

**Université d'El-Oued**  
**Faculté des sciences et de la technologie**

## **Cours d'électrochimie et corrosion**

**Domaine** : Sciences et techniques

**Parcours** : licence génie des procédés

**Unité** : d'Enseignement fondamentale 5 (UEF 5C)

**Matière** : électrochimie et corrosion

**Intitulé** : électrochimie et corrosion

**Volume horaire globale** : 45 heures (1 cours, 1 TD)

**Nombre des crédits** : 2

**Electrochimie et corrosion**

**Pr. LANEZ Touhami**

**Septembre 2008**

**Programme****I- Partie : Electrochimie****Chapitre I-1 électrochimie des solutions**

- 1- Conductivité électrique, mobilité, dissociations électrolytiques
- 2- Loi de Debye-Huckel, activité

**Chapitre I-2 Thermodynamique électrochimique**

- 1- Equilibres thermodynamiques (équilibre d'une électrode, tension, loi de Nernst et ses applications).
- 2- Prévisions des réactions Redox

**Chapitre I-3 cinétique électrochimique**

- 1- vitesse d'une réaction électrochimique
- 2- cinétique d'activation et approximation de Tafel
- 3- cinétique de diffusion
- 4- Polarographie

**Chapitre I-4 applications électrochimiques**

- 1- Electrocatalyse
- 2- Piles et accumulateurs
- 3- Electrosynthèse
- 4- Electroanalyse

**II- Partie : Corrosion****Chapitre II-1 définition principale types de corrosion****Chapitre II-2 principes thermodynamiques appliqués à la corrosion**

- 1- Processus intervenant dans la corrosion
- 2- Moteurs de corrosion
- 3- Diagramme E-pH

**Chapitre II-3 Cinétique des processus de corrosion**

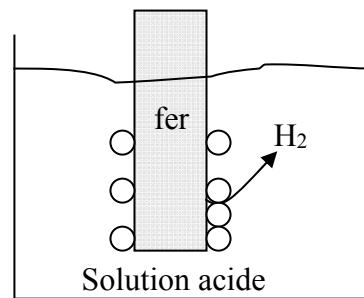
## Conducteur électrique

C'est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. On distingue deux types des conducteurs : électronique lorsque les particules chargées sont des électrons et ionique lorsque les particules sont des ions.

## Réaction électrochimique

C'est une réaction hétérogène de transfert de charge qui se produit à l'interface de deux conducteurs, elle met en jeu des molécules, des atomes, des ions et des électrons. Elle correspond à un changement de mode de conduction.

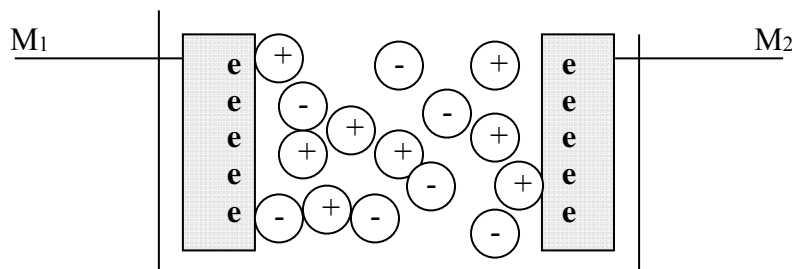
**Exemple** : la dissolution du fer métallique dans un milieu acide est une réaction électrochimique.



**Figure 1.1** réaction électrochimique

## Système électrochimique

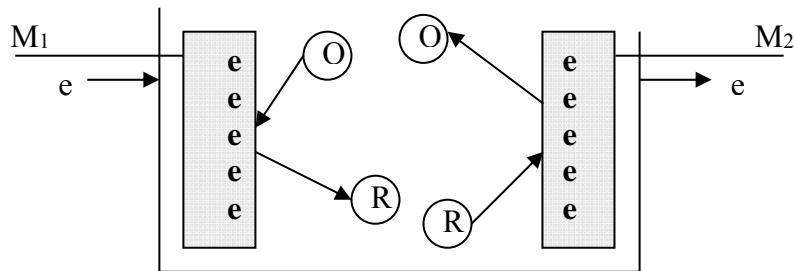
Est un système formé de l'association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, le conducteur électronique est souvent appelé électrode et le conducteur ionique est souvent appelé électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface.



**Figure1.2** système électrochimique

Association de deux conducteurs électroniques (électrodes)  $M_1$  et  $M_2$  et un conducteur ionique (électrolyte)  $S$

Lorsque l'on fait passer du courant électrique dans la cellule prétendante il se produit une réaction électrochimique à l'interface électrode/électrolyte. Le transfert de charge sur l'un des interfaces est en sens inverse par rapport à l'autre. Les espèces qui se déplacent vers  $M_1$  sont des oxydants (O) ils acceptent à la surface  $M_1$  des électrons et se transforment en réducteurs (R). A la surface de  $M_2$  il y a transfert de charge d'espèces du conducteur ionique au conducteur électronique, les espèces qui cèdent des électrons sont des réducteurs (R) ils se transforment en oxydants (O).



