043	1 500	$2\,135,9 - 5,831 \times 10^{-1} T$	1 053-1 212
0,588 LiCl-0,412 KCl	635	1 670	$2\,028,6 - 5,2676 \times 10^{-1} T$	680-800
NaCl	1 073	1 530	$2\,138,9 - 5,426 \times 10^{-1} T$	1 080-1 300
0,512 NaCl-0,488 KCl	931	1 570	$2\,131,4 - 5,6793 \times 10^{-1} T$	945-1 170
0,422 MgCl <sub>2</sub> -0,578 KCl	683	1 730	$2\,138,7 - 5,5501 \times 10^{-1} T$	1 030-1 140
LiF	1 118	1 790	$2\,358,1 - 4,902 \times 10^{-1} T$	1 149-1 320
NaF	1 253	1 930	$2\,755 - 6,36 \times 10^{-1} T$	1 280-1 370
KF	1 129	1 880	$2\,646,4 - 6,515 \times 10^{-1} T$	1 154-1 310
0,465 LiF-0,115 NaF-0,42 KF	732	2 090	$2\,579,3 - 6,237 \times 10^{-1} T$	940-1 170
0,8 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	808	2 110	$2\,455 - 4,07 \times 10^{-1} T$	860-1 020
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 008	1 810	$2\,202,6 - 3,729 \times 10^{-1} T$	1 012-1 115
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 169	1 880	$2\,414,1 - 4,421 \times 10^{-1} T$	1 181-1 283
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 127	1 950	$2\,479,7 - 4,487 \times 10^{-1} T$	1 138-1 277
0,5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	983	1 980	$2\,435,9 - 4,393 \times 10^{-1} T$	1 000-1 230
0,435 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0,25 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0,315 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	670	2 060	$2\,391,15 - 4,559 \times 10^{-1} T$	677-1 081
Cryolithe Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1 273	2 050	$3\,289,2 - 9,3797 \times 10^{-1} T$	1 273-1 353

## Solides conducteurs ioniques

### a) Les solides cristallins

Du point de vue structural, l'obtention de la migration au sein d'un solide cristallin, dont la rigidité correspond au fait que les espèces chimiques constitutives respectent un ordre géométrique et occupent des sites définis dans l'espace les uns par rapport aux autres, exige l'existence de sites disponibles inoccupés, pouvant recevoir l'ion en déplacement. Il s'agit donc de déterminer dans chaque structure de solide, quels sont les sites disponibles pour assurer le pouvoir conducteur.

Le plus souvent la conduction ionique est liée aux défauts du réseau cristallin (défauts de Frenkel, défauts de Schottky – figures III.1. et III.2.).

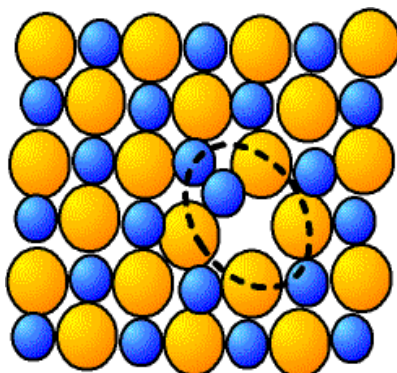


Figure III.1. : Défaut de Frenkel

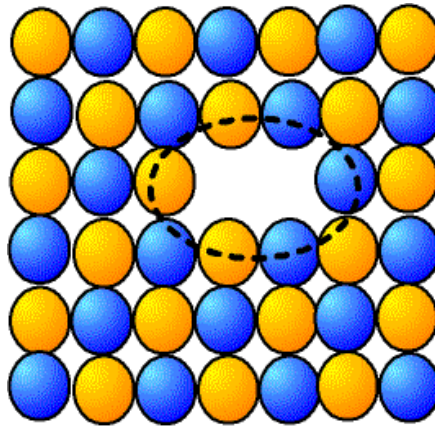


Figure III.2 : Défaut de Schottsky

La création d'un site ionique vacant (ou lacune) dans le réseau correspond au passage de l'ion qui occupe normalement ce site à une position dite interstitielle (correspondant à un espace entre les espèces du réseau).

Ce défaut dit de Frenkel se produit surtout dans les cristaux dont l'anion et le cation présentent une grande différence de rayons, l'ion le plus petit étant celui qui peut passer en position interstitielle et donner naissance aux lacunes.

