

LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES MICROMOLÉCULAIRES

(Mme H.Allouache)

LES SOLUTIONS IONIQUES AQUEUSES

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

Les solutions ioniques aqueuses, solutions de sels de bases et d'acides, sont caractérisées par deux propriétés essentielles, qui les séparent des autres solutions:

1. Elles n'obéissent pas aux lois de Raoult et de Van't Hoff.
2. Elles conduisent le courant.

1-ÉCART AUX LOIS DE RAOULT

- Les molécules dissoutes se dissocient en un nombre entier de particules chargées plus petites qu'on appelle ions (le nombre théorique de molécules est multiplié par un nombre entier).
- Les solutions électrolytiques sont très loin de l'idéalité même infiniment diluées

2-PASSAGE DE COURANT DANS LES SOLUTIONS IONIQUES

- Les liquide tel que l'huile, l'eau pure, et les solutions de glucose ou de l'urée limite ou interdit carrément le passage du courant.
- Par contre les solutions ioniques aqueuses conduisent le courant électrique
- L'eau pure a une résistivité très élevée, de l'ordre de $2000\Omega.m$
- Une quantité très faible de sel, d'acide ou de base dans l'eau fait chuter de façon considérable la résistivité de la solution
- **Exemple:** une $C = 1mM$ de $KCl \Rightarrow \rho = 78,5\Omega.m$ et une $C = 1M \Rightarrow \rho = 0,1\Omega.m$
- Cette propriété de conductivité électrique indique que les produits de dissociation des molécules dissoutes sont chargés électriquement

LES SOLUTIONS IONIQUES EN PRÉSENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Solutions composées de particules chargées électriquement (si n'y a pas de champ électrique on considère l'ion comme molécule neutre).

Donc la force appliquée sur les ions est la force électrique de coulomb.

Le déplacement d'ion se fait aux dépens d'une diminution de son énergie potentielle (migration).

RAPPELS

A- LA FORCE DE COULOMB

La force d'attraction assurant la cohésion des édifices cristallins est régie par la loi de coulomb :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q'q}{r^2}$$

q, q' : charges d'ions R distance entre deux ions

ϵ_0 : Permittivité du vide

B-DISSOLUTION DES IONS DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES

- Pour un cristal dans l'eau la valeur de la permittivité du vide sera remplacée par celle de l'eau qui est 80 fois plus grande: $\epsilon_{eau} = 80 \cdot \epsilon_0$
- La force d'attraction coulombienne diminue d'un facteur de 80
- La distance entre les ions augmente
- La liaison s'affaiblit encore davantage

Résultat: dissociation du cristal dans l'eau.

C-PHÉNOMÈNE DE SOLVATATION

La molécule d'eau se comporte comme un dipôle électrique, chaque ion en solution s'entoure d'un certain nombre de molécules d'eau

Exemple: le K^+ est entouré par 4 H_2O et Na^+ par 8 H_2O

En milieu aqueux, la taille réelle et la mobilité des ions dépendent de ce phénomène de solvatisation.

D- LA FORCE IONIQUE

- C'est l'unité de concentration des solutions électrolytiques en activité.
- C'est une valeur numérique qui caractérise l'état de la solution à l'égard de ses propriétés électrostatiques
- Permet d'exprimer globalement la de la solution en particules :

$$I = \frac{1}{2} \sum_y^n C_{iy} \cdot v_y^2$$
$$I = \frac{1}{2} (C_{i1} \cdot v_1^2 + C_{i2} \cdot v_2^2)$$

E-ACTIVITÉ-CONCENTRATION

Pour les solutions ioniques peu diluées d'où il y a interaction entre les ions on remplace la notion concentration molaire par la notion activité A d'où :

$$A = \gamma \cdot C_m$$

A et C_m ont la même unité

γ : Coefficient d'activité (sans dimension)

- Si la force ionique I est très faible ($I < 0,001$) pas de différence entre A et C_m
- Si la force ionique ($I \geq 0,1$) γ sera nettement < 1 (la valence d'ion en solution est élevée)

EXEMPLE

Produit	I	valence	γ
HCl	0.10	1.00	0.80
H ₂ SO ₄	0.10	2.00	0.30

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

A-PASSAGE DE COURANT (MIGRATION)

- Les ions dans une solution se déplacent sous l'action d'un champ électrique \vec{E} qui règne entre deux électrodes.
- Transport de matière dans la solution d'où:
 - Les cations (ions positifs) migrent vers la cathode.