**Figure1.3** passage du courant et réactions électrochimiques

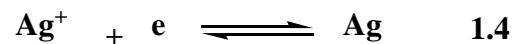
La réaction de transfert des électrons s'écrit de la manière suivante



Les espèces (O) et (R) peuvent appartenir toutes deux à l'électrolyte par exemple la réaction :

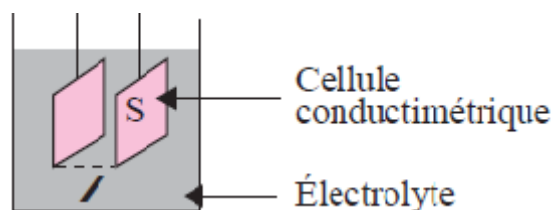


ou l'une de deux peut appartenir au électrode par exemple la réaction de disposition de l'argent,



### Conductivité

On considère deux électrodes planes, parallèles, identiques en forme, nature et surface, plongeant dans une solution électrolytique. Les deux électrodes sont séparées par une distance  $l$  et reliées à une source de courant alternatif.



La résistance  $R$  de la solution est alors proportionnelle à  $l$  et inversement proportionnelle à  $S$ . L'homogénéité des formules oblige alors à introduire une caractéristique intrinsèque de la solution, la résistivité  $\rho$  de la solution.

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

Si  $R$  est en  $\Omega$ ,  $l$  en m,  $S$  en  $m^2$ , alors  $\rho$  sera en  $\Omega.m$ .

### Conductivité spécifique

La conductivité spécifique de la solution est définie comme étant la conductivité d'une quantité d'électrolyte dans un cube de dimension 1cm.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad S.cm^{-1}$$

Par suite on appellera conductivité de la solution lorsque les dimensions du cube différent de 1 cm.

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad S.cm^{-1}$$

On remarque que la conductivité d'une solution peut être obtenue à partir d'une mesure directe des paramètres  $R$ ,  $l$ , et  $S$ .

Le rapport  $\frac{l}{S}$  est désigné par  $K$ , constante de cellule. Si  $l$  est en m et  $S$  en  $m^2$ , alors  $K$  est en  $m^{-1}$ .  $K$  est déduit à partir d'une mesure de la résistance lorsque la cellule est remplie d'une solution étalon de KCl de concentration 0.1 mol/l, dont la conductivité est connue, qu'on prendra à la température de la salle, donc des solutions.

$$\chi = \frac{K}{R}$$

On a ici, sous forme de tableau, les valeurs des conductivités, exprimées en  $mS.cm^{-1}$ , de solutions de chlorure de potassium, à 0.1 mol/l à diverses températures.

Température (° C)	Conductivité $\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )
17	10.95
18	11.19

19	11.43
20	11.67
21	11.97
22	12.15
23	12.39
24	12.64
25	

La constante K, une fois obtenue, est utilisée pour déduire la valeur de la conductivité de la solution inconnue par une simple mesure de la résistance de cette solution.

### Conductivité équivalente

La conductivité équivalente  $\Lambda$  est défini comme étant la conductivité d'une solution contenant un équivalent gramme d'électrolyte dans un volume V entre deux électrodes de distance l égale 1 cm.

On aura alors

$$\Lambda = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \frac{S \cdot l}{l^2} = \chi \frac{V}{l^2}$$

Pour l = 1 cm on a

$$\Lambda = \chi V \quad \text{Sm}^2$$

Pour une solution qui contient un seul équivalent gramme on a

$$C = \frac{1}{V}$$

La conductivité équivalente devienne

$$\Lambda = \frac{\chi}{C} \quad \text{S.m}^{-1} \cdot \text{ég-g}^{-1} \cdot \text{l}$$

Si on exprime l (le litre) en m<sup>3</sup> on obtient

$$\Lambda = 10^{-3} \frac{\chi}{C} \quad \text{S.m}^2 \cdot \text{ég-g}^{-1}$$

La conductivité de la solution est fonction des espèces en solution, ainsi que de leur concentration, est égale par définition à,

$$\chi = 10^3 \sum_i C_i \lambda_i^0 Z_i$$

Le terme  $\lambda_i^0$  est appelé "conductivité molaire limite", à dilution infinie, de l'ion considéré.

On peut donc calculer la conductivité d'une solution à partir des conductivités ioniques molaires.

On donne ici un tableau indiquant la conductivité molaire limite pour des ions usuels:

Ion	$\lambda^\circ$ (en S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	3.50.10 <sup>-2</sup>
Na <sup>+</sup>	5.01.10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup>	7.35.10 <sup>-3</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.34.10 <sup>-3</sup>
HO <sup>-</sup>	1.99.10 <sup>-2</sup>
F <sup>-</sup>	5.54.10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	7.63.10 <sup>-3</sup>
Br <sup>-</sup>	7.81.10 <sup>-3</sup>
I <sup>-</sup>	7.70.10 <sup>-3</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.14.10 <sup>-3</sup>
HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.46.10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.09.10 <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,6.10 <sup>-2</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,784.10 <sup>-2</sup>

On remarque que la conductivité des ions hydronium H<sup>+</sup> et hydroxyde OH<sup>-</sup> est beaucoup plus importante que celle des autres ions.

**Exemple** : la conductivité d'une solution de chlorure de sodium NaCl à 10<sup>-2</sup> mol/l à 25°C (le facteur 1000 vient de la conversion des m<sup>3</sup> en l)

$$\chi = 10^3 \sum_i C_i \lambda_i^0 Z_i = 10^3 (5.01.10^{-3} \times 10^{-2} + 7.63.10^{-3} \times 10^{-2}) = 0.126 \text{ S.m}^{-1}$$

### Conductivité équivalente limite

C'est la conductivité de la solution à dilution infinie, elle est donnée par :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \Lambda_C = \Lambda^0$$

Si on porte la conductivité de la solution  $\Lambda$  en fonction de la racine carrée de la concentration, on distingue de types d'électrolytes.