Ex :  $\text{Ag}^+$  dans les halogénures d'argent  
 $\text{F}^-$  dans les fluorures  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  et  $\text{LaF}_3$

La lacune (parfois appelée vacance) et l'ion interstitiel constituent une paire d'éléments mobiles susceptibles de migrer dans le solide. Le transfert d'un ion d'un site normal à une lacune voisine revient en effet à un transfert de la lacune dans le sens opposé.

La température augmente le nombre de défauts intrinsèques.

Dans la plupart des composés cristallins, la concentration des défauts intrinsèques reste très faible, ce qui ne les rend que très peu conducteurs. L'introduction en solution solide d'un autre composé présentant un ion commun avec le composé principal et dont le nombre de charge diffère de celui du composé principal provoque l'apparition de nouveaux défauts (dits extrinsèques) à une concentration beaucoup plus élevée que dans le cas de l'effet thermique, et faisant subir à la conductivité du solide un accroissement très important (comparer avec le dopage d'un semi-conducteur).

L'existence de composés non stoechiométriques permet dans certains cas des dopages très importants, conduisant à une structure fortement lacunaire donc fortement conductrice.

C'est le cas particulier des aluminés  $\beta$  de composition nominale  $n \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$  avec  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Rb}, \text{Ag}, \text{Tl}$  et  $n$  compris entre 5,3 et 11 pour  $\text{M}=\text{Na}$ .

On est alors en présence d'une structure hexagonale lamellaire dans laquelle les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  occupent des positions fixes, en raison des fortes liaisons  $\text{Al-O-Al}$ . Les cations  $\text{M}^+$  sont placés en position interlamellaire dans laquelle ils disposent d'un très grand nombre de sites interstitiels. Ces cations jouissent d'une mobilité exceptionnelle, faisant des aluminés  $\beta$  des superconducteurs ioniques à partir de températures de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$ .

A cette classe d'électrolytes solides, on peut rattacher les oxydes réfractaires du type de la zircone stabilisée par dopage à la chaux et conductrice ionique à haute température.

Dans le cadre de ce cours, nous ne détaillerons pas plus ce problème complexe d'électrolytes solides.

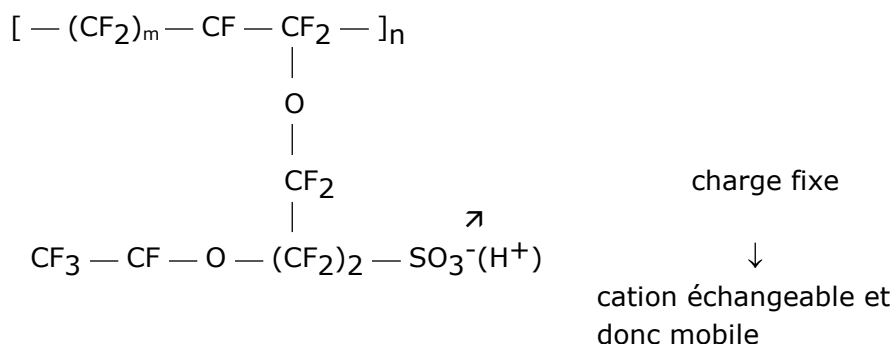
#### b) Les électrolytes solides divers

A côté des solides cristallins conducteurs ioniques, on montre que des polymères organiques tels que le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, le polyiminoéthylène peuvent solubiliser des sels ionisés à des concentrations élevées et être conducteurs ioniques.

#### c) Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes polymères sur lesquelles on a greffé des groupements tels que  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{NH}_4^+$  ou  $-\text{COO}^-$  présentent des conductivités ioniques importantes.

Une des membranes les plus connues dans les applications industrielles est le NAFION, il s'agit d'un polymère fluoré type téflon, sur lequel on a greffé des groupes sulfoniques, c'est un échangeur cationique.



avec  $m = \pm 13$

Dans le cadre de ce cours, on examinera essentiellement le cas de solvants moléculaires auxquels on ajoute divers solutés.

## **B. SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES**

### **1. Généralités**

Les acides, les bases, les sels donnent, par dissolution dans l'eau (solvant), des solutions électrolytiques bonnes conductrices de l'électricité.

Cette dissolution d'un électrolyte provoque toujours des effets osmotique, ébullioscopique et cryoscopique anormalement prononcés.

Les effets étant proportionnels à la fraction molaire du soluté, il faut admettre que la dissolution d'un électrolyte s'accompagne d'une dissociation plus ou moins complète de sa molécule en plusieurs particules nouvelles.

