

la conductivité électrique de solutions

1- Électrolytes

2- Mobilité des ions

3- Conductivité des solutions d'électrolytes

4- Conductivité équivalente

1- Électrolytes

Une solution: mélange homogène (solide liquide ou gazeux) d'un ou plusieurs "solutés" dans un "solvant", en grand excès par rapport au(x) soluté(s).

On distingue :

- les solutés moléculaires non ioniques ($C_6H_{12}O_6$, CH_3CH_2OH , ...)
- les solutés ioniques ou "électrolytes" ($NaCl$, Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, ...)

Mis en solution dans un solvant polaire (comme l'eau), les solutés ioniques vont se dissocier plus ou moins complètement en ions Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} ,...

Les solutions d'électrolytes peuvent être divisées en 2 classes

Les électrolytes forts: (presque) totalement dissociés en solution



T_0 c

T 0

mc

nc

Le nombre de particules en solution est :

$(m+n)c$ = osmolarité

Les électrolytes faibles : partiellement dissociés en solution

Caractérisés par leur degré de dissociation

$\alpha = \text{nb de molécules dissociées} / \text{nb total de molécules}$



T_0	c	0	0
T	$c - \alpha$	$m\alpha c$	$n\alpha c$

$$\begin{aligned} \text{Osmolarité} &= (c - \alpha) + m\alpha c + n\alpha c \\ &= c [1 + \alpha (m + n - 1)] \\ &= c \cdot i \end{aligned}$$

i coefficient d'ionisation de Van't Hoff

2- Mobilité des ions

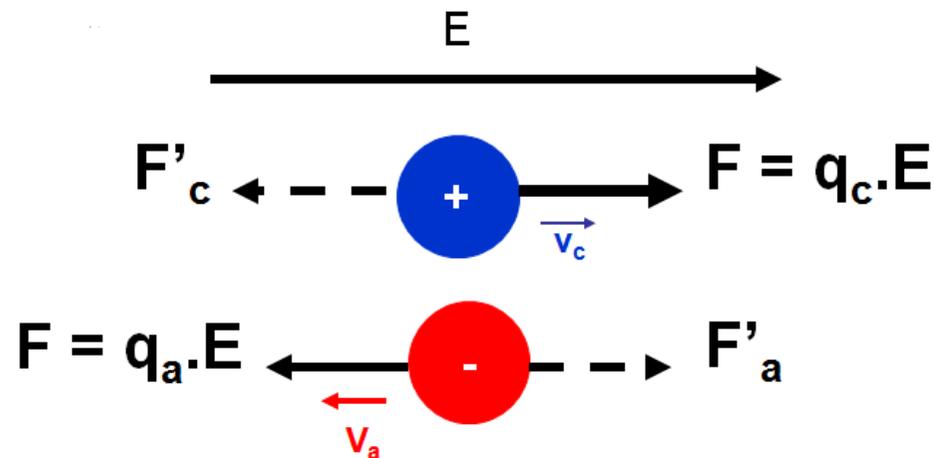
Si on soumet la solution à un champ électrique E chaque ion subit une force colinéaire au champ électrique

$$\vec{F} = \pm q \cdot \vec{E}$$

donc une accélération et se déplace à une vitesse v

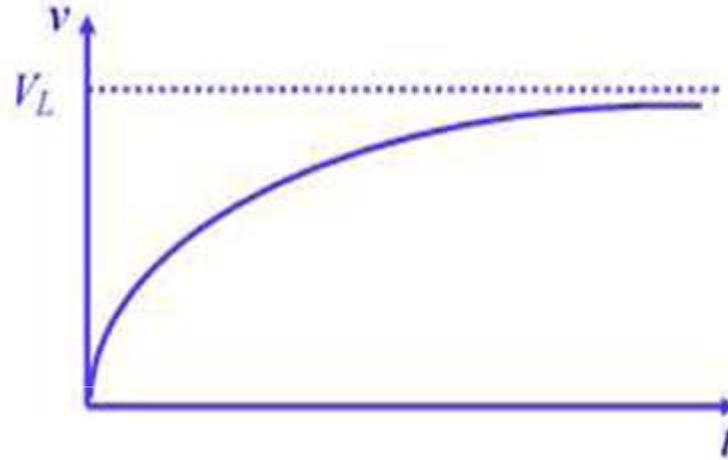
Il subit également de la part du milieu une force de frottement visqueux due aux interactions soluté-solvant:

$$\vec{F}' = -6 \pi \eta r \vec{v} \quad r = \text{rayon ionique}$$



Au bout d'un certain temps

- la force de frottement est égale et opposée à, la force électrique,
- la résultante des forces est nulle,
- l'accélération devient nulle, on est alors en régime stationnaire,
- l'ion se déplace avec une vitesse constante



$$F = q \cdot E$$

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

$$F = F'$$

$$v = \text{cte} = \frac{q \cdot E}{6 \pi \eta r} = u \cdot E = u \cdot V/l$$

u = mobilité de l'ion

$$v = u \cdot E = u \cdot V/l$$

La mobilité d'un ion dépend de plusieurs facteurs :

