

CHAPITRE 5 : EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES IONS DU MILIEU ELECTROLYTIQUE

A. INTRODUCTION

D'une manière générale, les substances qui réagissent aux électrodes peuvent être transportées de 3 façons différentes :

- **Migration** : transport des ions sous l'influence d'un champ électrique appliqué.
- **Diffusion** : mode de transport dû à des différences de concentrations dans la solution, dans ce cas, il s'établit un gradient de concentration.
- **Convection** : processus de transport macroscopique dans lequel les substances dissoutes ou les ions sont entraînés par le mouvement d'ensemble du fluide.

Le courant qui est transporté dans la solution, correspond au flux de matière multiplié par la charge transportée.

$$\begin{array}{ccc} \text{courant} = \text{flux matière (ions)} \times \text{charge transportée} & & \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \text{C s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} = \text{mol cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times & & \text{C mol}^{-1} \end{array}$$

B. MIGRATION DES IONS

Un champ électrique appliqué à la solution (loin des électrodes) provoque un mouvement des ions de la solution électrolytique et entraîne **le passage d'un courant dit de migration**.

La quantité d'électricité transportée par les ions est répartie proportionnellement à :

- leur concentration,
- leur charge,
- la vitesse à laquelle ils se déplacent (mobilité).

Mobilité des ions

En appliquant une différence de potentiel U entre deux électrodes distantes de d, on crée un champ :

$$E = \frac{U}{d}$$

U [V], d [cm], E [V.cm⁻¹]

La force électrique qui s'exerce sur un ion de charge $z_i \cdot e$ soumis au champ E , sera donnée par :

$$F = z_i \cdot e \cdot E$$

Dans le vide, l'ion prendrait un mouvement uniformément accéléré; en présence du solvant, celui-ci exerce des forces de frottement et le mouvement de l'ion devient uniforme.

L'évaluation des forces de frottement dépend de la valeur du nombre de Reynolds. Ce nombre vaut :

$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

où v représente la vitesse, d le diamètre de la particule en mouvement, ρ la densité du milieu et η la viscosité. Dans le cas d'un ion se déplaçant en solution aqueuse où :

$$\begin{aligned} v &\approx 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \\ d &\approx 10^{-8} \text{ cm} \\ \eta &\approx 10^{-2} \text{ poise} \\ \rho &\approx 1 \end{aligned}$$

Ce nombre de Reynolds a une valeur très faible de l'ordre de 10^{-10} .

Dans ce cas, la force de frottement est donnée par la loi de Stokes, où r est le rayon de l'ion hydraté.

$$F = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$$

En raison de la proportionnalité avec la vitesse v , cette force équilibre rapidement la force électrique si bien que l'ion prend presque instantanément une vitesse uniforme v_0 définie par l'égalité :

$$E \cdot z_i \cdot e = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0$$

$$\text{d'où} \quad v_o = \frac{E \cdot z_i \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad \text{et} \quad u_i = \frac{v_o}{E} = \frac{z_i \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

La vitesse par unité de champ électrique est définie comme étant la mobilité de l'ion.

On désigne par u_a la mobilité des anions et par u_c celle des cations. Cette mobilité est exprimée en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

Effet de la concentration

En fait, l'ion ne peut pas être considéré comme une sphère se mouvant dans un milieu continu incompressible en raison de l'attraction ion-ion et ion-solvant. Le freinage dû aux interactions ioniques sera d'autant plus important que la concentration ionique sera élevée. Il s'ensuit que les mobilités ioniques augmenteront avec la dilution et qu'il faudra définir des mobilités à dilution infinie u_a^0 et u_c^0 pour avoir une caractéristique de la mobilité propre à une espèce anionique ou cationique.

Ordre de grandeur des mobilités

Il est remarquable de constater que les mobilités ioniques sont toutes comprises entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, à l'exception de celles des ions OH^- ($u_a = 2 \cdot 10^{-3}$) et H^+ ($u_c = 3 \cdot 10^{-3}$), comme l'indiquent les valeurs de mobilités données dans le tableau suivant :

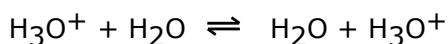
Cations	u_c $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$	Anions	u_a $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
H^+	$3,3 \cdot 10^{-3}$	OH^-	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Li^+	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$6,85 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$7 \cdot 10^{-4}$
K^+	$6,75 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Fe^{+++}	$4,6 \cdot 10^{-4}$	MnO_4^-	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Seules les mobilités de H^+ et OH^- dépassent les valeurs moyennes si bien que dans une solution contenant H^+ et OH^- , le courant sera conduit essentiellement par ces ions.

Mobilités de H_3O^+ et OH^-

L'ion hydroxonium H_3O^+ présente en solution aqueuse une mobilité environ cinq fois plus élevée que celle prévisible sur base de ses dimensions. De même OH^- présente une mobilité supérieure à celle attendue.

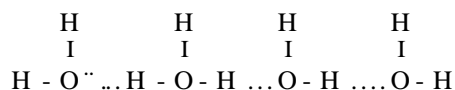
D'une façon analogue, dans l'acide sulfurique concentré, les mobilités des ions H_3SO_4^+ et HSO_4^- constituant les formes acide et basique de ce solvant sont de 50 à 100 fois plus élevées que celles des autres ions dans ce solvant. Ceci s'explique par le fait que les ions constitutifs du solvant (provenant de son autoprotolyse) n'ont pas besoin de migrer à travers le solvant protonique, mais les espèces chargées peuvent se mouvoir par échange d'un proton entre molécules voisines selon le système.



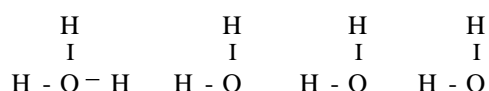
Cependant pour que ce transfert puisse avoir lieu, il faut que la molécule H_2O voisine de l'entité H_3O^+ soit orientée favorablement pour le transfert de H^+ . Une énergie de rotation est dès lors nécessaire et c'est ce mouvement de rotation qui est limitatif et qui règle la vitesse de propagation de l'électricité par l'intermédiaire de H^+ .

Le schéma de transfert peut se représenter comme suit :

Orientation favorable :



Rotation nécessaire :



Eigen a constaté que la mobilité d'un proton dans la glace à 0 °C est environ 50 fois plus élevée que dans l'eau.

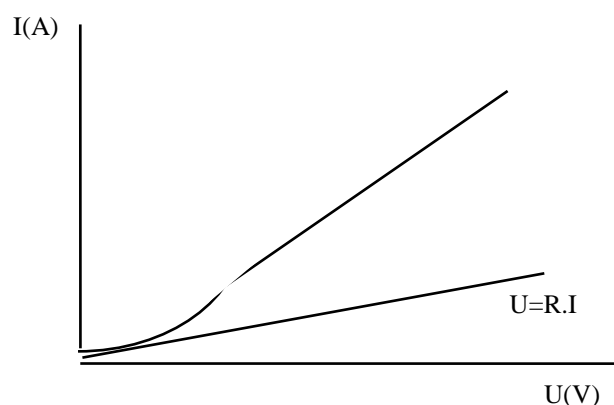
Dans la glace, les molécules d'eau occupent déjà des positions fixées favorables pour l'acceptation d'un proton si bien que l'énergie d'activation nécessaire pour le transfert est nettement diminuée.

C. CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Solutions électrolytiques et loi d'Ohm

Le passage d'un courant électrique continu amené par des électrodes métalliques dans une solution donne lieu à des phénomènes qui altèrent soit les électrodes, soit la solution (phénomènes de polarisation).