Arrhénius (1883) a été le premier à énoncer l'hypothèse de la dissociation électrolytique qui se résume comme suit :

**Les molécules d'un électrolyte dissous subissent de la part du solvant une action dissociante qui se traduit :**

**a) par le partage de la molécule en plusieurs particules : les ions.**

Les ions sont des atomes ou groupes d'atomes ayant acquis une charge électrique positive (cations) ou négative (anions).

De plus, un volume d'électrolyte est électriquement neutre, ce qui veut dire que la charge portée par les ions positifs doit contrebalancer celle portée par les ions négatifs.

L'existence d'une charge, que ne possède pas l'atome, confère aux ions des propriétés particulières différentes de celles des éléments.

Par contre, la généralité du phénomène de dissociation ionique explique les caractéristiques physico-chimiques et analytiques remarquablement constantes de tous les sels en solution issus d'un même élément (tous les sels de Cu en solution sont bleus et se comportent de la même façon vis-à-vis des réactifs de précipitation).

On distingue :

- les ions simples,
- les ions complexes : résultant de l'association de plusieurs ions avec intervention de liaisons de coordination.

**b) par la solvation des ions ainsi libérés.**

Dans l'eau, les ions sont hydratés, les molécules d'eau situées dans leur voisinage étant fortement retenues par attraction électrostatique.

## **2. Le rôle du solvant**

Les solvants classiques sont des solvants moléculaires constitués de molécules plus ou moins fortement associées entre elles.

Les solvants moléculaires sont des liquides pratiquement non conducteurs du courant électrique; le plus important d'entre eux est l'eau.

La plupart des solvants moléculaires sont des liquides organiques (alcools, amides, ...).

Parmi les solvants inorganiques moléculaires, on peut citer les acides sulfurique, fluorhydrique et nitrique, l'ammoniac et le dioxyde de soufre liquéfiés.

Pour qu'un solvant soit utilisable pour faire de l'électrochimie, il faut qu'il possède des pouvoirs ionisant et solvatant suffisants. Ces deux propriétés sont liées à la constante diélectrique et au moment dipolaire des molécules de solvant. De plus, il faut que le solvant possède un domaine d'électroactivité suffisant. On examinera successivement l'effet des paramètres cités.

### Constante diélectrique du solvant et pouvoir de dissociation

Si on prend l'exemple de NaCl, la force d'attraction entre les ions dans le cristal est donnée par la loi de coulomb.

$$F = \frac{q \cdot q'}{4\pi \cdot \epsilon_0 r^2} \quad \text{syst. MKSA}$$

F ≡ force d'attraction (N)

q, q' ≡ charges des ions (C)

r ≡ distance entre les ions en (m)

$\epsilon_0$  ≡ permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Pour les mêmes ions dans un solvant moléculaire, cette force devient :

$$F = \frac{q \cdot q'}{4\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot r^2}$$

$\epsilon_r$  cte diélectrique du solvant

L'attraction entre les ions diminue au fur et à mesure que  $\epsilon_r$  augmente.

Ainsi dans l'eau ( $\epsilon_r \approx 80$ ) la force d'attraction entre les ions est nettement plus faible que dans le cristal et la dissociation du sel est importante.

Dans les solvants à constante diélectrique élevée ( $\epsilon_r > 40$ ), les liaisons ioniques sont totalement brisées et les ions complètement dissociés.

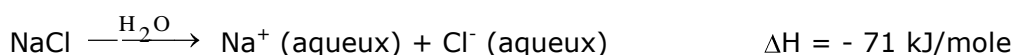
Pour les solvants de constante diélectrique inférieure à 15, les ions restent en majeure partie associés et constituent des paires d'ions.

A titre d'exemple, si on considère une solution de KCl 0,1 M.