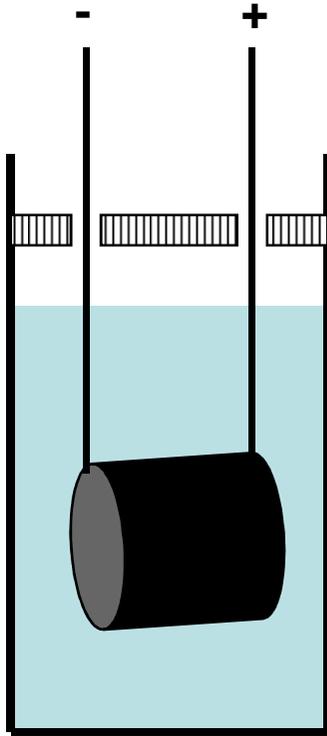
- **la charge** q de l'ion : plus l'ion est chargé, plus il se meut rapidement ;
- **la viscosité** du solvant ;
- **la taille** de l'ion : plus il est volumineux, moins il se déplace vite ;
- **la température** dont dépend la viscosité du solvant : elle décroît quand T croît
- **la concentration ionique** du milieu : elle ralentit la progression de l'ion.

$$u = \frac{q}{6\pi\eta r}$$

s'exprime en ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

3- Conductivité des solutions d'électrolytes

définition



Soit une solution d'électrolyte comprise entre 2 plaques parallèles et de section **S** séparées d'une distance **l**

la résistance de cette cellule est:

$$R(\Omega) = \rho(\Omega.m) \frac{l(m)}{s(m^2)}$$

$$R = \rho.l/s = [1/\lambda] . [l/s]$$

$$\lambda = \frac{1}{R} \frac{l}{s} = \frac{1}{Rk} \quad k = s/l$$

$$\lambda = \frac{1}{R} \frac{l}{s} = \frac{1}{Rk}$$

La conductivité des liquides comme celle des solides, est l'inverse d'une résistivité et s'exprime en **Siemens.m⁻¹ (S.m⁻¹)** ou ohm⁻¹.m⁻¹, ou mho.m⁻¹

pour déterminer λ , il faut connaître **R** et **k**

La conductivité des solutions dépend de:

- la mobilité des ions
- leur concentration
- du coefficient de dissociation des molécules en solution pour les électrolytes faibles

4- conductivité équivalente

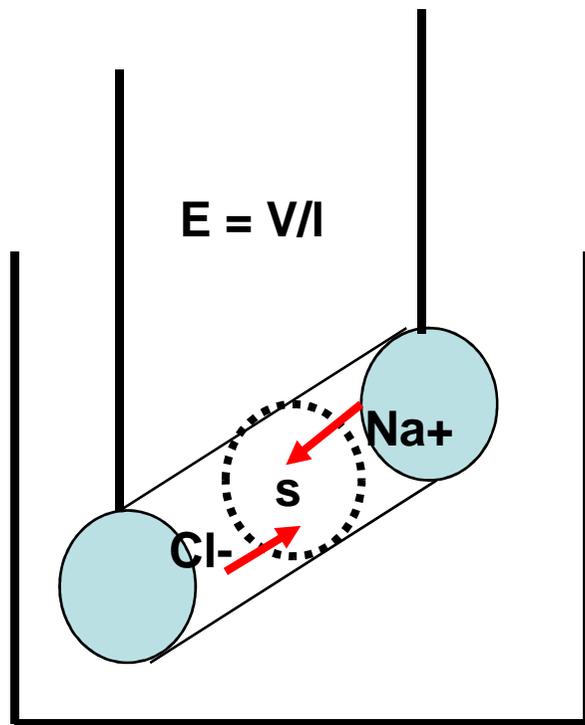
rapport de la conductivité d'une solution sur la concentration en ion responsable de cette conductivité exprimée en équivalent-gramme/L.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{c_e}$$