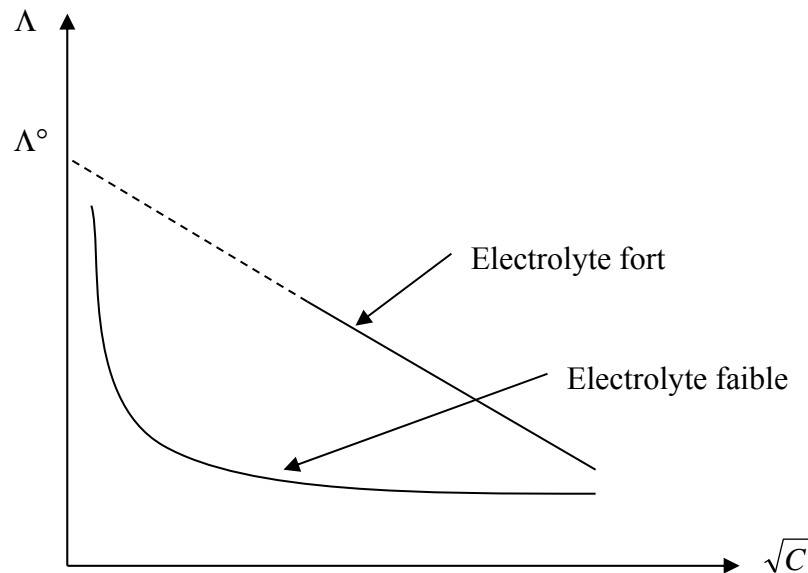
### Electrolytes forts

$$\Lambda = \Lambda^0 + K\sqrt{C} \quad \text{loi de Kohlrausch}$$

On peut ainsi déterminer  $\Lambda^0$  par l'extrapolation à zéro de la concentration.







### Electrolytes faibles

La conductivité des électrolytes faibles ne vérifie pas la relation de Kohlrausch précédente et l'extrapolation à zéro de la concentration devient délicate.

### Loi de migration indépendante des ions

A dilution infinie, les ions migrent indépendamment, de sorte que la conductivité équivalente limite est égale à la somme des conductivités équivalentes limites des cations et anions.

$$\Lambda^{\circ} = \nu_{+}\lambda_{+}^{\circ} + \nu_{-}\lambda_{-}^{\circ}$$

$\nu_{+}$  et  $\nu_{-}$  sont respectivement le nombre des cations et d'anions par molécule d'électrolyte.

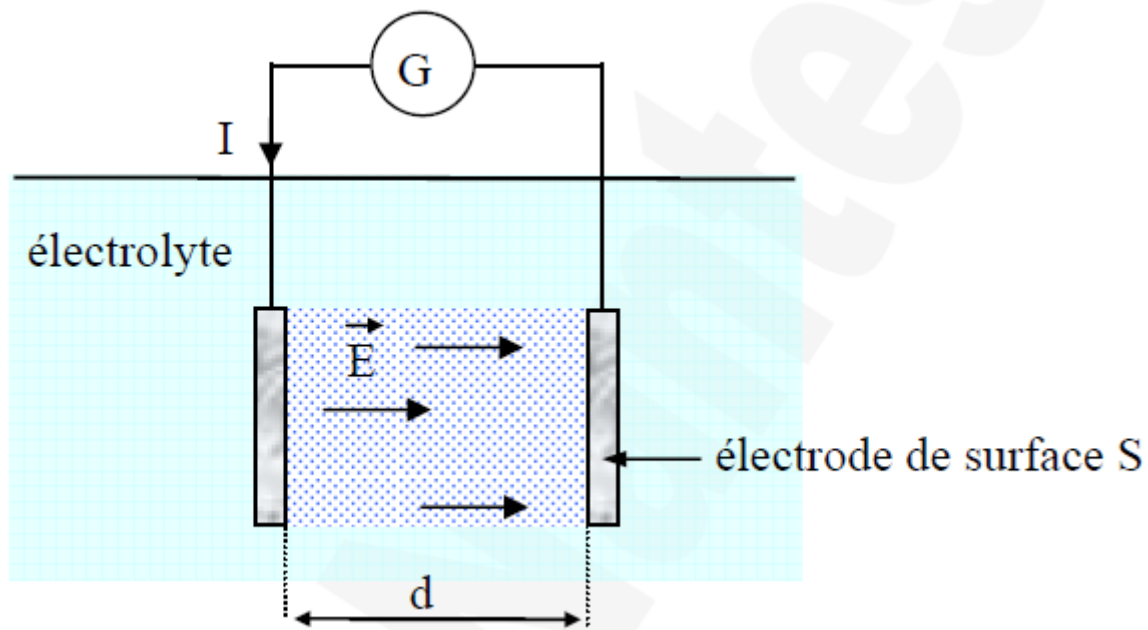
La loi de migration indépendante des ions permet de calculer la conductivité équivalente limite d'un électrolyte faible en se basant sur les conductivités ioniques d'un électrolyte fort.

**Exemple :** calculer la conductivité équivalente limite de l'acide acétique à 25°C, l'extrapolation des courbes de la conductivité équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration a donné les valeurs de  $\Lambda^{\circ}$  suivantes :  $\Lambda^{\circ}(\text{HCl}) = 426.1$ ,  $\Lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 91$ ,  $\Lambda^{\circ}(\text{NaCl}) = 126.5 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ .

Solution de l'exemple au cours

### Mobilité ionique

Deux électrodes planes, parallèles, de surface S et distante de d sont reliées aux pôles d'un générateur alternatif (Il est préférable de ne pas utiliser un générateur continu pour éviter la polarisation des électrodes). Les surfaces S sont en regard l'une de l'autre et sont plongées dans un électrolyte.



Soit un ion (solvaté), assimilé à une sphère de rayon  $r$ , se déplaçant, à la vitesse  $\vec{v}$  dans l'électrolyte. L'ion est alors soumis à deux forces :

Une force électrique  $\vec{F}_e$  d'intensité constante.  $E$  est la norme du vecteur champ électrique

Une force de freinage  $\vec{F}_r$  force dont l'intensité augmente avec la vitesse de l'ion.

Les forces de freinage qui s'exercent sur cet ion sont équivalentes à une force de frottement unique donnée par la relation

$$\vec{F}_r = -k \vec{v} = -6\pi\eta r \vec{v}$$

$\eta$  : viscosité de la solution ;  $k > 0$  une constante qui dépend de la taille de l'ion.

Au bout d'un temps relativement court, les deux forces se compensent et l'ion atteint, alors, une vitesse limite obtenue à partir de la relation fondamentale de la dynamique donnée par

$$m \vec{\gamma} = q \vec{E} - k \vec{v}$$

La vitesse limite est atteinte pour  $\vec{\gamma} = 0$  soit

$$\vec{v} = \frac{q}{k} \vec{E}$$

$k$  étant un nombre positif,  $\vec{v}$  et  $\vec{E}$  sont de même sens pour  $q$  positive, et de sens contraire pour  $q$  négative.

On pose par définition la mobilité de l'ion donnée par la relation suivante :

$$\mu = \frac{|q|}{k} = \frac{|q|}{6\pi\eta r}$$

**Remarque :** On constate, alors, que la mobilité de l'ion dépend de l'ion (charge et « taille ») mais aussi du milieu ( $\eta$ ) dans lequel il évolue. Les forces de viscosité sont, de plus, sensibles aux variations de température de sorte que la mobilité l'est aussi.

Il en résulte

$$\vec{v} = \mu_+ \vec{E} \quad \text{pour les cations}$$

$$\vec{v} = \mu_- \vec{E} \quad \text{pour les anions}$$

Plus la vitesse limite sera importante et plus la mobilité de l'ion est importante.

Quelques ordres de grandeur : Mobilités de quelques ions, en solution aqueuse, à 298 K,

Ion	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
$\mu$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> S <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> )	52			205	362

Remarque : La mobilité des ions hydronium et hydroxyde est nettement supérieure à celle des autres ions.

La mobilité ionique explique la différence de la conductivité de l'électrolyte fort ayant la même concentration.

Solution 0.1 mol/l	Conductivité Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
KCl	128.96
NaCl	106.7
HCl	391.32

Les ions H<sup>+</sup> sont plus mobiles en solution que les ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.

La mobilité ionique est liée à la conductivité ionique par la relation suivante

$$\lambda_i = F\mu_i$$

F le Faraday.

**Nombre de transport**

Le nombre de transport est défini comme étant la fraction de courant transportée par les ions d'un certain type, il est donné par

$$t_i = \frac{I_i}{I}$$

$I_i$  le courant transporté par l'ion  $i$  et  $I$  le courant total traversant la solution.

Il peut être aussi défini comme suit :

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\lambda}$$

$\lambda_i$  la conductivité des ions immigrants et  $\lambda$  la conductivité de la solution.

Pour éviter le problème d'interactions ionique, on utilise les valeurs des nombres de transport limite (à dilution infinie) donné par :

$$t_i^0 = \frac{\lambda_i^0}{\sum_i \lambda_i^0}$$

### Relation entre la mobilité ionique et le nombre de transport

On remplace la relation  $\lambda_i = F \mu_i$  dans la relation précédente on obtient à dilution infinie

$$t_i^0 = \frac{\mu_i^0}{\sum_i \mu_i^0}$$

Et à dilution finie

$$t_i = \frac{\mu_i}{\sum_i \mu_i}$$

### Exemple

Les mobilités ioniques en  $\text{m}^2\text{S}^{-1}\text{V}^{-1}$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  sont :

$$\mu_{\text{H}^+} = 3.623 \cdot 10^{-7}, \mu_{\text{Cl}^-} = 7.91 \cdot 10^{-8}, \mu_{\text{Na}^+} = 5.91 \cdot 10^{-8}$$

a- Quelle proportion du courant transportée par les protons dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 1mM.

b- si 1M d'NaCl est ajouté à la solution d'acide, quelle est la nouvelle proportion du courant transportée par les protons.

