

L'eau solvant - Electrolytes

C'est un chapitre où il y a un pas mal de formules à connaître, mais elles se retiennent facilement si on comprend bien d'où elles viennent.

L'eau solvant :

La dissolution dans l'eau se fait en trois étapes :

- l'hydratation (les molécules d'eau entourent les molécules du composé à dissoudre)
- l'ionisation (le moment dipolaire de l'eau accentue la polarité des liaisons jusqu'à casser ces liaisons). Dans le cas de solide ioniques, cette étape est plutôt une étape de dislocation.
- la dispersion (la permittivité relative de l'eau diminue la force des liaisons : les ions solvatés s'éloignent donc à cause de l'agitation thermique).

Conductivité des électrolytes :

Si on considère le volume de solution compris entre les deux électrodes (le tout constituant une cellule), on peut définir :

- une résistance R , telle que $U=RI$ (U en V, R en Ω et I en A).
- une conductance G par $G=1/R$ (G en Siemens S)

Si on veut introduire des grandeurs **ne dépendant pas** de la cellule (c'est-à-dire qui ne dépendent **que de l'électrolyte** à T donnée), on a alors :

- la résistivité ρ telle que $R = \rho \frac{l}{S}$ (ρ en $\Omega.m$, l en m et S en m^2)
- la conductivité σ défini par $\sigma=1/\rho$ (σ en $S.m^{-1}$). On a alors $G = \sigma \frac{S}{l}$

Pour caractériser **les ions** constituant cet électrolyte, on définit la mobilité ionique μ_i . Elle représente la capacité de l'ion à se mettre en mouvement lorsque l'on applique un champ électrique E :

$$v_i = \mu_i \cdot E \quad (v_i \text{ vitesse en } m.s^{-1}, E \text{ en } V.m^{-1} \text{ et } \mu_i \text{ en } m^2.V^{-1}.s^{-1})$$

μ_i ne dépend pas de la concentration de l'ion considéré mais de la concentration ionique totale : elle diminue quand c augmente. Quand c tend vers 0 (solution infiniment diluée) μ_i tend vers une valeur limite μ_i^0 appelée **mobilité ionique limite**.

Chaque ion présent dans la solution contribue à la conductivité totale de celle-ci :

Pour un type d'ions i , la conductivité qui lui est associée est : $\sigma_i = \mathfrak{F}|z_i|c_i\mu_i$

Attention, ici c est en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

La conductivité totale de la solution est alors la somme des contributions de chaque type d'ions :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \mathfrak{F} \sum_i |z_i| c_i \mu_i \quad (\text{Loi de Kohlrausch})$$

Dans chaque expression, la concentration de la solution apparaît, il est donc intéressant d'introduire des grandeurs **ne dépendant pas** des concentrations, c'est-à-dire d'introduire des grandeurs **molaires**.

Pour une solution contenant un électrolyte de concentration c et de conductivité σ , on définit la **conductivité molaire** de cet électrolyte par :

$$\Lambda = \sigma / c \quad (\sigma \text{ en } \text{S}\cdot\text{m}^{-1}, c \text{ en } \text{mol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ donc } \Lambda \text{ en } \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$$

Attention, on ne définit pas de Λ pour un mélange d'électrolytes

On fait de même pour les ions constituant cet électrolyte en introduisant la **conductivité molaire ionique** par :

- $\lambda_i = \sigma_i / c_i$ avec les mêmes unités que ci-dessus pour l'ion i .

Attention, on n'a pas toujours $\Lambda = \sum_i \lambda_i$

- On utilise aussi la conductivité **ionique équivalente** (rapportée à une mole de charge) :

$$\lambda_{\left(\frac{1}{n}X^{n+}\right)}^0 = \frac{\lambda_{X^{n+}}^0}{n}$$

Valeurs limites :

Pour des solutions infiniment diluées (c tend vers 0),

$$\mu_i \rightarrow \mu_i^0, \lambda_i \rightarrow \lambda_i^0 \text{ et } \Lambda_i \rightarrow \Lambda_i^0$$

μ_i^0 et λ_i^0 sont des grandeurs caractéristiques d'un ion à **une température donnée** dans un solvant donné. Elles sont données dans les tables.

Pour un électrolyte fort, on a $\Lambda = \Lambda^0 - a\sqrt{c}$.

On peut donc déterminer Λ^0 expérimentalement par extrapolation.

Ce n'est pas faisable directement pour un électrolyte faible.

Ce chapitre peut être couplé aux chapitres de solution aqueuse (calcul de pH, détermination de grandeurs thermodynamiques...), donc il ne doit pas être négligé.