

Chapitre V : Mobilité et nombre de transport

1. Notion de mobilité

La **mobilité ionique** caractérise l'aptitude d'un ion à se déplacer dans un champ électrique. Elle traduit la vitesse de migration de l'ion sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

Définition

La mobilité u_i d'un ion i est définie par :

$$u_i = \frac{v_i}{E}$$

avec :

- v_i : vitesse de migration de l'ion ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),
- E : champ électrique appliqué ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$).

Facteurs influençant la mobilité

- **Charge de l'ion** : plus la charge est élevée, plus la force électrique est importante.
- **Rayon hydraté** : un ion fortement hydraté se déplace plus lentement.
- **Viscosité du milieu** : la mobilité diminue lorsque la viscosité augmente.
- **Température** : l'augmentation de la température accroît la mobilité.

Lien avec la conductivité

La conductivité molaire ionique λ_i est liée à la mobilité par :

$$\lambda_i = |z_i| F u_i$$

avec z_i la charge de l'ion et F la constante de Faraday.

2. Nombre de transport

Le **nombre de transport** (ou nombre de transfert) d'un ion représente la fraction du courant total transportée par cet ion dans une solution électrolytique.

Définition

Pour un ion i :

$$t_i = \frac{I_i}{I_{\text{total}}}$$

Propriétés

- La somme des nombres de transport est égale à 1 :

$$t_+ + t_- = 1$$

- Les nombres de transport dépendent :
 - de la nature des ions,
 - de leur mobilité,
 - du solvant et de la température.

Expression en fonction des mobilités

Pour un électrolyte binaire :

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad ; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

3. Détermination des mobilités

Les mobilités ioniques peuvent être déterminées par plusieurs méthodes expérimentales :

a) À partir de la conductivité

En mesurant la conductivité molaire limite Λ^0 d'un électrolyte fort :

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

On peut déduire les mobilités à partir des conductivités ioniques limites.

b) Méthodes électrochimiques directes

- Mesure de la vitesse de migration des ions dans un champ électrique.
- Utilisation de cellules spéciales à gradients de concentration contrôlés.

4. Méthode de Hittorf

La **méthode de Hittorf** repose sur la mesure des variations de concentration des ions au voisinage des électrodes lors du passage d'un courant électrique.

Principe

Lors de l'électrolyse :

- les ions migrent vers les électrodes opposées,
- la variation de concentration dans chaque compartiment dépend du nombre de transport des ions.

Dispositif expérimental

- Cellule compartimentée (anode, cathode, compartiment central),
- Électrodes inertes,
- Mesure analytique précise des concentrations avant et après électrolyse.

(.I.)

Exploitation

Le nombre de transport est déterminé à partir de la quantité de matière transformée à une électrode et de la variation de concentration mesurée dans le compartiment correspondant.

Avantages et limites

- ✓ Méthode conceptuellement simple,
- ✗ Expérience longue et nécessitant une analyse chimique précise.

5. Méthode de la surface mobile

La méthode de la surface mobile permet de déterminer directement la mobilité ionique.

Principe

- On crée une interface visible (surface mobile) entre deux solutions électrolytiques de concentrations ou de compositions légèrement différentes.
- Sous l'effet du champ électrique, cette surface se déplace.

Relation fondamentale

La vitesse de déplacement de la surface est directement liée à la mobilité de l'ion étudié :

$$u = \frac{v}{E}$$

Avantages

- Méthode directe,
- Bonne précision pour les ions colorés ou marqués.

Inconvénients

- Mise en œuvre expérimentale délicate,
- Limitation aux systèmes stables et bien contrôlés.