### Solution

a- La proportion du courant transportée par les protons :

$$I_{H^+} = \frac{3.623 \cdot 10^{-7}}{3.623 \cdot 10^{-7} + 7.91 \cdot 10^{-8}} =$$

b- La nouvelle proportion du courant transportée après l'ajout d'NaCl

$$I_{H^+} = \frac{3.623 \cdot 10^{-7}}{3.623 \cdot 10^{-7} + 7.91 \cdot 10^{-8} + 5.91 \cdot 10^{-8}} =$$

### Application de la mesure de la conductivité

#### Détermination de coefficient de dissociation

La conductivité d'une solution d'un électrolyte faible AB à la concentration  $C_0$  est donnée par

$$\chi = \sum_i C_i \lambda_i^0 Z_i = Z_+ C_+ \lambda_+^0 + Z_- C_- \lambda_-^0$$

On a

$$C_+ = C_- = \alpha C_0 \quad \text{et} \quad \Lambda = \frac{\chi}{C_0}$$

D'où

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$$

A faible concentration on a

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Ce qui donne

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

Pour la détermination expérimentale de coefficient de dissociation par conductimétrie, la substance chimique doit être dissoute dans l'eau distillée. Les concentrations des substances à tester ne doivent pas dépasser 0,01 M ou la moitié de la concentration de saturation ; pour faire les solutions on doit employer la substance sous la forme la plus pure qu'on puisse trouver.

Si la substance n'est que faiblement soluble, elle peut être dissoute dans une petite quantité de solvant miscible à l'eau avant d'être diluée pour atteindre les concentrations indiquées ci-dessus. Si on a utilisé un co-solvant pour améliorer la solubilité, on doit vérifier l'absence d'émulsions dans les solutions, à l'aide d'un faisceau Tyndall. Quand des solutions tampons sont utilisées, la concentration du tampon ne doit pas excéder 0,05 M. La température doit être contrôlée à  $\pm 1^\circ\text{C}$  près au moins. L'expérience doit, de préférence, être réalisée à  $20^\circ\text{C}$ .

#### Détermination de la constante de dissociation

La constante de dissociation d'un électrolyte peut être déterminée à partir de coefficient de dissociation, en employant la loi de dilution d'Ostwald,

$$K = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda^2 C_0}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$

### Détermination de la constante de solubilité d'un sel peu soluble

La concentration des ions ainsi que la constante de solubilité d'un sel peu soluble MX peut être également obtenue à partir de la mesure de la conductivité d'une solution saturée de ce sel.

$$K_s = [M^+][X^-] = C^2$$

Du à la faible solubilité du sel, on peut assimiler  $\Lambda$  à  $\Lambda^0$ .

$$\Lambda \approx \Lambda^0 = \frac{\chi}{C} \quad \text{d'où} \quad C = \frac{\chi}{\Lambda^0}$$

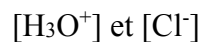
### Titration conductimétrique

Les propriétés conductrices des électrolytes proviennent des ions libres qu'ils présentent. Pour un électrolyte dilué, la conductivité mesurée entre deux électrodes de platine diminue si la concentration ionique augmente et vice-versa. La courbe de titration conductimétrique est obtenue en traçant la variation de la conductivité de la solution titrée en fonction de la quantité ajoutée de la solution titrante.

### Dosage d'un acide fort par une base forte

**Exemple** dosage d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_0$  par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C'_0$ .

- Au point de départ les ions existants, en négligeant les ions de l'eau, sont



La conductivité dans ce point est donnée par la relation suivante :

$$\chi = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) C_0$$

Est une valeur maximale due à la conductivité élevée des ions  $[H_3O^+]$ .

- Avant le point d'équivalent acidobasique, la réaction de dosage est



La conductivité des ions  $Cl^-$  reste constante, une partie des ions  $[H_3O^+]$  ( $\lambda^0 = 350$ ) sont remplacés par les ions  $[Na^+]$  ( $\lambda^0 = 50$ ). La conductivité de la solution est donc diminuée. Elle est donnée par la relation

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$$

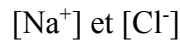


Les concentrations  $[Na^+]$ ,  $[H_3O^+]$  et  $[Cl^-]$  sont données par :

$$[Na^+] = \frac{C_0'v}{V}, \quad [H_3O^+] = \frac{C_0V_0 - C_0'v}{V} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V}$$

Avec  $V = V_0 + v$ ,  $v$  est le volume d'hydroxyde de sodium ajoutée.

- Au point équivalent les ions existants, en négligeant toujours les ions de l'eau, sont



La conductivité est donc

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-}^0 \times [Cl^-]$$

Avec

$$[Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V} \quad \text{et} \quad [Na^+] = \frac{C_0'v}{V}$$

Si  $C_0 = C_0'$  alors on a

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V} = C$$

La conductivité est donnée par

$$\chi = (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)C$$

- Après le point équivalent la soude ajoutée introduit dans la solution des ions  $[Na^+]$  ( $\lambda^0 = 50$ ) et  $[OH^-]$  ( $\lambda^0 = 200$ ). La conductivité de la solution augmente. Elle est donnée par

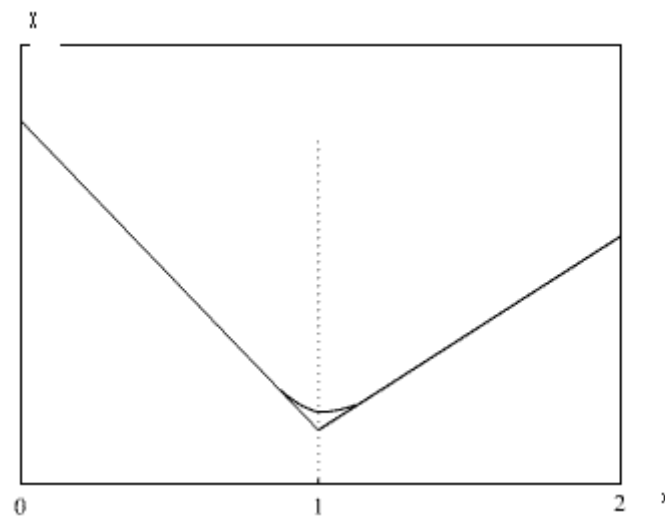
$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 [OH^-] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$$