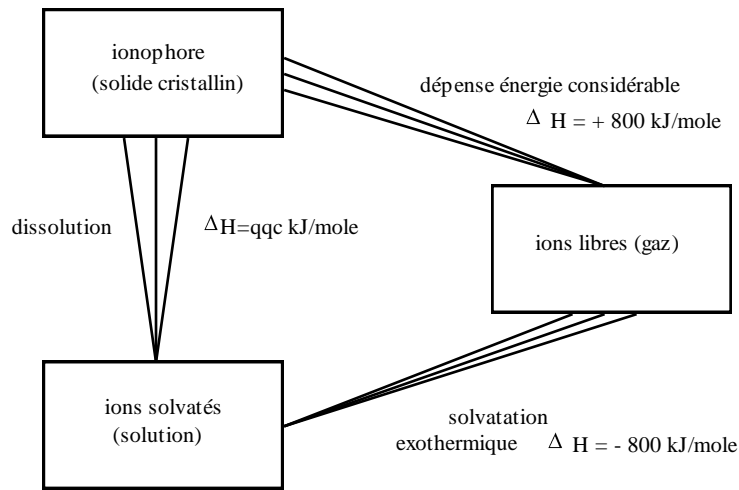
- dans l'acide acétique ( $\epsilon_r = 6,2$ )  $\Rightarrow$  99,9 % de ce sel se trouvent non dissociés (paires d'ions)
- dans le méthanol ( $\epsilon_r = 32,6$ )  $\Rightarrow$  68 % se trouvent à l'état d'ions libres
- dans l'eau ( $\epsilon_r \approx 80$ ), le sel est totalement dissocié

Par exemple, pour un cristal de NaCl, on peut rompre les liaisons ioniques  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  par fusion, ce qui nécessite une énergie importante (sels fondus). On peut par contre obtenir des ions sans apport important d'énergie par dissolution de NaCl dans l'eau. L'énergie considérable nécessaire à libérer les ions du cristal est fournie lors de la dissolution par le solvant.

Les ions  $\text{Na}^+$  en solution possèdent des propriétés spécifiques différentes de l'atome ou même de l'ion obtenu par décharge électrique dans le gaz.

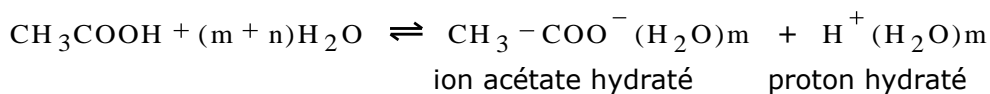


## Solvation



Les substances qui donnent des ions par dissolution ou fusion sont nommées **ionophores** et les solutions correspondantes sont toujours des électrolytes forts.

D'autres substances peuvent aussi donner des solutions ioniques, bien qu'elles ne soient pas constituées d'ions en phase solide; la formation des ions en solution résulte alors d'une réaction chimique avec le solvant, ainsi dans le cas de l'acide acétique :



les ions formés se solvatent, ces substances sont appelées **ionogènes**.

Souvent dans ce cas, la dissociation de la molécule n'est pas complète, et la réaction de formation des ions aboutit à un équilibre; si la dissociation est faible, on parle d'électrolytes faibles.

### Structure du solvant - Moment dipolaire et solvation

#### Rappel de la structure de l'eau

La molécule d'eau possède deux doublets non partagés; l'atome central d'oxygène occupe le centre d'un tétraèdre, les deux atomes d'hydrogène et les deux doublets non partagés en occupent les sommets (figure III.3).

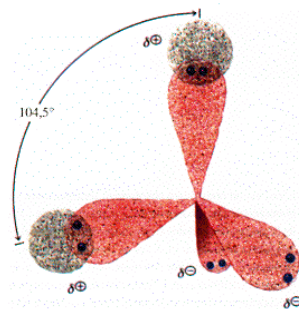


Figure III.3 : molécule d'eau

L'influence d'un doublet non partagé sur la répulsion électronique autour de l'ion central est plus forte que celle d'un doublet partagé. La symétrie quant aux dipôles n'est donc plus respectée et le tétraèdre est déformé. L'angle entre les deux hydrogènes est de 105° (au lieu de 109°).

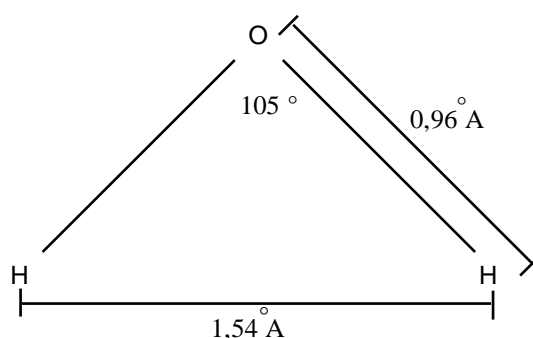
Les doublets non partagés permettent la formation de liaisons hydrogène et expliquent l'association de molécules entre elles et les propriétés particulières de l'eau, notamment les points de fusion et d'ébullition.