Rappel: un équivalent est la fraction de mole d'ion portant une charge électrique de 96 500 C (1 Faraday = $e \cdot N_A$)

$c_e = c \cdot |z|$ Le nombre d'équivalent-gramme est la concentration en Mole/gramme multipliée par la valence de l'ion

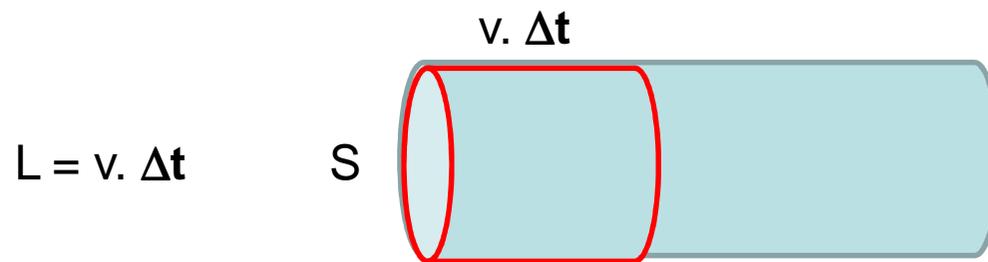
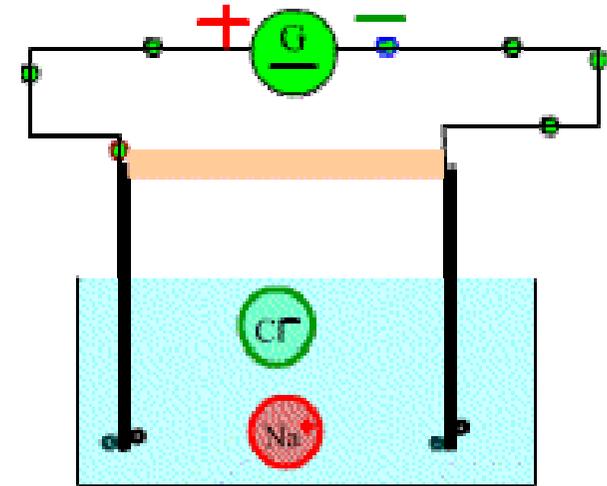
calcul de la conductivité équivalente: cas d'un électrolyte fort



le courant est crée par un double déplacement d'ions:

+ dans un sens
- dans l'autre

$$I = I_a + I_c$$



nombre de cations traversant s pendant le temps Δt :

$$N = c_c \cdot N_A \cdot (s \cdot v_c \cdot \Delta t)$$

nombre de cations traversant s pendant le temps Δt :

$$N = c_c \cdot N_A \cdot (s \cdot v_c \cdot \Delta t)$$

chaque cation transporte une charge $Z_c \cdot e$

la quantité de charges + traversant S pendant Δt :

$$Q_c = N \cdot Z_c \cdot e = c_c \cdot Z_c \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_c \cdot \Delta t)$$

$c_c \cdot Z_c \cdot e$ concentration en Mole/gramme multipliée par la valence de l'ion = C_e

$$Q_c = C_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_c \cdot \Delta t)$$

$$Q_c = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_c \cdot \Delta t)$$

or $v = u \cdot E = u \cdot V/l$

$$Q_c = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot u_c \cdot \frac{V}{l} \cdot \Delta t)$$

$$I_c = \frac{Q_c}{\Delta t} = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot u_c \cdot \frac{V}{l})$$

la quantité de charges - traversant **S** pendant Δt :

$$Q_a = c_a \cdot z_a \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_a \cdot \Delta t)$$

$c_a \cdot z_a$ = concentration en Mole/gramme multipliée par la valence de l'ion = c_e

$$Q_a = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_a \cdot \Delta t)$$

$$I_a = \frac{Q_a}{\Delta t} = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot u_a \cdot \frac{V}{l})$$

$$I_c = \frac{Q_c}{\Delta t} = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot u_c \cdot \frac{V}{l})$$

$$I_a = \frac{Q_a}{\Delta t} = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot u_a \cdot \frac{V}{l})$$

$$I = I_a + I_c$$

$$I = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot s \cdot (u_a + u_c) \cdot \frac{V}{l}$$

$$\text{or: } I = \frac{1}{R} V = \lambda \frac{s}{l} V$$

$$c_e \cdot e \cdot N_A \cdot s \cdot (u_a + u_c) \cdot \frac{V}{l} = \lambda \frac{s}{l} V$$