Ces phénomènes ne permettent généralement pas de vérifier la loi d'Ohm dans les conducteurs électrolytiques. Si par exemple, on mesure la tension aux bornes d'une cellule d'électrolyse comprenant deux électrodes de platine plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, pour différentes valeurs de l'intensité du courant, on obtient une courbe qui se distingue de la droite traduisant la loi d'Ohm pour les conducteurs métalliques.



Dans certaines conditions, on peut retrouver une relation linéaire dans la solution de sulfate de cuivre en remplaçant les électrodes de platine par des électrodes de cuivre. Dans ce cas, le passage du courant n'altère ni la nature des électrodes ni la composition de la solution. Il y a dissolution du cuivre à l'anode selon $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ et reprécipitation de la même quantité de cuivre à la cathode selon la réaction inverse $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$.

Ces réactions introduisent cependant des résistances de polarisation qui modifient la pente de la caractéristique linéaire.

Dans le cas de réactions d'électrodes très réversibles, ces résistances de polarisation peuvent rester faibles et modifier le moins possible la résistance d'ensemble de la cellule d'électrolyse. Cela exige néanmoins de l'alimenter avec un courant suffisamment faible.

Pour éviter complètement les phénomènes perturbateurs de polarisation, on peut alimenter les cellules en courant alternatif de fréquence suffisamment élevée (1000 périodes par seconde par exemple). Dans ces conditions, on peut arriver à éteindre les réactions d'électrodes mais il faut aussi supprimer les effets capacitifs et inductifs qui apparaissent en alternatif (notion d'impédance $Z = R - jG$ avec $G = -\omega L + \frac{1}{\omega C}$).

Pour des géométries d'électrodes normales, on peut souvent considérer $L = 0$. Pour que les mesures de Z se réduisent uniquement à celles d'une résistance R , la capacité des électrodes utilisées doit être la plus grande possible pour réduire au maximum le terme $\frac{1}{\omega C}$.

On utilise à cet effet des électrodes de platine platiné; le platine finement divisé dont elles sont munies leur communique une grande surface spécifique qui augmente la capacité de contact des électrodes et réduit la résistance de polarisation.

Dans ces conditions, la mesure d'une résistance (ou de la conductivité) d'une solution électrolytique s'effectue à l'aide d'un pont de Wheatstone alimenté en alternatif, l'électrolyte étant disposé dans une cellule de conductivité munie de deux électrodes de platine platiné dont la géométrie est parfaitement bien définie.

L'étalonnage de la cellule de conductivité s'effectue avec des électrolytes de conductivité bien connue (figure V.1.).

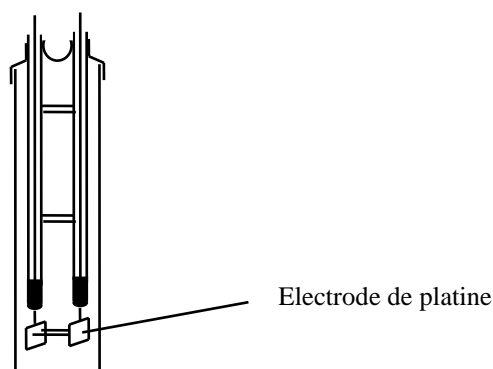


Figure V.1. : Cellule de conductivité.

Conductivité

Pour définir la résistance R d'une solution, il faut la matérialiser à l'aide, par exemple, de deux électrodes fixes circulaires de section S , distantes de 1 cm. Dans ces conditions, la résistance se définit de la même façon que celle d'un conducteur métallique par

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

où ρ est la résistivité spécifique en $\Omega \cdot \text{cm}$ ($R = \rho$ pour $l/S = 1$)

Pour les électrolytes, la mesure de la résistance s'effectue comme indiqué ci-dessus à l'aide d'un pont de Wheatstone alimenté en courant alternatif. Le rapport l/S caractéristique de la cellule de mesure est déterminé une fois pour toutes par étalonnage dans une solution de résistivité spécifique bien connue.

On utilise plus couramment la conductivité C qui est l'inverse de la résistance.

$$C = \frac{1}{R} = \chi \cdot \frac{S}{l} \quad \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \right]$$

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad \text{en } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \text{conductivité spécifique}$$

où χ (en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ou S cm^{-1}) est la conductivité spécifique.

C'est la conductivité d'un volume de solution mesurée entre deux électrodes (de platine platiné) de 1 cm^2 de surface et distantes de 1 cm (figure V.1.).

Le microrelief provoqué en surface des électrodes par le platinage n'influence pas le volume de solution compris entre les deux électrodes.

Le transport du courant dans une solution électrolytique étant assuré par l'intermédiaire de tous les ions, la conductivité d'une solution dépendra donc essentiellement :

- 1°) du nombre d'ions présents, c'est-à-dire de la concentration ;**
- 2°) des caractéristiques propres à chaque type d'ions à savoir leur charge et leur mobilité.**

On doit donc s'attendre à ce que χ varie avec la concentration et dépende par ailleurs de la mobilité des ions et du degré de dissociation de l'électrolyte si celui-ci est faible.

Le graphique ci-dessous indique l'évolution approximative de la conductivité spécifique de l'acide chlorhydrique en fonction de la concentration pour différentes températures.

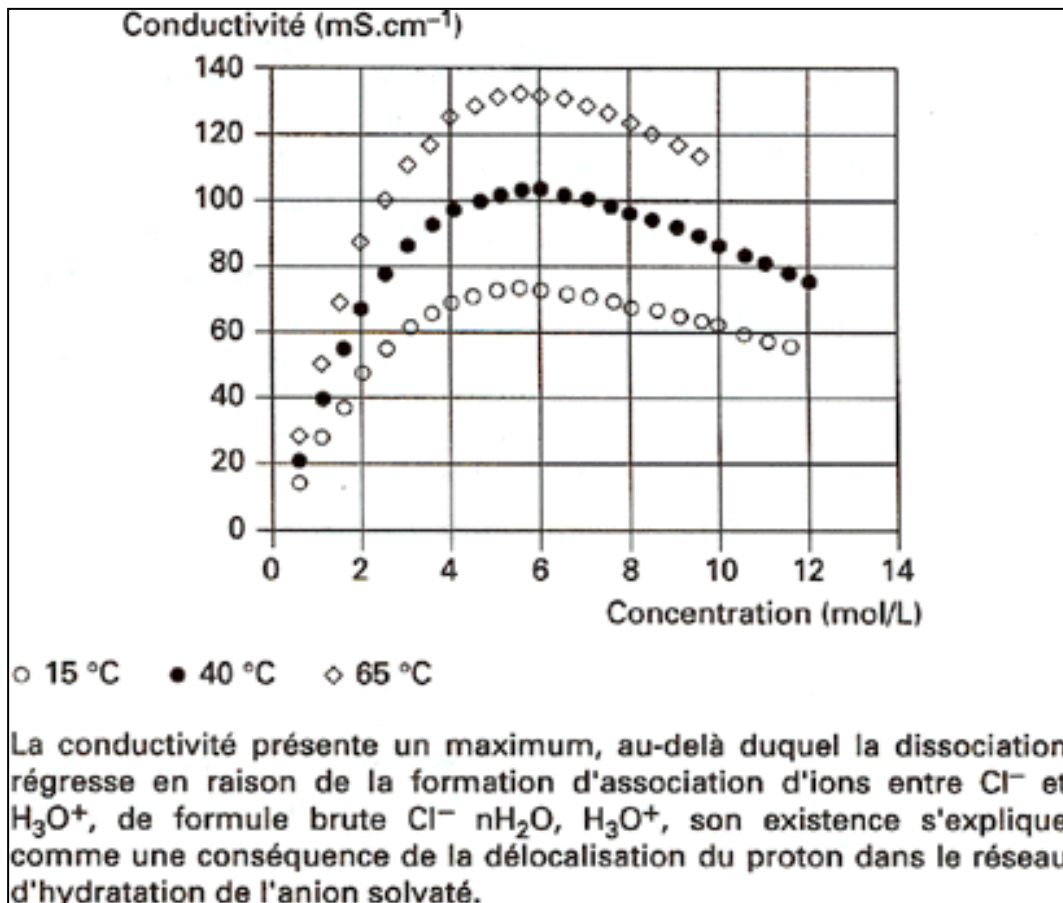


Figure V.2. : Conductivité spécifique de l'acide chlorhydrique.