Les concentrations  $[Na^+]$ ,  $[OH^-]$  et  $[Cl^-]$  sont données par :

$$[Na^+] = \frac{C_0'v}{V}, \quad [OH^-] = \frac{C_0'v - C_0V_0}{V} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = \frac{C_0V_0}{V}$$

Le tableau suivants regroupe les concentration et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques

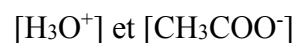
x	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	$\chi$
x = 0	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	-	-	$(\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)C_0$
x < 1	$\frac{C_0V_0 - C_0'v}{V}$	$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C_0'v}{V}$	-	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$
x = 1		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C_0'v}{V}$		$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-}^0 \times [Cl^-]$
x > 1		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C_0'v}{V}$	$\frac{C_0'v - C_0V_0}{V}$	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 [OH^-] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-]$



### Dosage d'un acide faible par une base forte

**Exemple** dosage d'une solution d'acide acétique de concentration C<sub>0</sub> par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C'<sub>0</sub>.

- Au point de départ les ions existants, en négligeant les ions de l'eau, sont

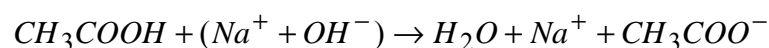


La conductivité dans ce point est donnée par la relation suivante :

$$\chi = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0)C_0$$

Est une valeur minimale à cause de la faible dissociation de l'acide acétique.

- Avant le point d'équivalent acidobasique, la réaction de dosage est



Augmentation de conductivité à cause de la dissociation de l'acide acétique

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 [H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-}^0 [CH_3COO^-]$$

La concentration de chaque espèce est calculée d'une façon analogue du dosage d'un acide fort par une base forte.

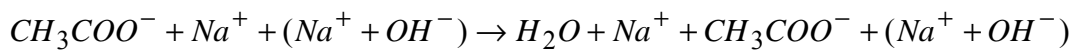
- Au point équivalent les ions existants, en négligeant toujours les ions de l'eau, sont



La conductivité est donc

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{CH_3COO^-}^0 \times [CH_3COO^-]$$

- Après le point équivalent

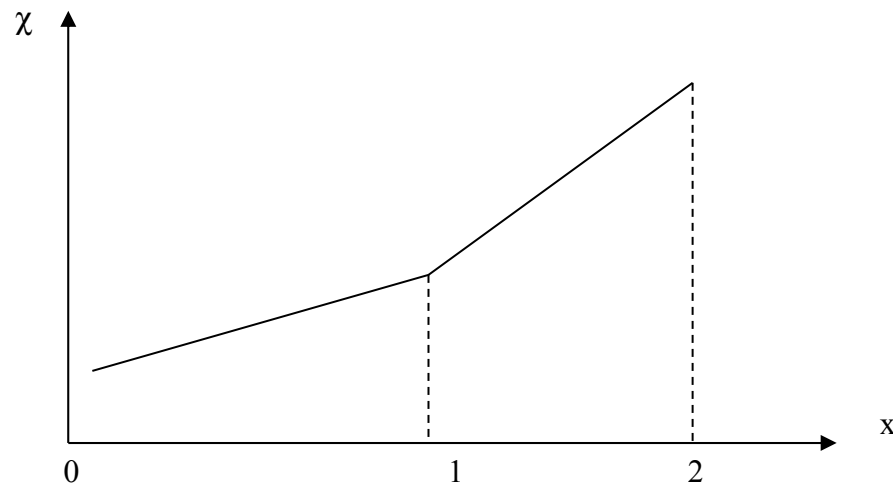


Augmentation de conductivité à cause des ions  $[OH^-]$  et  $[Na^+]$  introduits dans la solution

$$\chi = \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 [OH^-] + \lambda_{CH_3COO^-}^0 [CH_3COO^-]$$

Le tableau suivant regroupe les concentrations et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques

x	$[H_3O^+]$	$[ACO^-]$	$[Na^+]$	$[OH^-]$	$\chi$
$x = 0$	$C_0$	$C_0$	-	-	$(\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)C_0$
$x < 1$	$\frac{C_0V_0 - C_0'v}{V}$	$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C_0'v}{V}$	-	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{H_3O^+}^0 \times [H_3O^+] + \lambda_{ACO^-}^0 \times [ACO^-]$
$x = 1$		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C_0'v}{V}$		$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{ACO^-}^0 \times [ACO^-]$
$x > 1$		$\frac{C_0V_0}{V}$	$\frac{C_0'v}{V}$	$\frac{C_0'v - C_0V_0}{V}$	$\lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{OH^-}^0 \times [OH^-] + \lambda_{ACO^-}^0 \times [ACO^-]$



### Dissociations électrolytiques

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

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

Traditionnellement, on distingue les électrolytes forts, qui sont dissociés complètement en solution diluée (bases et acides forts et leurs sels), et les électrolytes faibles, qui ne sont que partiellement dissociés (la plupart des acides organiques).

### Dissolution d'un composé ionique dans un solvant polaire

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

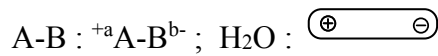
#### Dissociation

Lorsque un composé ionique AB est plongé dans l'eau, les molécules du solvant assimilables à des dipôles électriques, viennent arracher par interaction électrostatique les ions du solide (cristal) en présentant leur pôle + aux anions et leur pôle - aux cations.

