

CHAPITRE I

CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS ELECTRONIQUES

I.1. ÉLECTROLYTE

L'électrolyte est une solution conductrice de l'électricité. La présence d'ions, chargés électriquement, assure le caractère conducteur de la solution dont on peut distinguer :

I.1.1. Électrolytes forts : des solutés qui se dissocient complètement dans le solvant donnant des solutions de forte conductivité électrique (comme les acides et les bases fortes).

I.1.1. Électrolytes faibles : des solutés qui se dissocient partiellement dans le solvant donnant des solutions de faible conductivité électrique (comme les acides et les bases faibles).

I.1.2. Résistance et la résistivité

La résistance est l'aptitude d'un matériau conducteur à ralentir le passage du courant électrique.

Elle dépend de sa forme géométrique. La résistance d'un conducteur filiforme est définie par la loi d'Ohm

$$R = U/I$$

Avec : R: La résistance du matériau Ohm (Ω)

U: Différence de potentiel entre les bornes du matériau Volt (V)

I: Intensité du courant électrique Ampère (A)

Pour un conducteur électrolytique, la résistance est définie aussi par :

$$R = \rho.l/S$$

Avec : R: La résistance du matériau Ohm (Ω)

ρ : La résistivité de la solution Ohm. mètre ($\Omega.m$)

l: Distance entre les deux électrodes (longueur du fil) **Mètre (m)**

S: Section commune des électrodes (section droite du fil) **Mètre. mètre (m²)**

La résistivité d'un électrolyte, d'un matériau, représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique.

I.1.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique. Elle est l'inverse de la résistivité.

$$\sigma = 1/\rho$$

Avec : σ : La conductivité électrique

Siemens par mètre (S.m⁻¹)

ρ : La résistivité de la solution

Ohm mètre (Ω.m)

I.1.4. Conductance électrique

La conductance mesure la facilité qu'a une solution à laisser passer le courant. Elle est l'inverse de la résistance.

$$G = 1/R = I/U = S/\rho.l = \sigma/S.l$$

Avec : G: La conductance

Siemens (S)

R: La résistance du matériau

Ohm (Ω)

I.1.5. Concentration ionique

La concentration ionique est la quantité d'ions présents dans une solution.

$$C_i = C_{i^+} + C_{i^-} = (n^+ \alpha C_m) + (n^- \alpha C_m)$$

Avec : C_i : La concentration ionique de la solution

Mole d'ion/m³

C_{i^+} : La concentration ionique des cations

Mole d'ion/m³

Ci^- : La concentration ionique des anions Mole d'ion/m³

n^+ : Nombre de mole des cations

n^- : Nombre de mole des anions

α : Degré de dissociation ionique du soluté qui varie entre 0 (pas de dissolution) et 1 (dissolution totale)

C_m : La concentration molaire de la solution Mole/m³

I.1.6. Concentration équivalente

La concentration équivalente représente le nombre de moles de charges (+ ou -) correspondant à 1 litre de solution d'électrolytes.

$$C_e = C^+e + C^-e = z^+Ci^+ + z^-Ci^-$$

Avec : C_e : La concentration équivalente de la solution équivalent/m³

Ci^+ : La concentration équivalente des cations équivalent/m³

Ci^- : La concentration équivalente des anions équivalent/m³

z^+ : nombre de valence des cations

z^- : Nombre de valence des anions

Ci^+ : La concentration ionique des cations Mole d'ion/m³

Ci^- : La concentration ionique des anions Mole d'ion/m³

I.1.7. Mobilité ionique

Sous l'action d'un champ électrique (E), les ions de charge ($+ze$ ou $-ze$) se déplacent au milieu d'une foule de molécules de la solution qui gênent leur progression. En raison de ces frottements, la vitesse des ions est proportionnelle à la force motrice, c'est-à-dire au champ électrique (E). Donc, l'ion est soumis à deux forces:

- Force motrice due au champ électrique : $F = q.E$ avec $q = ze$ charge de l'ion ;
- Force des frottements due à viscosité de l'électrolyte : $f = 6\pi r\eta v$

Par application du principe fondamentale de la dynamique :

$$\sum F = m.\gamma = m.dv/dt \Rightarrow F + f = m.dv/dt$$

Après projection :

$$P - f = m \cdot dv/dt$$

En régime dynamique :

On pose : $\tau = m/6\pi r\eta$ dite constante de temps qui caractérise la fugacité (instantanéité) du régime transitoire ($\tau \sim 10^{-13}$ s)

$$v_L = qE/6\pi r\eta = qE\tau/m$$

$$v(t) = qE/6\pi r\eta [1 - e^{-t/\tau}]$$

Le régime dynamique (transitoire) ne dure pratiquement que quelques (τ) pour atteindre le régime stationnaire (permanent) où la vitesse instantanée $v(t)$ tend vers une vitesse limite constante v_L .