On remarque une variation approximativement linéaire de χ en fonction de la concentration pour les solutions de faible concentration. Pour des concentrations plus élevées, il apparaît des maxima dans les courbes.

Les électrolytes faibles sont caractérisés par des courbes correspondant à des χ plus faibles que celles des électrolytes forts.

Ces courbes peuvent s'expliquer par l'effet du nombre d'ions par unité de volume, par l'influence des interactions ioniques sur la mobilité et par la dissociation ionique incomplète des électrolytes faibles. La conductivité n'est donc pas spécifique de la nature des électrolytes. On cherchera dès lors à définir d'autres grandeurs pour s'affranchir autant que possible des effets de la concentration et de la charge des ions.

Conductivité molaire

Constatant, tout au moins pour des concentrations peu élevées, que χ est sensiblement proportionnel à la concentration, on peut penser à définir une conductivité s'affranchissant de la concentration en divisant χ par la concentration molaire.

On définit ainsi la conductivité molaire Λ_m par

$$\Lambda_m = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 \quad \Lambda_m \text{ en } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

où $C \equiv$ concentration en moles par litre.

On multiplie par 1000, car χ concerne la conductivité d'un ml de solution.

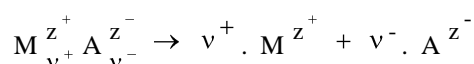
Conductivité équivalente

Pour s'affranchir de la charge des ions, on définira la conductivité équivalente Λ par :

$$\Lambda = \frac{\chi}{C \cdot z} \cdot 1000$$

$$z \mid \text{ charge commune} \rightarrow z = z_+ \cdot \nu_+ = |z_-| \cdot \nu_-$$

Pour un électrolyte de type



$$\text{et 1 é quivalent } M_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-} = \frac{1 \text{ mole } M_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}}{\nu_+ \cdot z_+} = \frac{1 \text{ mole } M_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}}{\nu_- \cdot |z_-|}$$

$$z = z_+ \cdot \nu_+ = |z_-| \cdot \nu_- \quad \text{et } \Lambda_m = z \cdot \Lambda \quad \text{ou } \Lambda = \frac{\Lambda_m}{z} = \frac{\Lambda_m}{z_+ \cdot \nu_+} = \frac{\Lambda_m}{|z_-| \cdot \nu_-}$$

où $C \cdot z =$ nombre d'équivalents-g d'électrolyte par litre de solution, z étant la charge commune des ions dans la formule de l'électrolyte (ex : $z = 1$ dans KCl, $z = 2$ dans $MgCl_2$, $z = 3$ dans $FeCl_3$).

La signification de Λ_m est donc la conductivité d'un cube de solution de 1 cm de côté contenant une mole d'électrolyte ($\Lambda_m C / 1000 = 1$, c'est-à-dire, 1 mole par ml).

La conductivité Λ correspond à la conductivité d'un cube de solution de 1 cm de côté contenant une mole de charges soit un équivalent-g d'électrolyte

$$\Lambda = \chi \text{ pour } C \cdot z / 1000 = 1, \text{ c'est-à-dire } 1 \text{ équivalent g / ml}$$

La conductivité équivalente ainsi définie ne devrait donc plus dépendre que de la mobilité des ions assurant le transport du courant.

Considérant la loi d'Ohm comme vérifiée, pour une tension aux bornes donnée, la conductivité est proportionnelle au courant.

Or, le courant de migration doit être proportionnel aux mobilités des ions puisque ces grandeurs permettent de connaître le nombre d'ions parvenant aux électrodes par unité de temps dans un champ électrique donné. Il en résulte que la conductivité est proportionnelle à la somme des mobilités de tous les ions de la solution :

$$\text{conductivité équivalente} \div \sum \text{ mobilités ions}$$

$$\Lambda = K \cdot \sum_i u_i = K \cdot (u_a + u_c)$$

Pour un électrolyte binaire, on a en effet 2 ions et donc u_a et u_c .

Les dimensions de Λ et de u étant respectivement $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ et $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ Volt}^{-1}$, le facteur K doit s'exprimer en coulombs par équivalents-g.

$$K = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \left(\text{cm}^2 \right)^{-1} \cdot \text{sec} \cdot \text{volt} = \text{coulombs} \cdot \text{eq}^{-1}$$

Cette quantité d'électricité associée à 1 équivalent-g de n'importe quelle substance, c'est le Faraday. D'où :

$$\Lambda = F \cdot \sum_i u_i = F \cdot (u_a + u_c)$$

Mais comme les mobilités varient avec la concentration, Λ dépend également de la concentration.

Cas des électrolytes forts

Pour les acides forts, les bases fortes et les sels complètement dissociés dans l'eau, la conductivité équivalente devrait être une constante pour chaque solution, indépendante de la dilution. Cependant, les actions interioniques qui diminuent avec la dilution donnent l'effet apparent d'un accroissement du degré de dissociation de la substance dissoute.

Il en résulte que la conductivité équivalente Λ décroît légèrement avec l'augmentation de concentration. On peut par extrapolation déterminer la valeur de la conductivité équivalente à dilution infinie Λ_0 (figure V.3.).

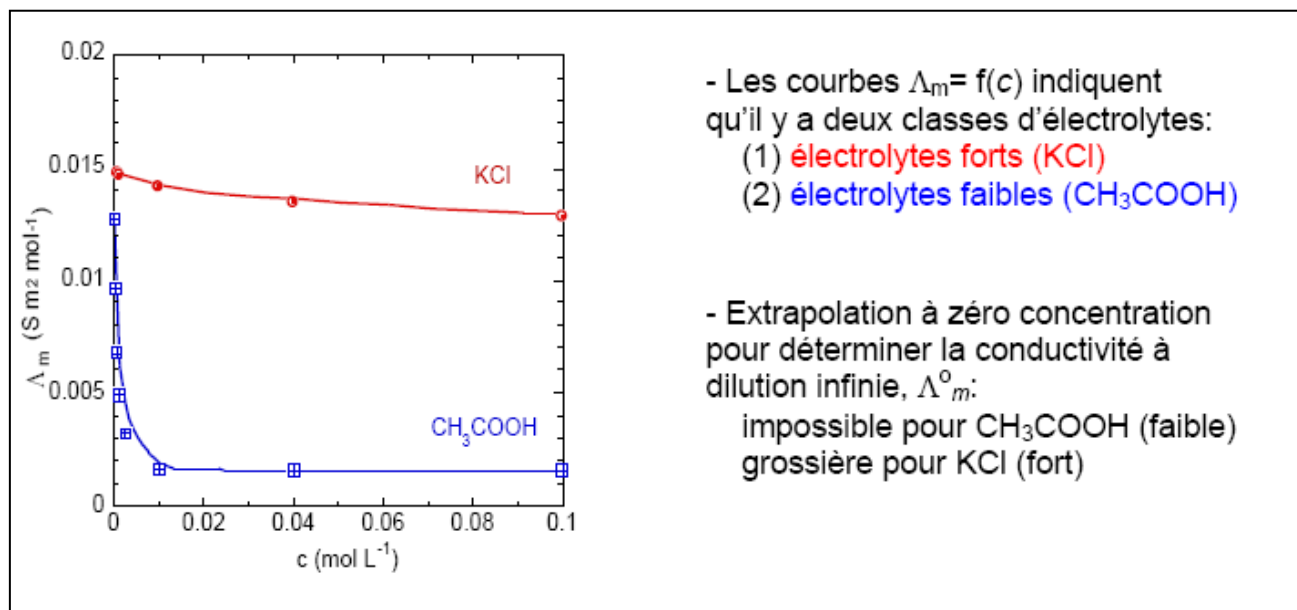


Figure V.3. : Extrapolation de la conductivité molaire à dilution infinie.