Si on considère d'autres solvants moléculaires que l'eau, les liaisons hydrogène augmentent dans le sens  $\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ .

La molécule monomère  $\text{H}_2\text{O}$  possède un grand moment dipolaire défini par le produit de l'une des charges électriques par la distance les séparant :

$$\begin{aligned}\mu &= d \times \text{charge} = 1,87 \text{ debye} \\ &= 0,623 \times 10^{-29} \text{ C.m}\end{aligned}$$

$$(1 \text{ Debye} = 3,36 \cdot 10^{-30} \text{ C m})$$



### Structure de la glace, de l'eau et de sa vapeur

Ces liaisons hydrogène prolongent les liaisons covalentes entre oxygène et hydrogène vers l'atome d'oxygène d'une autre molécule monomère d'eau.

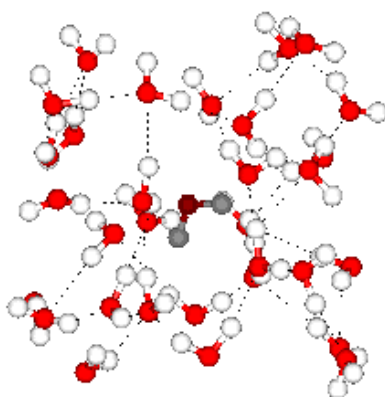


Figure III.4 : structure de l'eau liquide



Il en résulte une structure hexagonale, très lâche comparée à celles des arrangements compacts, elle laisse ainsi la place à de larges espaces (figure III.4).

A la fusion, la structure de la glace n'est que très partiellement rompue; près des trois quarts des molécules monomères d'eau restent liées à quatre voisines par des liaisons hydrogène; les quelques molécules d'eau détachées, isolées ou groupées en petit nombre, peuvent facilement trouver place dans les canaux.

La densité de l'eau est donc plus grande que celle de la glace et augmente encore jusqu'à 4°C comme le montre la courbe de la figure III.5. Au-dessus de cette température, la densité diminue, la dilatation l'emportant sur la contraction liée au logement des petits fragments du réseau de la glace à l'intérieur des plus gros. A 100°C encore, la moitié des molécules  $H_2O$  restent liées à quatre voisines par liaisons hydrogène.

Le tableau 2 ci-après donne, pour diverses températures, la proportion des molécules d'eau liées à  $i$  voisines.