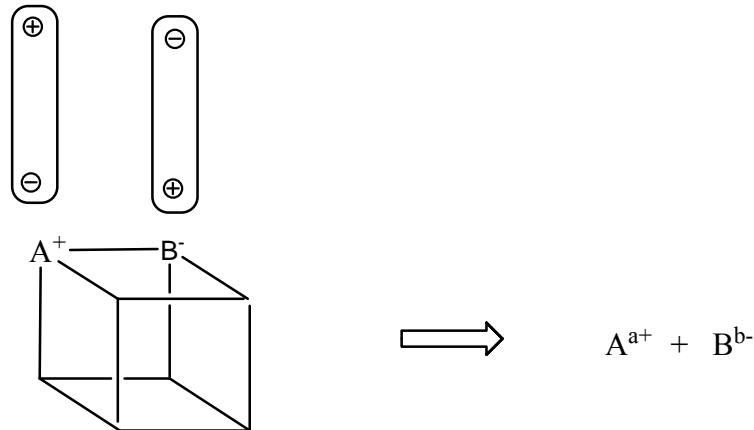
Attirés par les molécules du solvant polaire, les ions se libèrent du cristal ionique : c'est la dissociation.

Le cristal AB libère ainsi des ions  $A^{a+}$  et des ions  $B^{b-}$ , qui peut être illustré comme suit :

Les molécules AB et  $H_2O$  peuvent être présentées sous les formes suivantes :

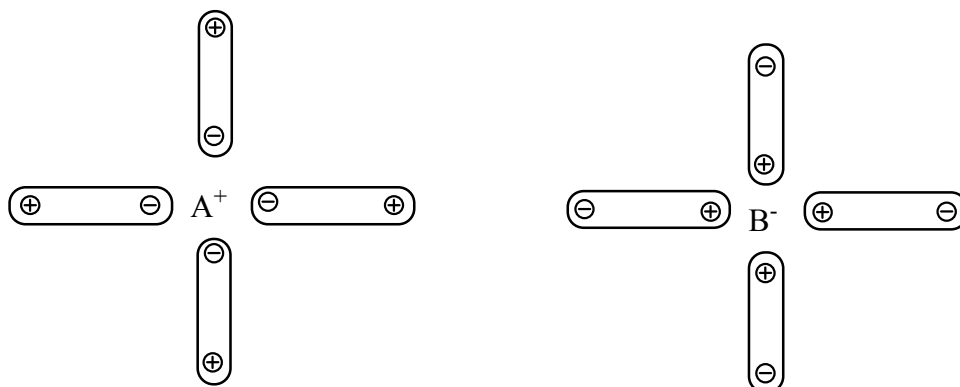


- l'eau détache les ions  $A^{a+}$  et  $B^{b-}$  de la structure cristalline.
- l'eau dissocie ces ions par insertion entre ces ions.



### Solvation des ions

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



### Remarques

- Dans le cas où le solvant est de l'eau, on parle d'hydratation et d'ions hydratés.

- On note alors les ions hydratés  $A^{a+}aq$  et  $B^{b-}aq$  pour signifier que ces ions sont hydratés en solution aqueuse.
- L'ion  $H^+$  provenant d'un atome d'hydrogène n'est qu'un proton ; dans l'eau, il s'hydrate en se liant à une molécule d'eau et forme alors l'ion oxonium  $H_3O^+$ . On écrira ainsi  $H^+aq$  ou  $H_3O^+aq$ .

### Dispersion des ions solvatés

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

### Loi de Debye-Huckel, activité (1923)

Dans les solutions diluées, l'activité d'un électrolyte s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée, il est nécessaire de corriger le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité

### Notion d'activité

Un ion donné dans une solution non diluée est entouré d'une atmosphère ionique, où prédominent les ions de signes contraires.

Les écarts avec les lois des solutions diluées sont notables ; pour tenir compte de ces écarts on fait des corrections de concentrations.

### Activité d'un ion

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

### Activité d'un électrolyte

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

$$a = a_+ a_-$$

### Coefficient d'activité

On appelle coefficient d'activité  $\gamma$  le rapport de l'activité à la concentration

$$\gamma = \frac{a}{C}$$

Pour un cation  $\gamma_+ = \frac{a_+}{C_+}$  et pour un anion  $\gamma_- = \frac{a_-}{C_-}$

Pour les solutions diluées  $a = C$

### Moyen d'activité et activité moyenne

Pour les électrolytes biatomique de type AB exemple NaCl

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

$$a = a_+ a_- = \gamma_+ \gamma_- C^2$$

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

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

$$a = \gamma_{\pm}^2 C^2$$

Pour les électrolytes polyatomique de type ApBq exemple CaCl<sub>2</sub>

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

$$a = a_+^p a_-^q = C^p C^q p^p q^q \gamma_+^p \gamma_-^q$$

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

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[p+q]{\gamma_+^p \gamma_-^q}$$

$$a = p^p q^q C^{p+q} \gamma_{\pm}^{p+q}$$

### Force ionique

#### Définition

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

Ces modèles font intervenir un paramètre qui a la dimension d'une concentration (mol/l) et qui s'appelle la force ionique I son unité est le Debye.

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

Dans cette formule, z<sub>i</sub> est le nombre de charge de l'espèce i et c<sub>i</sub> sa concentration molaire.