$$\lambda = c_e \cdot N_A \cdot (u_c + u_a)$$

$$\Lambda = \frac{\lambda}{c_e}$$

$$\Lambda = N_A \cdot e \cdot (u_c + u_a) = F (u_c + u_a)$$

Cas des électrolytes faibles

α degré de dissociation

$$Q_c = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_c \cdot \Delta t)$$



$$Q_c = \alpha c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_c \cdot \Delta t)$$

$$Q_a = c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_a \cdot \Delta t)$$



$$Q_a = \alpha c_e \cdot e \cdot N_A \cdot (s \cdot v_a \cdot \Delta t)$$

$$\Lambda = \alpha \cdot N_A \cdot e \cdot (u_c + u_a) = \alpha F (u_c + u_a)$$

En résumé:

conductivité équivalente :

- conductivité correspondant à un équivalent de charge (conductivité par équivalent)
- rapport entre la conductivité et la concentration totale en charge

électrolyte fort

$$\Lambda = N_A \cdot e \cdot (u_c + u_a) = F (u_c + u_a)$$

électrolyte faible

$$\Lambda = \alpha \cdot N_A \cdot e \cdot (u_c + u_a) = \alpha F (u_c + u_a)$$

Pour les électrolytes forts, complètement dissociés,

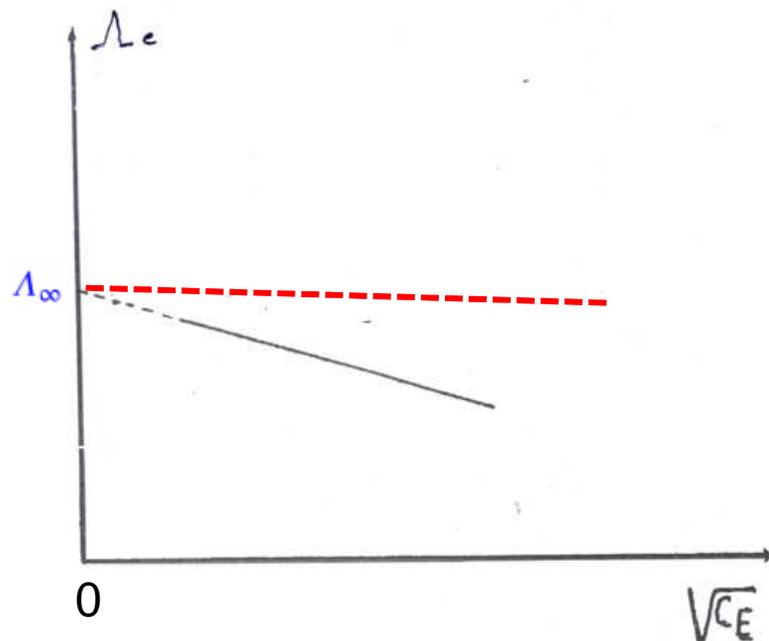
$$\Lambda = N_A \cdot e \cdot (u_c + u_a) = F (u_c + u_a)$$

la conductivité équivalente Λ est:

proportionnelle à la mobilité

indépendante de la concentration équivalente C_e .