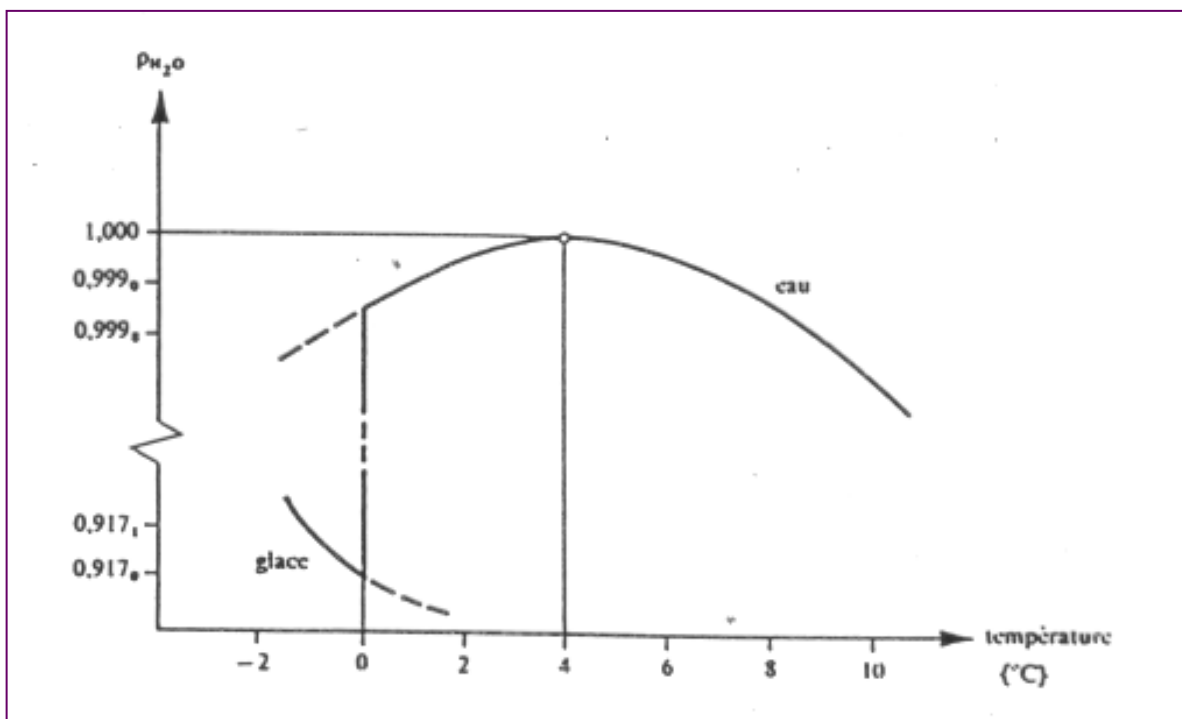


Figure III.5 : densité de l'eau près du point de fusion

**Tableau 2 : Nombre de liaisons hydrogène par H<sub>2</sub>O en %**

I	4	3	2	1	0
Glace	100	0	0	0	0
Eau					
0 °C	72,4	20,0	6,0	1,5	0,1
25 °C	67,0	23,2	7,6	2,0	0,2
60 °C	58,5	25,8	11,0	3,8	0,9
100 °C	49,8	28,3	15,0	6,0	1,5

Le diagramme de diffraction aux rayons X de l'eau à température ambiante, reproduit à la figure III.6, montre bien que ce liquide est formé de larges fragments ( $\pm 50$  molécules) du réseau de la glace.

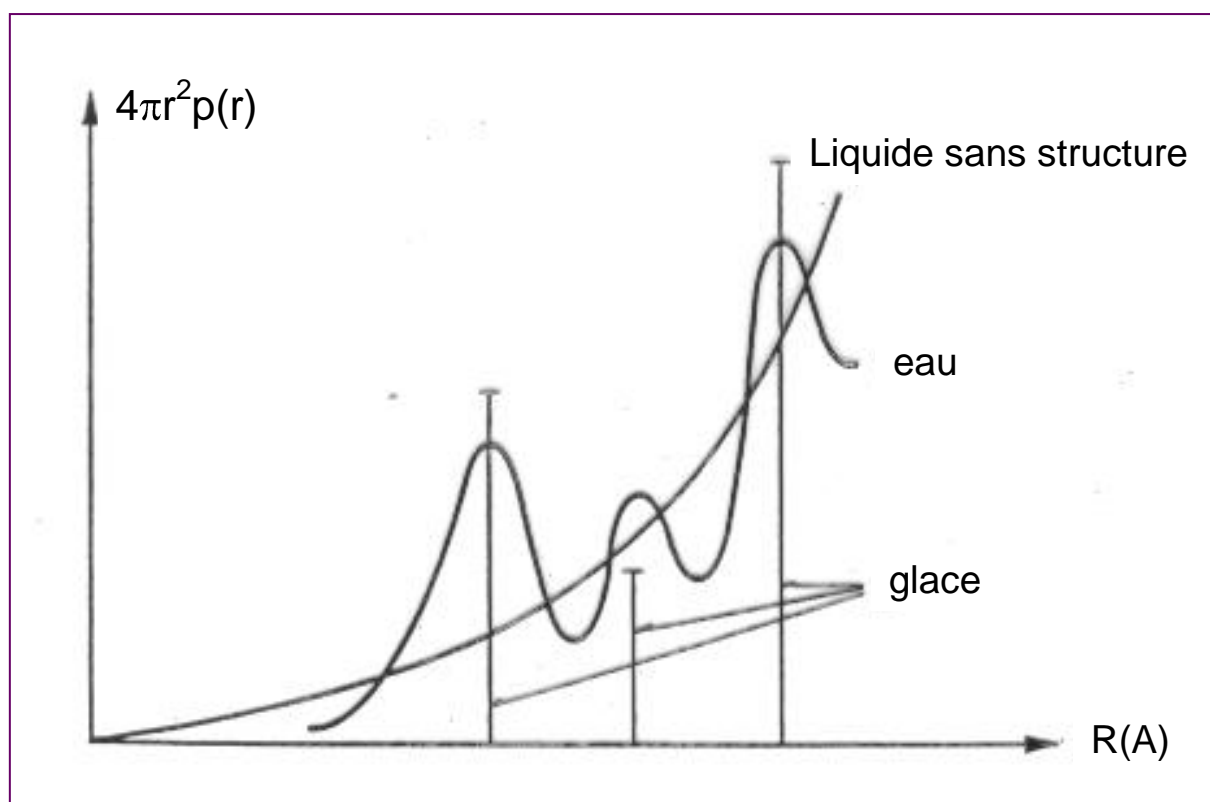


Figure III.6 : Diagramme de diffraction X

La structure polymérisée et lacunaire de l'eau entraîne donc des comportements anormaux, comme :

- une densité de l'eau supérieure à celle de la glace,
- un maximum de densité de l'eau à 4°C.