Cette limite est en général atteinte pour des concentrations de 10^{-3} à 10^{-4} éq-g par litre. La comparaison du Λ_0 des différents électrolytes à une même température élimine l'influence du facteur de concentration : c'est une grandeur caractéristique de l'électrolyte lui-même.

L'extrapolation est facile depuis que Kohlrausch (empiriquement) et Onsager (théoriquement) ont montré qu'aux valeurs de C assez faibles, il existe entre la conductivité équivalente à la concentration C , et la conductivité équivalente à dilution infinie Λ_0 , la relation :

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C}$$

Λ_0 = grandeur caractéristique de l'électrolyte lui-même pour $C \rightarrow 0$

où A est une caractéristique de chaque électrolyte. Λ est donc une fonction linéaire de \sqrt{C} .

De plus, pour $C \rightarrow 0$, on a :

$$\Lambda_0 = F \cdot \sum_i u_i^0 = \sum_i \lambda_i$$

$$\Lambda_0 = F \cdot (u_a^0 + u_c^0) = \lambda_a + \lambda_c$$

λ_a ; λ_c : conductivités ioniques équivalentes à dilution infinie

N.B. : on peut écrire la loi de Kohlrausch pour une concentration déterminée C et faire intervenir les conductivités ioniques pour cette concentration différente de la dilution infinie, mais alors les λ_i sont fonction de C et on les symbolisera par $\lambda_i(C)$; si cette indication n'est pas présente, les λ_i représentent les conductivités ioniques à dilution infinie.

Comme pour $C \rightarrow 0$, le cation et l'anion se comportent de façon indépendante, les termes λ_a et λ_c ne dépendent que de l'ion considéré. Il est par la suite facile de calculer Λ par additivité pour tout électrolyte, à partir des tables donnant λ_a et λ_c , c'est la **loi d'additivité de Kohlrausch**.

On peut également écrire :

$$1000 \cdot \chi = \Lambda \cdot C \cdot z = F \cdot \sum_i z_i \cdot u_i \cdot C_i$$

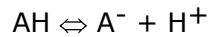
$$\text{avec } \lambda_i = F \cdot u_i$$

$$\chi = \frac{\Lambda}{1000} \cdot C \cdot z = \frac{F}{1000} \cdot \sum_i z_i \cdot u_i \cdot C_i = \frac{1}{1000} \cdot \sum_i z_i \cdot C_i \cdot \lambda_i$$

* Les concentrations C_i tiennent compte du coefficient stoechiométrique ν_i ($C_i = \nu_i \cdot C$)

Cas des électrolytes faibles

Rappelons tout d'abord que dans des solutions d'acide faible AH (par exemple CH_3COOH), une faible proportion seulement des molécules AH introduites à la concentration molaire globale C est dissociée en ions A^- et H^+ suivant un équilibre du type :



auquel on peut appliquer la loi d'action de masse :

$$\frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = K_a$$

K_a = constante de dissociation dépendant uniquement de la température.
On désigne généralement par "degré de dissociation α " le rapport :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre de molécules introduites}}$$

α pouvant varier de 0 (électrolyte très faible) à 1 (électrolyte fort, complètement dissocié). Dans ces conditions, on a évidemment pour l'acide AH :

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

En portant ces valeurs dans l'expression de la constante K_a , il vient :

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_a}{C} \quad \text{qui constitue la loi de dilution d'Ostwald.}$$

Cette loi permet de connaître α en fonction de C, par une équation du deuxième degré. On y remarque que lorsque C tend vers 0, le deuxième membre devient très élevé; comme il doit en être de même du premier, α tend vers 1 aux faibles concentrations (d'autant plus faibles que K_a est moins élevé), les électrolytes faibles seront entièrement dissociés.

Cette équation se simplifie si α est peu élevé (négligeable devant 1), on obtient simplement :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

Exemple : acide acétique : $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$

pour C = 0,2 et 0,002 on obtient respectivement :

$$\alpha = 0,01 \text{ (1\%)} \text{ et } 0,1 \text{ (10\%)}$$

$$\text{d'où : } [H^+] = \alpha \cdot C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ et } 2 \cdot 10^{-4}$$

Dans le cas des électrolytes faibles, la formule d'Onsager s'applique aux ions présents, de concentration $\alpha \cdot C$ (C = concentration totale, α est donné par la loi d'Oswald) d'où :

$$1000 \cdot \frac{\chi}{\alpha \cdot C} = \Lambda_0 - B \cdot \sqrt{\alpha \cdot C} \quad (\text{pour } z = 1)$$

Si l'on continue à appeler conductivité équivalente le rapport:

$$\Lambda = 1000 \cdot \frac{\chi}{C}$$

On en déduit :

$$\Lambda = \alpha \cdot (\Lambda_0 - B \cdot \sqrt{\alpha \cdot C})$$

Λ est alors une fonction compliquée de \sqrt{C} à cause de la présence du terme α et en portant Λ en fonction de \sqrt{C} , on obtient une courbe telle que celle de la figure V.3. (cas de l'acide acétique) qui ne se prête à aucune extrapolation facile. Néanmoins, en raison des lois d'additivité, Λ_0 est facile à calculer.

En raison des valeurs très faibles soit de α , soit de C , on peut fréquemment négliger le terme $B \cdot \sqrt{\alpha \cdot C}$ et l'on obtient :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

ce qui permet d'évaluer α à une concentration donnée par mesure de conductivité.

La loi de dilution d'Ostwald devient :

$$K = \frac{\Lambda^2 \cdot C}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}$$

Λ_0 d'un électrolyte faible

Soit à déterminer le Λ_0 d'un acide faible du type AH.

On a : $\Lambda_0^{\text{HA}} = \lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}^+}$

Ajoutons et retranchons le Λ_0 d'un électrolyte fort tel que NaCl et groupons les termes de la manière suivante :

$$\Lambda_0^{\text{HA}} = [\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}] + [\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}] - [\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}]$$

$$\Lambda_0^{\text{HA}} = \Lambda_0^{\text{NaA}} + \Lambda_0^{\text{HCl}} - \Lambda_0^{\text{NaCl}}$$

On exprime ainsi le Λ_0 d'un électrolyte faible en fonction de trois Λ_0 d'électrolytes forts qui sont faciles à déterminer expérimentalement.