- Les anions (ions négatifs) migrent vers l'anode
 ⇒ Passage du courant électrique.

1-RÉSISTANCE D'UNE SOLUTION IONIQUE

Résistance faible ⇔ conductivité élevée

Résistance élevée ⇔ conductivité faible

On peut distinguer les solutions électrolytiques par leur résistance électrique

$$R(\Omega) = \rho \times \frac{l}{S}$$

ρ ($\Omega.m$) résistivité électrique

S (m^2): surface des électrodes

l (m) : longueur entre les deux électrodes

PRINCIPE DE LA MESURE DE LA RÉSISTANCE D'UNE SOLUTION

- La solution est placée dans une cuve de longueur l et de section S et dont les bases sont constituées par les électrodes
- la résistance a pour expression

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

R (ohms- Ω)

ρ ($\Omega.m$)

l (m)

S(m^2)

La mesure de R permet la mesure de la résistivité ρ

LE PONT DE KOHLRAUSH

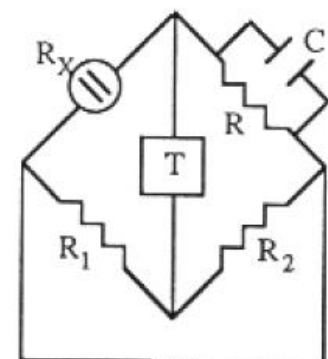
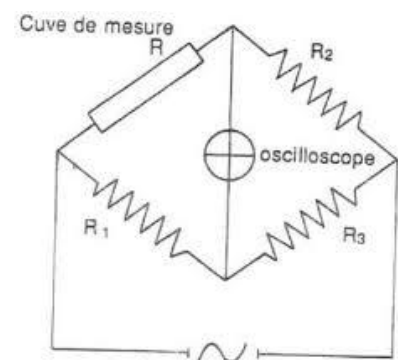
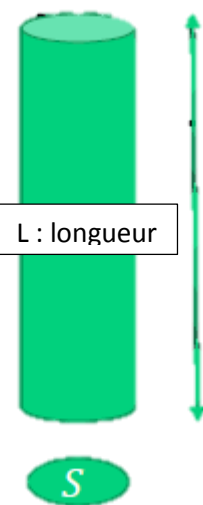
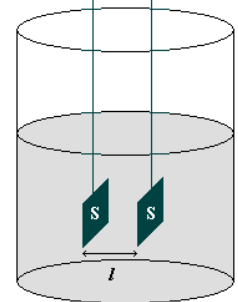
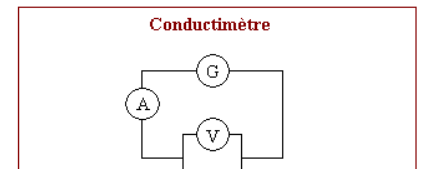
- La cuve est placée dans l'un des quatre branches du pont.
- Le pont est alimenté d'un courant alternatif (1000Hz) pour éviter les phénomènes de polarisation.
- Sur la diagonale du pont on place un oscilloscope ou un écouteur téléphonique.
- On joue sur les résistances R_1, R_2, R_3 pour atteindre l'équilibre.
- À l'équilibre, pas de signal dans ce cas on peut calculer R

$$R = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_3}$$

D'où $\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S}$

$\frac{l}{S}$ est dite constante de cuve

2-LA CONDUCTIVITÉ σ



- C'est l'inverse de la résistivité (χ) $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ($ohm^{-1}m^{-1}$), (Siemens $\times m^{-1}$)
- La conductivité d'une solution est numériquement égale à la densité de courant qui le traverse quand il est soumis à un champ électrique-unité.
- La conductivité varie avec la concentration.
- σ tend vers zéro quand $[C] \rightarrow 0$ (l'eau pure)

CONDUCTIVITÉ ÉQUIVALENTE:

Pour une solution de concentration équivalente $C_{eq} = 1/E_{q.g}/m^3$ dans une cuve cylindrique de surface s et de longueur $l = 1m$ on définit la conductivité équivalente par le rapport:

$$\sigma_{eq} = \frac{\sigma}{C_{eq}} (\Omega^{-1} \times m^2 \times E_{qg}^{-1})$$