La valeur élevée du moment dipolaire de H<sub>2</sub>O, celle de sa permittivité relative, ont pour conséquence de conférer à l'eau des propriétés dissolvantes exceptionnelles vis-à-vis des composés polaires. Ainsi, les alcools jusqu'à C<sub>3</sub> sont entièrement miscibles à l'eau; les composés électrovalents sont aussi très solubles à cause de l'énergie très élevée de solvatation des ions.

### Solvatation - Modèle électrostatique

De nombreuses molécules de bons solvants se présentent sous la forme de dipôles. Le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Il en résulte une interaction ion-solvant appelée solvatation (hydratation dans le cas de l'eau).

Les molécules dipolaires de solvant sont attirées par le champ électrique de l'ion central.

Les plus petits ions exercent l'interaction électrique la plus forte, puisque la distance d'approche est la plus faible. Ainsi suivant leur taille, les ions s'entourent de 1 à 6 molécules de solvant : c'est la première couche de solvatation .

Les cations (faible rayon ionique) sont plus solvatés que les anions (plus gros). Les ions légers, de petit rayon à l'état nu, se solvatent davantage que les ions lourds; à l'état solvaté, les ions légers acquièrent ainsi souvent des tailles supérieures aux ions lourds, bien moins solvatés qu'eux. Enfin les ions de charge importante (Mg<sup>++</sup>, Al<sup>3+</sup>) sont les plus solvatés.

**Tableau 3 : Taille des ions monovalents nus et solvatation dans l'eau**

	rayon des ions nus A°	nbre de molécules d'eau ds la1ère couche de solvatation	Ø effectif des ions
Li <sup>+</sup>	0,6	5 ± 1	6 A°
Na <sup>+</sup>	0,95	5 ± 1	4,5
K <sup>+</sup>	1,33	4 ± 2	3
Rb <sup>+</sup>	1,48	3 ± 1	2,5
Cs <sup>+</sup>	1,69	< 3	2,5
F <sup>-</sup>	1,36	4 ± 1	3,5
Cl <sup>-</sup>	1,81	1 ± 1	3
Br <sup>-</sup>	1,95	1 ± 1	3
I <sup>-</sup>	2,16	1 ± 1	3

On peut distinguer :

- Les ions de charge superficielle élevée ( $F^-$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{3+}$ ), qui s'entourent d'une coque d'hydratation primaire très stable plus ou moins prolongée par une coque "secondaire", plus lâche, éventuellement même plus ou moins désorganisée si elle ne s'adapte pas à la structure propre du solvant (fig III.7).
- Les ions volumineux, incapables d'organiser l'eau à leur profit et tendant à en briser la structure originelle ( $ClO_4^-$ ,  $I^-$ ,  $Cs^+$ ).

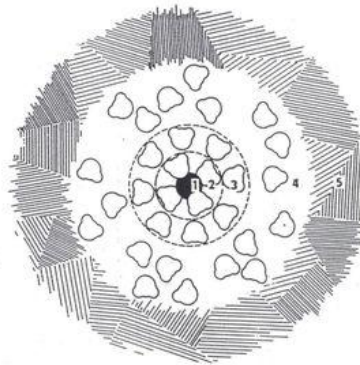


Fig. III.7. : Schéma d'hydratation

- (1) cation
- (2) 1ère couche d'hydratation
- (3) 2ème couche d'hydratation
- (4) eau "désorganisée"
- (5) eau normale

Figure III.7. : coque de solvation

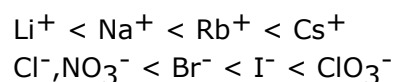
Pour juger de la solvation, il faut examiner les interactions respectives dipôle-dipôle et ion-dipôle.

La structure initiale de l'eau peut être maintenue ou une nouvelle structure peut être formée, cela dépend de la dimension et de la charge de l'ion.