Tableau 1 : Conductivités ioniques équivalentes à dilution infinie [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ éq}^{-1}$] à 25°C

H^+	: 349,81	$1/2 \text{ Ba}^{++}$: 63,63
Na^+	: 50,10	$1/2 \text{ Ca}^{++}$: 59,50
K^+	: 73,50	$1/2 \text{ Pb}^{++}$: 69,50
Ag^+	: 61,90	$1/2 \text{ Ni}^{++}$: 53,60
NH_4^+	: 73,55	$1/2 \text{ Fe}^{++}$: 54,00
Li^+	: 38,68	$1/2 \text{ Fe}^{+++}$: 68,40
		$1/2 \text{ Mg}^{++}$: 53,05
Cl^-	: 76,35	CH COO^-	: 40,90
I^-	: 76,84	IO_3^-	: 40,54
OH^-	: 198,30	$1/2 \text{ C}_2\text{O}_4^{=}$: 74,15
ClO_3^-	: 64,60	$1/3 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: 100,90
NO_3^-	: 71,46	$1/4 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: 110,50
BrO_3^-	: 55,74	$1/2 \text{ SO}_4^{=}$: 80,02
		$1/2 \text{ CO}_3^{=}$: 69,30

D'après ce tableau, on voit que, exception faite des ions H^+ et OH^- , tous les ions ont des conductivités équivalentes du même ordre de grandeur.

On s'attendrait toutefois à ce que les ions de petit rayon soient plus conducteurs que les autres; rappelons que l'influence de la grandeur du rayon ionique est compensée par le degré d'hydratation des ions qui est d'autant plus grand que l'ion a un rayon plus petit.

La valeur relativement élevée des conductivités des ions H^+ et OH^- est expliquée par leur mobilité exceptionnellement grande dont nous avons précédemment donné la raison.

Influence de la température sur la conductivité des électrolytes

Comme nous l'avons déjà signalé, la conductivité d'une solution d'électrolyte dépend de deux facteurs :

- 1° Le nombre d'ions présents dans la solution
- 2° La mobilité de ces ions.

La température influence différemment ces deux facteurs :

- a) La mobilité des ions croît avec la température, parallèlement à la diminution de viscosité de la solution. L'accroissement est de 2 à 2,5 % par degré pour la plupart des ions, mais est de l'ordre de 1,5 % pour H^+ et de 1,8 % pour OH^- .
- b) Pour un électrolyte faible, le degré de dissociation diminue généralement avec la température (la dissociation électrolytique est un phénomène exothermique). On a donc deux influences antagonistes. Suivant l'intervalle de température envisagé, c'est tantôt l'une, tantôt l'autre qui l'emporte.

Entre 10 et 90° C, l'influence de la mobilité est prépondérante.

On a en général :

$$\Lambda_0 = A' \cdot e \frac{-E}{RT}$$

Conductibilité électrique des électrolytes forts - Interprétation de l'effet de la concentration

Considérons un cation qui se meut dans un champ électrique stationnaire. En solution infiniment diluée, ce cation est attiré vers l'électrode négative. Il prend une vitesse uniforme déterminée par l'action des deux forces antagonistes; la force d'attraction exercée par le champ électrique et la force de freinage due à la viscosité du milieu (loi de Stokes). Dans ces conditions, on peut mesurer la conductivité équivalente limite Λ_0 de la solution.

Dans le cas d'une solution de concentration plus élevée, le cation est cette fois entouré d'une atmosphère ionique. Il sera encore attiré vers l'électrode négative mais à une vitesse moindre parce que deux forces de freinage nouvelles entrent en jeu .

- a) La première force retardatrice est due à l'électrophorèse (ou effet électrophorétique). L'atmosphère ionique du cation étant, en moyenne, chargée négativement, est attirée en sens inverse du cation. On peut montrer que le mouvement des ions de l'atmosphère ionique s'accompagne d'un entraînement des molécules de solvant. Le cation considéré progresse donc dans un liquide qui se meut en sens inverse de son propre mouvement, d'où un frottement supplémentaire par effet de viscosité (figure V.4.).

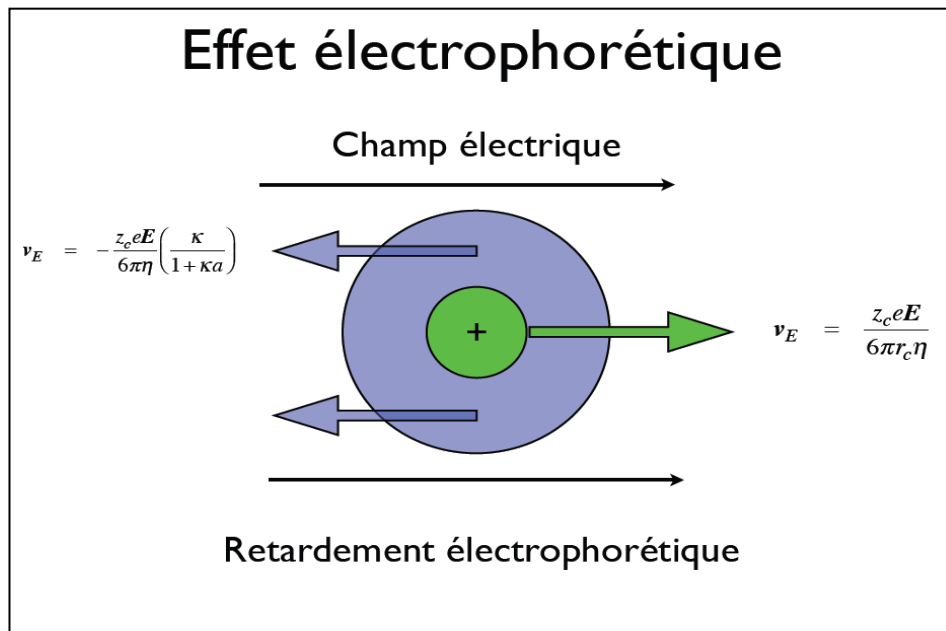


Figure V.4. : Effet électrophorétique.

- b) Dans un champ électrique, l'atmosphère ionique se déforme (figure V.5.) :

Temps de relaxation entre 1 et 1000 ns

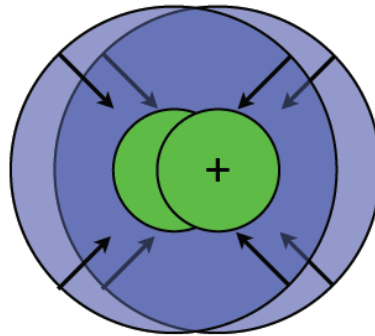


Figure V.5. : Déformation de l'atmosphère ionique.

En moyenne, la charge de l'atmosphère ionique reste égale et de signe contraire à celle de l'ion. Mais cette charge n'est plus uniformément répartie sur la sphère. Il y a un excès de charges positives devant l'ion et un excès de charges négatives derrière lui. Le cation est donc repoussé vers l'avant et attiré vers l'arrière.

De ce qui précède, il résulte que la conductibilité équivalente mesurée doit être plus petite que Λ_0 et l'on peut écrire :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \Lambda_E - \Lambda_D$$

où Λ_E correspond à la contribution de la force retardatrice d'électrophorèse et Λ_D à la contribution de la déformation de l'atmosphère ionique.

Onsager a calculé la valeur de ces deux termes. Pour un électrolyte supposé complètement dissocié en deux ions monovalents, la forme générale de la relation liant Λ et la concentration est la suivante :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A'' + B \cdot \Lambda_0 \cdot \sqrt{C})$$

où A'' et B sont des constantes dépendant uniquement de la température et du solvant. Cette formule donne d'excellentes vérifications expérimentales pour des concentrations inférieures à 0,001 M.