EXEMPLE

• Quelle est la conductivité équivalente d'une solution de NaCl de concentration 1cM et de conductivité $0,125 \Omega^{-1}m^{-1}$?

$$- C_m = 1cM = 10^{-2} mol/l = 10 mol/m^3$$

$$- C_{eq} = Z C_m \sigma_{eq} = \sigma C_{eq} = 0,125 / 10 = 0,0125 (\Omega^{-1} \times m^2 \times E_{qg}^{-1})$$

B-MOBILITÉ ÉLECTRIQUE

La mobilité ionique U d'un ion est la vitesse v de cet ion dans un champ électrique unité ($E = 1 Volt/m$).

Un ion de charge q placé dans un champ E est soumis à une force

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

Sous l'influence de cette force, l'ion se déplace dans le solvant, mais il est freiné par la viscosité μ du milieu qui se manifeste par la force f définie selon la loi de Stocks:

$$f = -6\pi\mu r \vec{v}$$

B-MOBILITÉ ÉLECTRIQUE

Lorsque les 2 force \vec{F} et \vec{f} sont égales, l'ion se déplace à vitesse constante:

$$\vec{v} = U \times \vec{E} = \frac{q\vec{E}}{6\pi\mu r} \quad \text{Et } U = \frac{q}{6\pi\mu r}$$

U est fonction de la nature de l'ion (q , r) et du milieu dans lequel l'ion se déplace caractérisé par le coefficient de viscosité $\mu = M \cdot [L]^{-1}[T]^{-1}$.

Dans SI, U est exprimée en $m^2.v^{-1}.s^{-1}$ ou en $m.s^{-1}$ en précisant bien que l'on est dans un champ électrique unité.

C-NOMBRE DE TRANSFERT OU DE TRANSPORT

A partir de la détermination expérimentale de U_+ et U_- pour un électrode quelconque on définit deux rapports t_+ et t_-

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

D'où:

I : courant totale entre les électrodes.

I_+ : fraction du courant correspondant au migration des cations.

I_- : fraction du courant correspondant au migration des anions.

EXEMPLE

Soit un électrolyte AH se dissociant de la façon suivante $AH \rightarrow A^- + H^+$

Si la fraction du courant transportée par H^+ est $t_+ = 0,812$ et si la mobilité de H^+ est de $32,5\mu m/s$ dans un champ électrique unité, quelle est la mobilité de A^- ?

RÉPONSE

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \Leftrightarrow U_+ = t_+(U_+ + U_-) \Leftrightarrow U_- = \frac{U_+ - t_+ \cdot U_+}{t_+}$$

$U_- = 7,524\mu m/s$ dans un champ électrique unité.

ÉLECTROLYTES EST SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE

DÉFINITION

On appelle solution électrolytique toute solution:

- Permet le passage du courant électrique.
- capable de se dissocier en ions (cations, anions).

A RETENIR

- Certaines substances, comme NaCl et HCl, se dissocient en cations et en anions lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau.
- Les ions ainsi produits permettent le passage du courant électrique dans la solution.
- **L'électrolyte** : un soluté qui produit suffisamment d'ions pour rendre une solution conductrice.
- On peut distinguer les solutés selon leurs conductivités électriques.

LES TYPES DES SOLUTÉS

- **Électrolyte fort** : soluté qui se dissocie presque complètement ou complètement sous forme d'ions en solution. \Rightarrow Bon conducteur (NaCl, HCl, $KMnO_4$).
 - **Non - électrolyte** : soluté qui ne se dissocie pas, ou très faiblement, en ions en solution. Il reste majoritairement sous forme moléculaire. Ne conduit pas l'électricité (CH_3CH_2OH).
 - **Électrolyte faible** : soluté qui est partiellement ionisé en solution. Le courant peut circuler, mais un électrolyte faible est un mauvais conducteur (CH_3COOH).
- La plupart des composés ioniques sont des électrolytes forts.
- Les composés ioniques partiellement dissociés dans les solutions sont des électrolytes (ex: AgCl).
- La plupart des composés moléculaires sont soit des non - électrolytes, soit des électrolytes faibles.
- La majorité des composés moléculaires organiques (saccharose, éthanol) sont non - électrolytes.