En régime stationnaire :

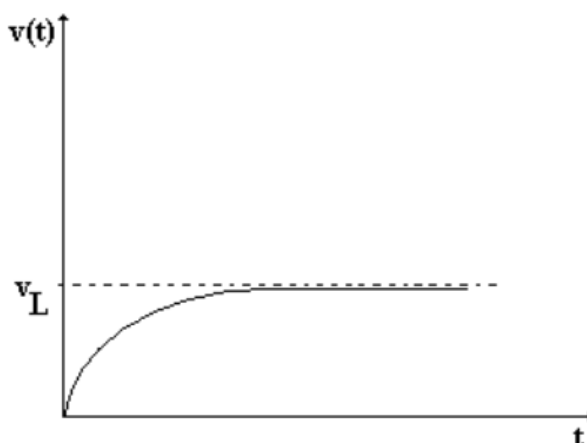
$$F - f = 0 \Rightarrow qE - 6\pi r\eta v_L = 0 \Rightarrow v_L = qE / 6\pi r\eta$$

Donc :

$$t = \tau [1 - e^{-v/v_L}]$$

$$v_L = qE/6\pi r\eta = qE\tau/m$$

Graphiquement :



On définit la mobilité ionique qui caractérise l'aptitude de l'ion à se déplacer dans un certain milieu tel que : $v_L = qE/6\pi r\eta = qE\tau/m = \mu E \Rightarrow \mu = v_L/E = q\tau/m = q/6\pi r\eta = ze/6\pi r\eta$
 $(\mu^+ = v_L^+/|E| = z^+e/6\pi r\eta \text{ et } \mu^- = v_L^-/|E| = z^-e/6\pi r\eta)$

Dans le système international, la mobilité ionique est mesurée par : $m^2.V^{-1}.S^{-1}$. Autre expression de la mobilité ionique : puisque

$$D = KT/f = KT/6\pi r\eta$$

$$\Rightarrow 6\pi r\eta = KT/D$$

$$\Rightarrow \mu = zeD/KT \Rightarrow \mu = zeD/KT.N_A/N_A$$

$$\Rightarrow \mu = z.Fa.D/RT$$

Avec : $R = N_A K = 8,31$. K définit la constante des gaz parfaits et $F a = e.N_A = 96500$ C/mole est dit le faraday.

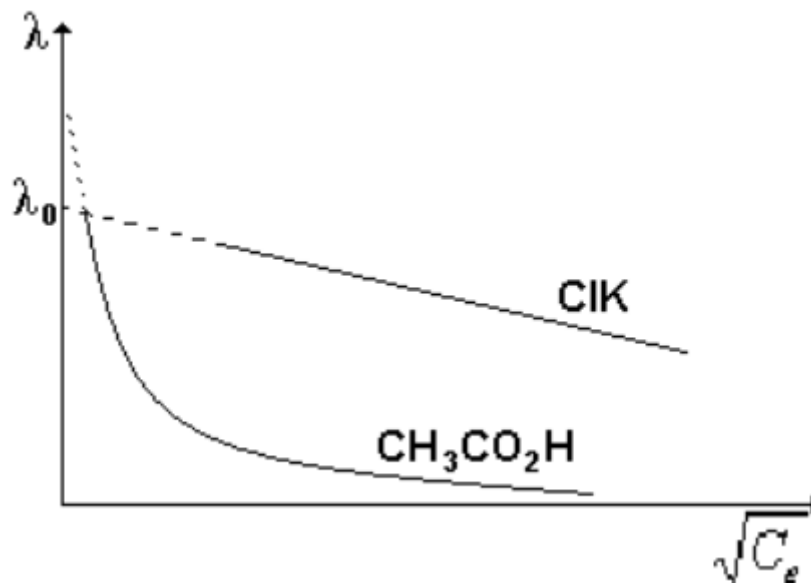
I.1.8. La conductivité équivalente limite

Lorsqu'on dilue une solution d'électrolyte à faible concentration c'est-à-dire que l'on fait tendre sa concentration équivalente vers zéro ($C_e \rightarrow 0$), le facteur de dissociation tend vers un ($\alpha \rightarrow 1$), donc la conductance vers zéro ($G \rightarrow 0$) ; la conductivité équivalente tend vers une limite ($\lambda \rightarrow \lambda_0$) tel que :

$$\lambda_0 = \mu.Fa \text{ avec } \alpha = \lambda/\lambda_0$$

Cette conductivité équivalente peut être obtenue par extrapolation de la courbe $\lambda = f(C_e)$ lorsque $C_e \rightarrow 0$.

Si on trace la courbe $\lambda = f(C_e \text{ ou plutôt } \sqrt{C_e})$, on obtient l'un des aspects qui permettent de distinguer deux (02) types d'électrolytes.