Dissociation de l'eau pure

L'eau parfaitement pure présente à 18°C une conductivité spécifique de $3,82 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

On peut donc assimiler l'eau pure à un électrolyte faible très peu dissocié suivant l'équation :



L'équilibre est défini par :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{or } [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ moles/litre}$$

On peut donc calculer facilement les valeurs du degré de dissociation α et de la constante de dissociation K.

On a à 18°C :

$$\Lambda_0 = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} = 489,0$$

$$\Lambda = \chi \cdot \frac{1000}{C} = 3,8 \cdot 10^{-8} \cdot 18$$

$$\text{d'où : } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1,4 \cdot 10^{-9}$$

c'est-à-dire qu'une molécule sur 10^9 environ est dissociée.

Connaissant α , on obtient K par la loi de dilution :

$$K = 55,5 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,1 \cdot 10^{-16}$$

A partir de ces valeurs, on peut calculer les concentrations en ions H^+ et OH^- dans l'eau pure.

$$\text{Le produit ionique } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 0,605 \cdot 10^{-14}$$

d'où :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \approx 10^{-7} \text{ ion-g / l à } 18^\circ \text{ C}$$

Ce calcul montre que le pH de l'eau pure doit bien être égal à 7.

Conductivité de l'eau

eau parfaitement pure : $\chi = 3,82 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

eau de conductivité : $\chi = 0,1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

eau distillée : $\chi = 1 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

eau non purifiée : $\chi = 1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
(eau de la distribution)

Remarque : l'eau pure saturée d'air fait monter la conductivité à $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ par le fait du CO_2 atmosphérique.

On peut admettre la relation approximative : $C_{\text{CO}_2} = 8 \cdot 10^5 \cdot \chi \text{ mg / l}$

qui permet d'évaluer la pureté globale d'une eau par mesure de conductivité.

Préparation de l'eau de conductivité

a) Par distillation : il faut plusieurs tours de distillation dans le quartz, le verre ayant une solubilité appréciable comme le montrent les chiffres suivants :

$$1 \text{ distillation dans le verre } \chi = 2,0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$3 \text{ distillations dans le verre } \chi = 1,0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$3 \text{ distillations dans le quartz } \chi = 0,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b) Par échange d'ions : sur une résine mixte

(c'est-à-dire capable d'absorber les cations de l'eau en échange d'ions H^+ et les anions en échange de OH^-), on arrive facilement à une conductivité de $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

D. NOMBRE DE TRANSPORT DES IONS

Comme nous l'avons montré, le passage du courant dans la solution résulte du mouvement des différents ions et en première approximation ces mouvements peuvent être considérés comme indépendants (pour les solutions diluées), c'est la loi de Kohlrausch qui donne la formule :

$$\chi = \frac{F \cdot \sum |z_i| \cdot u_i \cdot C_i}{1000}$$

Certains ions contribuent plus au transport du courant et à la conductivité que d'autres.

On définit le nombre de transport t_i de chaque ion présent dans la solution, c'est la conductivité de l'ion divisée par la conductivité totale

$$t_i = \frac{|z_i| \cdot C_i \cdot u_i}{\sum_j |z_j| \cdot C_j \cdot u_j}$$

et comme le courant de migration i est proportionnel à la conductivité χ de la solution

on peut également écrire que $t_i = \frac{i_{\text{migration ion}}}{i_{\text{migration total}}}$

Chaque nombre de transport représente la contribution de chaque ion au transport du courant par migration, on a nécessairement :

$$\sum_i t_i = 1$$

Pour un électrolyte binaire cela se réduit à : $t^+ + t^- = 1$

à dilution infinie :

$$\Lambda_0 = F \cdot (u_+^0 + u_-^0)$$

$$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$$

Pour une concentration donnée C, on peut également écrire :

$$\Lambda = F \cdot (u_+ + u_-)$$

$$\Lambda = \lambda_+^{(c)} + \lambda_-^{(c)}$$

A partir de ces expressions, on peut également exprimer les nombres de transport en fonction :

- des mobilités
- des conductivités ioniques équivalentes

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} ; \quad t_+^0 = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} ; \quad t_i = \frac{\lambda_i^{(c)}}{\Lambda}$$

On a une variation légère de t_i , u_i et λ_i avec la concentration à cause des interactions ioniques.

Pour des mélanges d'électrolytes, on peut évaluer les nombres de transport par la formule :

$$t_i = \frac{|z_i| \cdot C_i \cdot \lambda_i^{(c)}}{\sum_{\gamma} |z_{\gamma}| \cdot C_{\gamma} \cdot \lambda_{\gamma}^{(c)}} \quad \text{avec } \lambda_{\gamma} = F \cdot u_{\gamma}$$

en particulier :

$$t_i^0 = \frac{\lambda_i}{\sum_{\gamma} \lambda_{\gamma}}$$

Exemple :

Evaluation de Λ_0^{HCl} et de t_{H^+} et t_{Cl^-} à dilution infinie

$$\lambda_{\text{H}^+} = 350 \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 75,8 \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$\Lambda_0^{\text{HCl}} = 350 + 75,8 = 425,8 \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$t_{\text{H}^+}^0 = \frac{350}{425,8} = 0,82$$

$$t_{\text{Cl}^-}^0 = \frac{75,8}{425,8} = 0,18$$

Quelle conclusion peut-on tirer ?

Evaluation de Λ_0^{NaOH} , de t_{OH^-} et de t_{Na^+} à dilution infinie pour NaOH

$$\Lambda_0^{\text{NaOH}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} = 50,11 + 198 = 248,11$$

$$t_{\text{OH}^-}^0 = \frac{198}{248,11} = 0,798$$

$$t_{\text{Na}^+}^0 = \frac{50,11}{248,11} = 0,202$$

Détermination expérimentale des nombres de transport par la méthode Hittorf

On les détermine généralement par des mesures de variation de concentration des électrolytes suite à une électrolyse effectuée dans une cellule spéciale où les compartiments anodique et cathodique sont séparés; cette cellule de Hittorf est également conçue pour récupérer de manière précise les contenus de ces compartiments de façon à titrer l'électrolyte anodique et l'électrolyte cathodique après électrolyse.

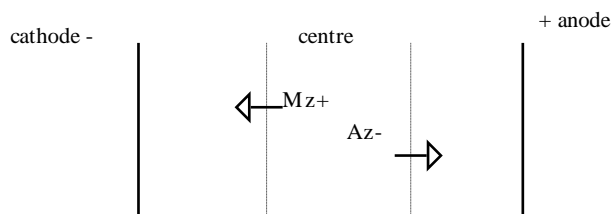
On contrôle par ailleurs le nombre de coulombs ayant traversé la cellule afin de connaître par l'application de la loi de Faraday la quantité d'électrolyte décomposé.

Le courant doit être suffisamment faible pour éviter tout échauffement ; il doit néanmoins permettre une modification de concentration suffisante pour un titrage précis et ceci dans le temps le moins long possible pour éviter l'intervention de la diffusion. On règle le courant entre 10 et 20 mA.

Pour un électrolyte de type $M_{v^+}^{z^+} A_{v^-}^{z^-} \rightarrow v^+ \cdot M^{z^+} + v^- \cdot A^{z^-}$

et 1 équivalent
$$M_{v^+}^{z^+} A_{v^-}^{z^-} = \frac{1 \text{ mole } M_{v^+}^{z^+} A_{v^-}^{z^-}}{v^+ \cdot z^+} = \frac{1 \text{ mole } M_{v^+}^{z^+} A_{v^-}^{z^-}}{v^- \cdot |z^-|}$$

Si on considère la cellule de Hittorf représentée schématiquement ci-dessous



En supposant d'abord que l'on a fait passer au travers de cette cellule une quantité d'électricité égale à un faraday, on fait le bilan de matière dans les compartiments anodique et cathodique .