l'expérience montre que ce n'est pas le cas

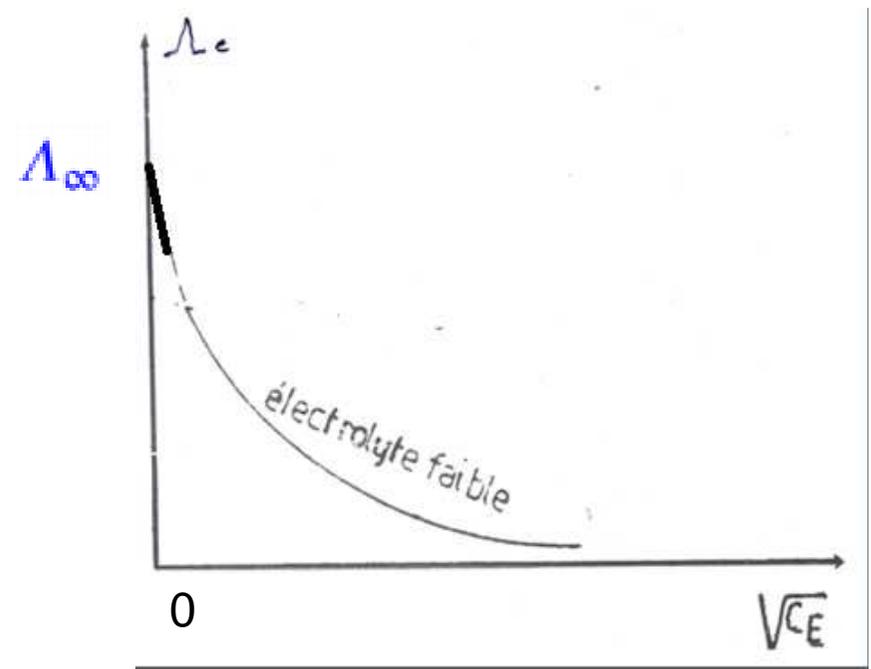


Kohlrausch montra que la conductivité équivalente d'une solution d'électrolyte fort à une température déterminée, diminuait lorsque la concentration augmentait en suivant une loi du type : $\Lambda_e = \Lambda_\infty - A \cdot \sqrt{C_e}$

Pour les électrolytes faibles

$$\Lambda = \alpha \cdot N_A \cdot e \cdot (u_c + u_a) = \alpha F (u_c + u_a)$$

la conductivité équivalente est une fonction de $1/\sqrt{C}$,
mais elle dépend également du coefficient de
dissociation α , (qui dépend lui-même de la dilution!).
La courbe représentative de $\Lambda = f(\sqrt{C})$
a une allure complexe pas du tout linéaire



$$\Lambda = \alpha \cdot N_A \cdot e \cdot (u_c + u_a) = \alpha F (u_c + u_a)$$

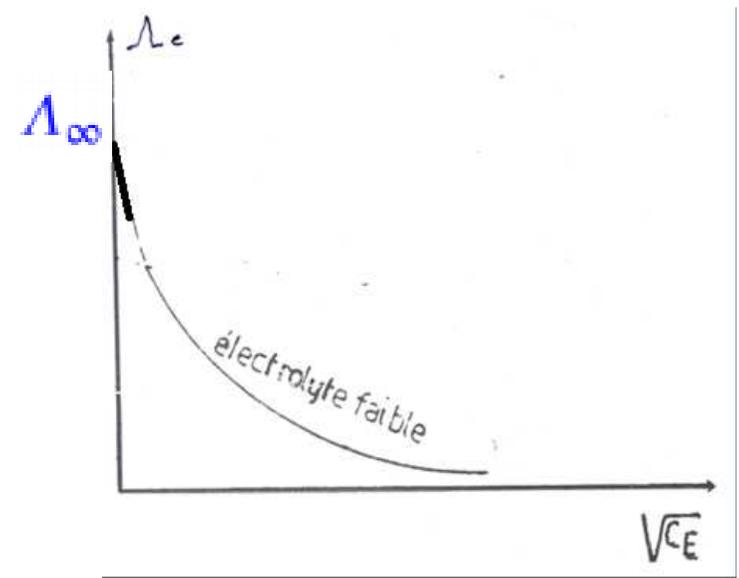
si on connaît les mobilités ioniques et les concentrations molaires, les mesures d'intensité permettront de déterminer:

les coefficients de dissociation

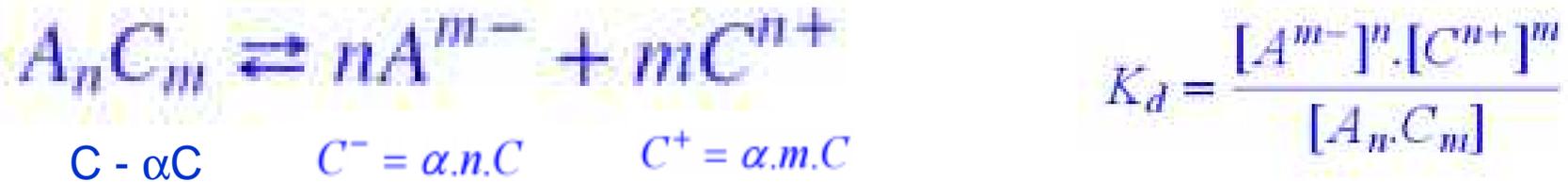
lorsque $c \rightarrow 0$, la dissociation est complète $\alpha \rightarrow 1$

$$\Lambda \rightarrow \Lambda_\infty = F (u_c + u_a)$$

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_\infty$$



les constantes d'équilibre



connaissant α , on pourra déterminer la constante K_d :

$$K_d = \frac{\alpha^{n+m} \cdot n^m \cdot m^n \cdot C^{n+m}}{(1-\alpha) \cdot C}$$

dans le cas d'un électrolyte monovalent du type CH_3COOH , pour lequel $m = n = 1$,