La force ionique est liée à la concentration molaire par la relation suivante :

$$I = KC$$

K est une constante qui dépend de la valence des ions.

Le tableau suivant montre la constante K pour différentes valeurs de charge

Cation/anion	X <sup>-</sup>	X <sup>2-</sup>	X <sup>3-</sup>	X <sup>4-</sup>
M <sup>+</sup>	1	3	6	10

$M^{2+}$	3	4	15	12
$M^{3+}$	6	15	9	42
$M^{4+}$	4	12	42	16

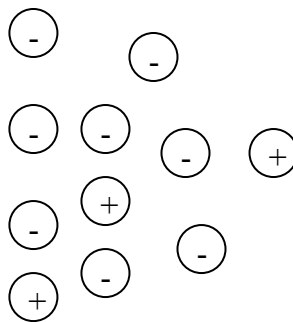
Le modèle de Debye-Hückel sert à calculer le coefficient d'activité. Le modèle repose sur la modélisation de l'écart à l'idéalité des solutions par l'effet dû aux interactions électrostatiques entre les ions de la solution.

### Model des ions dans la théorie de Debye-Hückel

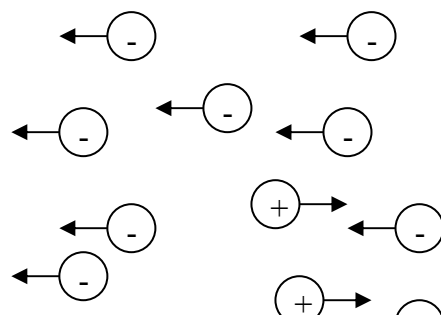
Arrhenius a attribué la variation de la conductivité équivalant avec la concentration des électrolytes faibles à la dissociation, mais il ne peut rendre compte de cette variation observée pour les électrolytes forts.

La théorie de Debye-Hückel est la base de la conception moderne des électrolytes forts.

Considérons la conductivité d'un électrolyte fort, complètement dissocié en solution, NaCl par exemple. Chaque ion sodium attire les ions chlorures et tend à repousser les autres ions sodium. Donc chaque ion sodium est entouré par un nuage dans lequel prédominent les ions chlorures. Inversement, chaque ion chlorure est entouré par un nuage dans lequel les ions sodium sont majoritaires.



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





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

Si la solution est diluée, les ions sont éloignés les uns des autres et la densité du nuage se diminue, les forces d'interaction interioniques diminuent alors la vitesse de l'ion augmente et la conductivité équivalente de la solution croît.

Cette variation continue jusqu'à la dilution infinie, dans laquelle les ions sont séparés les uns des autres par une distance infinie et les interactions deviennent nulles. A dilution infinie la conductivité est maximale.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0.51 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + 0.0033 R_i \times \sqrt{I}}$$

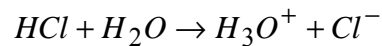
Ri est le diamètre de l'ion hydraté exprimé en pm.

### Application du modèle de Debye-Hückel

Calcul de pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 0.1 mol/l.

- Calcul par le modèle très simplifié

L'équation de dissociation de l'acide est



Calculant la force ionique

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

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -0.51 \times 1^2 \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0.851$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -0.51 \times 1^2 \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0.851$$

Calcul du coefficient d'activité moyen

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[1+1]{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1} = \sqrt{0.851 \times 0.851} = 0.851$$

Calcul du pH :

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1.07$$

- Calcul par le modèle simplifié

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 900 \times \sqrt{0.1}} = -0.0832 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0.920$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 300 \times \sqrt{0.1}} = -0.123 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0.885$$

Calcul du coefficient d'activité moyen

$$\gamma_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1}} = \frac{1}{\sqrt{0.920 \times 0.885}} = 0.902$$

Calcul de pH

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1.04$$

La valeur expérimentale de pH = 1.11.

## Chapitre I-2 Thermodynamique électrochimique

### Définition

#### Système électrochimique

Dans ce système intervient le champ électrique crée par des différences de potentiel entre les phases des système (exemple entre l'électrode et l'électrolyte).

#### Avancement d'une réaction

Soit la réaction suivante

$$\sum \nu_i A_i = 0$$

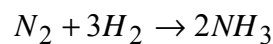
$A_i$  : espèces chimiques prenant part à la réaction,  $\nu_i$  : coefficients stoechiométriques, positifs pour les produits de réaction (produits obtenus) et négatifs pour les produits réactifs (produits réagissants).

Le nombre de moles  $n_i$  de chaque constituant  $A_i$  varie au cours du temps

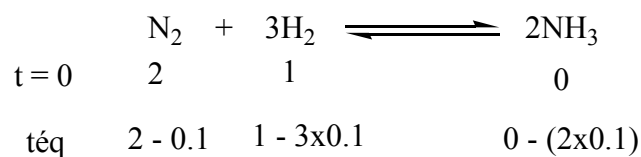
On appelle avancement de la réaction le rapport

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Exemple : soit la réaction



Si on mélange initialement 2 moles d'azote ( $n_1$ ) et 1 mole d'hydrogène ( $n_2$ ), au début le nombre de moles de l'ammoniac ( $n_3$ ) est égale à zéro. Après un temps donné le nombre de moles de chaque constituant varie, il devient par exemple,



$$dn_{N_2} = 2 - 1.9 = 0.1 ; \quad dn_{H_2} = 1 - 0.7 = 0.3 ; \quad dn_{NH_3} = 0 - (-0.2) = 0.2$$