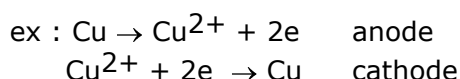
Rappelons que pour un faraday passé dans la cellule, on a 1 équivalent de matière déposé à la cathode et 1 équivalent ayant réagi à l'anode ;

On convient que ce qui rentre dans le compartiment considéré est pris positivement et ce qui sort de ce compartiment est affecté d'un signe négatif .

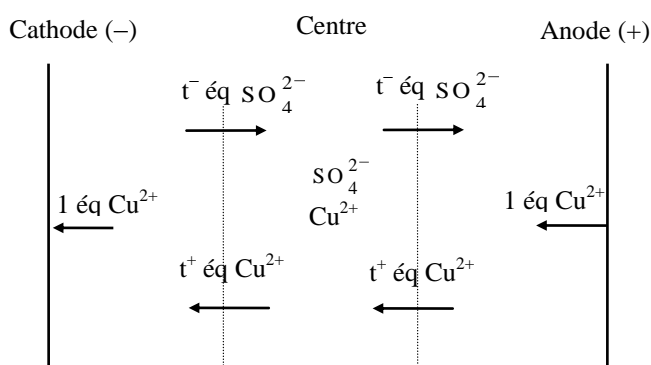
Après avoir établi ces bilans, on tient compte de ce que Q coulombs seulement sont passés dans le système.

Exemples d'application

1) les cations se dissolvent à l'anode et se déposent à la cathode



et $t^+ + t^- = 1$



Bilan cathodique

$$-1 \text{ éq Cu}^{2+} + t^+ \cdot \text{éq Cu}^{2+} - t^- \cdot \text{éq SO}_4^{2-}$$

$$- (1 - t^+) \cdot \text{éq Cu}^{2+} - t^- \cdot \text{éq SO}_4^{2-}$$

$$- t^- \cdot \text{éq CuSO}_4 \rightarrow \text{perte à la cathode}$$

Bilan anodique

$$1 \text{ éq Cu}^{2+} - t^+ \cdot \text{éq Cu}^{2+} + t^- \cdot \text{éq SO}_4^{2-}$$

$$(1 - t^+) \cdot \text{éq Cu}^{2+} + t^- \cdot \text{éq SO}_4^{2-}$$

$$t^- \cdot \text{éq CuSO}_4 \rightarrow \text{gain à l'anode}$$

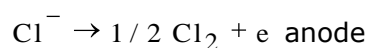
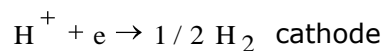
En réalité, on ne fait pas passer 1 F, mais Q coulombs, d'où on tire :

La perte à la cathode exprimée en équivalent de $\text{CuSO}_4 = - t^- \cdot \frac{Q}{F}$

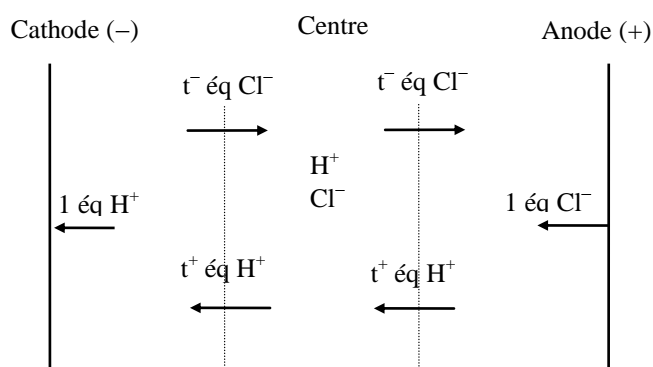
Le gain à l'anode exprimé en équivalents de $\text{CuSO}_4 = + t^- \cdot \frac{Q}{F}$

2) les cations se déposent à la cathode et les anions réagissent à l'anode

ex : électrolyse de HCl avec des électrodes de Pt



On a également dans ce cas $t^+ + t^- = 1$



Bilan cathodique

$$-1 \text{ eq H}^+ + t^+ \cdot \text{eq H}^+ - t^- \cdot \text{eq Cl}^-$$

$$-(-t^+) \cdot \text{eq H}^+ - t^- \cdot \text{eq Cl}^-$$

$$-t^- \cdot \text{eq HCl}$$

bilan anodique

$$-1 \text{ eq Cl}^- - t^+ \cdot \text{eq H}^+ + t^- \cdot \text{eq Cl}^-$$

$$-(-t^-) \cdot \text{eq Cl}^- - t^+ \cdot \text{eq H}^+$$

$$-t^+ \cdot \text{eq HCl}$$

Pour une quantité Q cbs passée dans la cellule , on tire :

$$\text{la perte cathodique en équivalents de HCl} = -t^- \cdot \frac{Q}{F}$$

$$\text{la perte anodique en équivalents de HCl} = -t^+ \cdot \frac{Q}{F}$$

Le nombre de transport d'une espèce ionique varie avec la nature et la concentration de l'électrolyte, il n'est donc pas spécifique d'une espèce.

Ex : Solution CuSO_4 0.05 M

$$t_{\text{Cu}^{++}} \approx 0,4 \quad \text{et} \quad t_{\text{SO}_4^-} \approx 0,6$$

Solution CuSO_4 0,05 M + 0,05 M H_2SO_4

$$\rightarrow t_{\text{Cu}^{++}} \text{ diminue} \quad \text{et} \quad t_{\text{H}^+} \text{ grand}$$

Pour $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

$$\lambda_{\text{H}^+} = 349,82 \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{SO}_4^-} = 79,8$$

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\lambda_{\text{Cu}^{2+}}}{\sum \lambda_i}$$

LOI DE HITTORF ou Loi de la migration

Soit une solution d'un électrolyte binaire HCl dont on réalise l'électrolyse entre deux électrodes de platine .

Schématisons l'électrolyseur de la façon représentée ci-dessous .

On y distingue une région anodique voisine de l'anode, une région cathodique et une région mitoyenne. Deux files de signes + et - représentent les ions H_3O^+ et Cl^- répartis de manière homogène dans les trois régions (répartition A)

	ANODE	+	CENTRE	-	CATHODE
(Pt) INATTAQ.	A	+++++	++++	+++++	(Pt) INATTAQ.
	B	+++++	++++	++	
	C	++++	++++	++++	
3 HCl		----	----	----	3 HCl
	D	+++	++++	+++++	
5 HCl perdus		---	----	----	1 HCl Perdu

Si on fait passer une quantité d'électricité égale à 6 Faradays dans l'électrolyseur, d'après la loi de Faraday, il se déposera 6 ions g d' H^+ représentés par 6+ et simultanément à l'anode 6 ions-g de Cl^- représentés par 6-, ce qui entraîne une perte totale équivalente de 6 équivalent-g d' HCl. S'il n'existait aucun phénomène de migration, la situation après l'électrolyse serait celle représentée par la répartition B; des charges + se seraient

accumulées à l'anode et des charges – à la cathode. Une différence de potentiel considérable naîtrait ainsi entre les pôles en raison du déséquilibre des charges.

En réalité, cette éventualité ne se produit pas grâce à la migration simultanée des ions dans les deux sens .

L'état permanent de neutralité électrique peut cependant être réalisé de plusieurs manières.