Un nombre d'hydratation négatif peut être atteint pour certains ions et les sels correspondants produisent une dépolymérisation de la structure de l'eau. Ce phénomène est appelé "destruction de structure".

L'effet destructeur augmente avec :

- l'augmentation du rayon de l'ion dans l'ordre



- et avec l'accroissement de charge



Les phénomènes de solvatation auront une influence importante sur la valeur des potentiels d'oxydo-réduction des produits dissous dans ces solvants, par exemple :  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont moins solvatés dans l'acétonitrile que dans l'eau; de ce fait, ils sont plus faciles à réduire dans l'acétonitrile que dans l'eau, comparativement aux autres cations.

$\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^+$  sont fortement solvatés dans l'acétonitrile et donc relativement plus difficiles à réduire que dans l'eau.

Les propriétés des solvants modifient non seulement les équilibres, mais également la vitesse des réactions électrochimiques.

### **Remarque importante :**

En réalité, la solvatation est un phénomène complexe et le modèle électrostatique n'explique pas tout. D'autres interactions non prises en compte dans le modèle électrostatique et s'exerçant aussi bien dans le cas de solutés ioniques que non ioniques sont appelés interactions spécifiques, pour les distinguer du modèle électrostatique :

- **Liaisons hydrogène** : qui se forment entre les molécules de solvants protiques (eau, alcools, amines, amides, ...) et les solutés qui sont des donneurs de doublets électroniques, les anions (chlorures notamment).
- **Interactions du type accepteur - donneur de doublets électroniques** (acides-bases de Lewis) correspondant à la formation de liaisons de coordination entre molécules de solvants donneurs et solutés accepteurs (cations métalliques notamment) ou entre molécules de solvant accepteur et solutés donneurs (anions notamment).

Exemples :

Pouvoir donneur :  $\text{NH}_3 > \text{DMF} > \text{méthanol} > \text{H}_2\text{O} > \text{benzène} \approx 0$

Pouvoir accepteur:  $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{alcools, amides} > \text{acétone} > \text{benzène}$

### ***Propriétés oxydo-réductrices du solvant-domaine d'électroactivité***

Les courbes courant-tension du solvant constituent une limitation qui empêche de réaliser des réactions électrochimiques vers les milieux très oxydants ou vers les milieux très réducteurs.

Il est impossible d'oxyder une substance dans un solvant qui s'oxyde à un potentiel plus faible que son potentiel d'oxydation ou inversement de la réduire dans un solvant facilement réductible.

A ce propos, certains solvants organiques présentent un domaine d'électroactivité beaucoup plus large que celui de l'eau. Le choix convenable du solvant peut donc permettre d'accroître les possibilités de réactions électrochimiques.

Dans un électrolyte donné, la nature du matériau d'électrode peut également jouer un rôle important et nous y reviendrons lors de l'étude de la cinétique des réactions d'électrodes.

Il est possible dans l'acétonitrile de réaliser des oxydations beaucoup plus énergétiques que dans l'eau; dans certains milieux organiques et fondus, on dépose cathodiquement des métaux réactifs tels que l'aluminium, le sodium, le magnésium.

Les solvants utilisés en électrochimie organique sont classés en deux catégories :

- **les solvants protiques**, dont un proton lié à un hétéroatome est relativement mobile comme H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH; le domaine d'électroactivité est alors limité par la réaction de dégagement de l'hydrogène  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$
- **les solvants aprotiques**, utilisés dans les cas où les protons sont gênants dans le processus électrochimique étudié.

Certains solvants sont employés principalement pour les réductions, ce sont des solvants peu acides et peu électrophiles comme la diméthylformamide, et d'autres pour les oxydations, ce sont des solvants peu basiques et peu nucléophiles comme l'acétonitrile et le chlorure de méthylène.

Les électrolytes supports (solutés) sont choisis pour les difficultés de réduction ou d'oxydation de leurs ions. Ainsi si on veut réduire un composé très difficilement réductible, on choisira un sel d'ammonium quaternaire, plutôt qu'un sel de sodium ou de lithium.

De même, en oxydation, les anions les plus difficilement oxydables sont les perchlorates, tétrafluoroborates ou nitrates.

En électrochimie organique, l'électrolyte choisi doit présenter une conductibilité ionique suffisamment élevée et en plus permettre de solubiliser les réactifs organiques.