- Quand on prend (C_e) comme variable, la dépendance est linéaire, au moins dans sa partie initiale. Ce type caractérise les électrolytes forts. Il est très facile d'extrapoler la courbe quand ($C \rightarrow 0$) et d'obtenir la conductivité équivalente limite (λ_0) ;

- Quand on prend (C_e)^{1/2} comme variable, la dépendance n'est linéaire. Ce type caractérise les électrolytes faibles. Il est très difficile d'extrapoler la courbe quand ($C \rightarrow 0$) et d'obtenir la conductivité équivalente limite (λ_0). Ce type correspond à des valeurs beaucoup plus faibles de (λ) et est fortement concave vers le haut, ce qui rend l'extrapolation à concentration nulle.

Ces deux (02) types de courbes mettent en évidence une propriété commune fondamentale : la conductivité équivalente (λ) dépend de la vitesse absolue des ions qui à leurs tour dépendent de la concentration équivalente (C_e) de l'électrolyte.

I.1.9. Applications de la conductimétrie

- **Contrôle de la pureté** : dans la déminéralisation et la désionisation de l'eau, la mesure de la conductivité permet de contrôler et d'analyser les eaux permutées, usées, minérales, Elle permet de déterminer la salinité des eaux de mer ;

- **Détermination des constantes d'équilibre** : la constante d'acidité des produits de solubilité ;

- **Analyse des gaz** : l'absorption des substances ionisables dans des solvants permet de mesurer la variation de la conductivité ;

- **Détermination du point isoélectrique des acides aminés** : la variation de la conductivité en fonction du pH passe par un minimum en ce point ;
- **Etude de la cinétique** : souvent en cours de réaction, il se forme des produits dont la conductivité équivalente est différente de celle des réactifs ;
- **Dosage de substances moléculaires** : il suffit que ces substances puissent être hydrolysées ;
- **Transport des ions médicamenteux dans l'organisme** : l'électrolyte, appliqué sur la peau, est relié au pôle négatif/positif pour faire pénétrer un anion/cation.

I.1.10. 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

$$R = \rho \cdot l/S$$

où est la résistivité spécifique en $\Omega \cdot \text{cm}$ (**R =** 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.

$$C = 1/R = \chi \cdot S/l \quad \Omega^{-1}$$

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

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

I.1.11. 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

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

où C concentration en moles par litre. On multiplie par 1000, car concerne la conductivité d'un ml de solution.

I.1.12. Conductivité équivalente

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

$$\Lambda = (\chi/C.z).1000$$

$$z | \text{ charge commune } z = z^+.v^+ = |z^-|.v^-$$

Pour un électrolyte de type



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

$$z = z^+.v^+ = |z^-|.v^- \text{ et } \Lambda_m = z \Lambda \text{ ou } \Lambda = \Lambda_m/z = \Lambda_m/z^+.v^+ = \Lambda_m/|z^-|.v^-$$

où $C.z$ = 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.

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

I.1.13. Conductivité équivalente mobilités ions

Pour un électrolyte binaire, on a en effet 2 ions et donc u_a et u_c . Les dimensions de u et de u étant respectivement $-1 \text{ cm}^2 \text{ éq}^{-1}$ et $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ Volt}^{-1}$, le facteur K doit s'exprimer en coulombs par équivalents-g. $K = 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \text{ cm}^{-2} \cdot 1 \text{ sec} \cdot \text{volt} = \text{coulombs} \cdot \text{eq}^{-1}$ Cette quantité d'électricité associée à 1 équivalent-g de n'importe quelle substance, c'est le Faraday. D'où : $= F \cdot u_i = F \cdot (u_i + u_c)$ Mais comme les mobilités varient avec la concentration, dépend également de la concentration.

I.1.13a. 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 décroît légèrement avec l'augmentation de concentration. On peut par extrapolation déterminer la valeur de la conductivité équivalente à dilution infinie Λ_0 (figure 2).

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 :

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

$$\Lambda_0 = F \cdot \sum u_i^0 = \lambda_a + \lambda_c$$

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 :

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

Avec $\lambda_i = F \cdot u_i$

$$\chi = (\Lambda/1000) \cdot C \cdot z = (F/1000) \cdot \sum z_i \cdot u_i \cdot C_i = (1/1000) \cdot \sum z_i \cdot C_i \cdot \lambda_i$$

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

I.1.13b. 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 :

I.1.14. 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 :

$$\chi = F \cdot \sum z_i \cdot u_i \cdot C_i / 1000$$

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.

$$t_i = |z_i| \cdot u_i \cdot C_i / \sum |z_i| \cdot u_i \cdot C_i$$

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

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

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

$$\sum t_i = 1$$

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

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

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 :

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

en particulier :

$$t_i^0 = \lambda_i / \sum \lambda_\gamma$$