Supposons que les vitesses de migration soient égales; dans ce cas, l'équilibre des charges de signes contraires se rétablira par le glissement de chaque file d'ions de trois cases dans chaque sens .

Dans chacune des régions anodique et cathodique, la concentration de l'électrolyte sera également appauvrie de la perte de 3 équivalents-g d' HCl (répartition C).

Si au contraire, on suppose que l'ion H^+ migre 5 fois plus vite que Cl^- , un même état de neutralité électrique sera atteint par glissement des anions de 1 rang vers la gauche et de 5 rangs vers la droite. Dans ce cas la perte anodique vaut 5 fois la perte cathodique, car sur les 6 molécules-g d' HCl disparues, 5 proviennent du voisinage de l'anode et 1 du voisinage de la cathode .

La concentration de la région mitoyenne n'a pas changé dans les deux cas (répartition D).

De ces exemples, découle immédiatement la loi de Hittorf : les quantités d'électrolyte qui disparaissent à la cathode et à l'anode sont entre elles comme les mobilités de l'anion et du cation.

$$\frac{P_c}{P_a} = \frac{u_a}{u_c} \quad \text{et} \quad \frac{t_a}{t_c} = \frac{u_a}{u_c} = \frac{P_c}{P_a}$$

$$\text{on a :} \quad \frac{P_c}{P_a} = \frac{\frac{u_a}{u_a + u_c}}{\frac{u_c}{u_a + u_c}} = \frac{t_a}{t_c}$$

$$\text{et} \quad t_a = \frac{P_c}{P_a} \cdot (1 - t_a) \Rightarrow t_a = \frac{P_c}{P_a + P_c}$$

$$t_c = \frac{P_a}{P_a + P_c}$$

Exercices sur les nombres de transport.

1. Une cellule de transport à anode et cathode de cuivre est remplie avec une solution de nitrate de cuivre. Après le passage du courant électrique, un coulomètre à argent, placé en série a produit 0,02 mole de nitrate d'argent tandis que la solution cathodique a perdu 0.006 mole de nitrate de cuivre.
 - Ecrire les réactions aux électrodes, le gain et la perte par transport dans chaque compartiment ;
 - Calculer le nombre de transport de l'ion nitrate ($t^- = 0,6$).
2. Une solution initialement de 0,05 M en KOH a été parcourue par un courant électrique qui a déposé 47,7 mg de cuivre dans le coulomètre à cuivre mis en série. A la fin de l'électrolyse, la solution cathodique pesait 80 g et le titrage a montré qu'elle était de 0,0548 M. Les deux électrodes sont en platine. Calculer le nombre de transport de l'ion K^+ ($t^+ = 0,256$).
3. Pour déterminer les nombres de transport, on a utilisé une solution de nitrate d'argent contenant 0,0074 g d'AgNO₃ par gramme d'eau. Les électrodes étaient en argent. L'expérience terminée, 25 g de solution anodique comprenaient 0,2553 g de AgNO₃. Dans le coulomètre à cuivre en série, 0,023 g de cuivre se sont déposés au cours de l'expérience. Calculer les nombres de transport des ions Ag⁺ et NO₃⁻ ($t^+ = 0,423$ et $t^- = 0,587$).
4. Une solution de CuSO₄ est électrolysée dans une cellule de transport utilisant une cathode de cuivre et une anode de platine. La cathode de cuivre subit une variation de masse de 0,1272 g pendant l'électrolyse et la solution du compartiment cathodique perd 0,0012 mole de sulfate de cuivre.
 - Ecrire les réactions ayant lieu par Faraday aux deux électrodes ;
 - Calculer le nombre de transport de l'ion Cu²⁺ dans la solution de CuSO₄ ($t^+ = 0,4$).
5. Une solution de HCl 0,01 M est soumise à une électrolyse dans une cellule à transport à électrodes de platine.
 - Etablir les transformations qui ont lieu dans le compartiment cathodique et le bilan par Faraday ;
 - Le compartiment cathodique contient 100 g de solution et le nombre de transport de l'ion chlorure dans HCl est de 0,18. Pendant combien de secondes un courant de 0,1 A doit-il traverser la cellule afin que la concentration de la solution cathodique varie de 1% ? ($t = 56,6$ s)
6. Une solution de sulfate de cuivre contenant 1 g de CuSO₄ pour 41,59 g d'eau a été électrolysée entre une anode en cuivre et une cathode en platine. Après électrolyse, 54,706 g de solution cathodique donnent par analyse 1,026 g en CuSO₄. Au cours de l'électrolyse, on recueille 0,6934 g d'Ag dans un coulomètre à Ag mis en série dans le circuit.
 - Calculer le nombre de transport de SO₄²⁻ et de Cu²⁺ ($t^- = 0,504$ et $t^+ = 0,496$).

7. On électrolyse une solution de HCl de concentration initiale 0,15 M dans une cellule de Hittorf avec électrodes de platine. A la fin de l'électrolyse, on a recueilli 45,5 g de solution anodique ($d=1$) de concentration 0,08 M en HCl. On observe un dégagement de chlore à l'anode. De plus, dans un coulomètre à gaz placé en série, on a recueilli 24 cm^3 d'oxygène à 19°C et 755 mmHg.

- Etablir les bilans anodique et cathodique et calculer les nombres de transport à partir des données ($t^+=0,8$ et $t^-=0,2$) ;
- Vérifier votre réponse si on sait que :

$$\lambda_{H^+}^0 = 350 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-}^0 = 75,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

8. On électrolyse une solution de NaBr 0,1 M dans une cellule de Hittorf à anode Ag/AgBr et cathode de platine. En fin d'électrolyse, la solution anodique ($V=85 \text{ ml}$) contient $7 \cdot 10^{-3}$ moles de NaBr et on constate que la solution du compartiment cathodique (pour lequel on suppose un rendement de 100%) a subi une alcalinisation : 10 cm^3 d' H_2SO_4 0,15 M seront nécessaires pour la neutraliser.

- Ecrire les réactions aux électrodes et le bilan du compartiment anodique ;
- Calculer le nombre de transport de l'ion bromure dans ce compartiment ($t^+=0,5$).

9. Une solution de KOH 0,01M est électrolysée dans une cellule de transport à électrodes de platine.

- Etablir les transformations et le bilan par Faraday pour les deux compartiments ;
- Le compartiment cathodique contient 100 cc de solution et le nombre de transport de K^+ vaut 0,25. Pendant combien de temps un courant de 0,01 A doit-il traverser la cellule pour que la concentration du compartiment cathodique varie de 1% par rapport à la concentration initiale ? ($t=386 \text{ s}$)

10. On fait passer un courant de 0,0275 A dans une cellule de Hittorf contenant du NaCl 0,05 M pendant 1 h (dégagement de chlore à l'anode). Après électrolyse, la concentration du compartiment anodique est de 0,045 M en NaCl et la solution anodique correspondante pèse 80 g (densité = 1). L'anode est en titane ruthénié (inattaquable) et la cathode en platine (inattaquable).

- Etablir l'expression des bilans anodique et cathodique ;
- Calculer les nombres de transport de Cl^- et Na^+ d'après le bilan anodique ($t^+=0,39$ et $t^-=0,61$).

11. Une solution de NaOH est électrolysée dans une cellule de transport à cathode de platine et anode soluble de zinc.

- Ecrire les réactions aux électrodes et donner le bilan cathodique.
- Sachant que la solution du compartiment anodique subit une variation de 0,006 eq/h et que le nombre de transport des cations Na^+ est de 0,161. Déterminer le courant traversant la cellule d'électrolyse ($I=1A$).