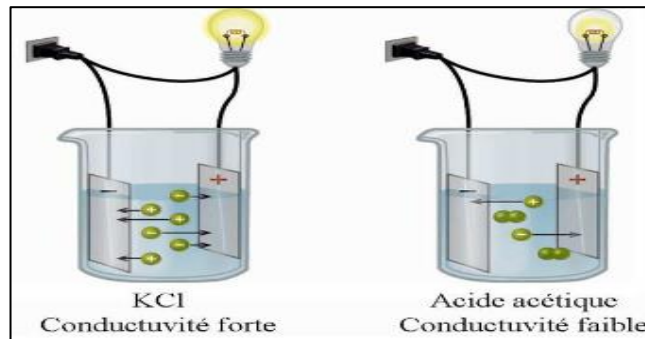


V.1. Introduction

Les solutions électrolytiques (faibles ou fortes), comme nous l'avons vu, sont des substances qui se dissocient en **ions mobiles** lorsqu'ils sont dissous dans un solvant (généralement de l'eau). Les ions résultants sont des **cations** (charges positives) et des **anions** (charges négatives). Ces ions sont responsables de **la conduction du courant électrique** dans les électrolytes, ce qui en fait **des conducteurs électriques** comme les métaux.

Les **électrolytes forts** se dissocient complètement dans l'eau, ce qui leur confère **une forte conductivité électrique** (acides et bases forts), tandis que les **électrolytes faibles** se dissocient partiellement, entraînant **une faible conductivité électrique** (acides et bases faibles).



Les deux types d'électrolytes

V.2. Les propriétés électriques des solutions électrolytiques

Les solutions électrolytiques, comme les conducteurs, sont caractérisées par plusieurs facteurs électriques qui définissent leur activité électrique :

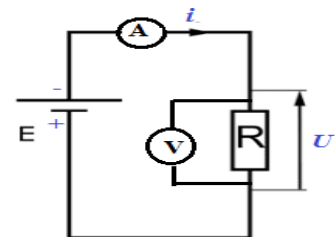
A. Résistance et résistivité électrique (**R** et **ρ**)

Définition 1.

La résistance notée **R** est une **propriété intrinsèque** d'un matériau solide, liquide ou gazeux (indépendante des dimensions du matériau conducteur) qui mesure sa capacité **à résister** (ralentir) au passage du courant électrique. Elle est définie par **la loi d'Ohm**:

- Pour un matériau conducteur

$$R = \frac{U}{i} \text{ (Ohm ou } \Omega \text{)}$$



Où : R est la résistance du matériau en (Ohm ou Ω), U est la différence de potentiel aux bornes du matériau en (Volt ou V) et i est l'intensité du courant électrique traversant le matériau en (Ampère ou A).

- **Pour une solution électrolytique**, la résistance électrique R est mesurée expérimentalement en suivant les étapes ci-suites :
1. **Préparation de l'électrolyte** : la solution électrolytique doit être bien mélangée à la température ambiante et versée dans un récipient non conducteur ;
 2. **Utilisation d'un ohmmètre** : Un ohmmètre est un appareil qui mesure la résistance électrique. Connectons les électrodes de l'ohmmètre à la solution électrolytique. En Assurant que les électrodes sont immergées dans la solution sans toucher le fond du récipient.
 3. **Mesure de la résistance** : Lisons la valeur de la résistance affichée sur l'ohmmètre. Cette valeur est généralement exprimée en ohms (Ω). **Figure (a).**

Ou on passe un courant électrique continu d'intensité I dans l'électrolyte et on mesure la différence de potentiel V entre les deux électrodes (cathode et anode). Dans ce cas la résistance de l'électrolyte est : $R = \frac{V}{I}$ (selon la loi d'ohm). **Figure (b).**

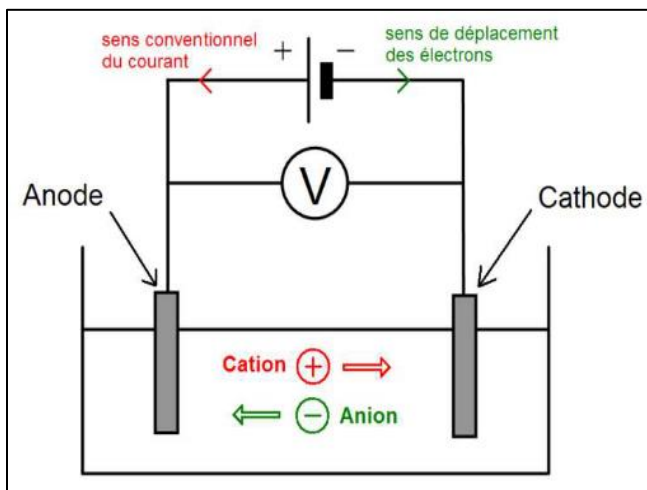


Figure (a).

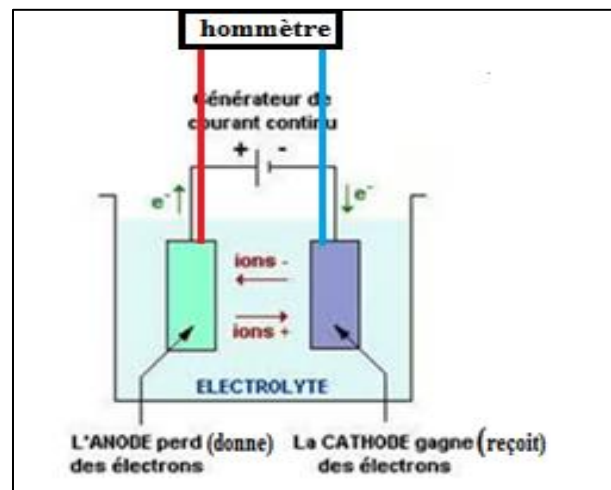


Figure (b).

Définition 2.

Comme dans un conducteur, la résistivité notée ρ est une **propriété extrinsèque** de l'électrolyte qui dépend de la distance L entre les deux électrodes et la section S d'électrode. Elle représente **la capacité de l'électrolyte à s'opposer à la circulation du courant électrique**. Elle est donnée par la relation : $\rho = R \times \frac{S}{L}$

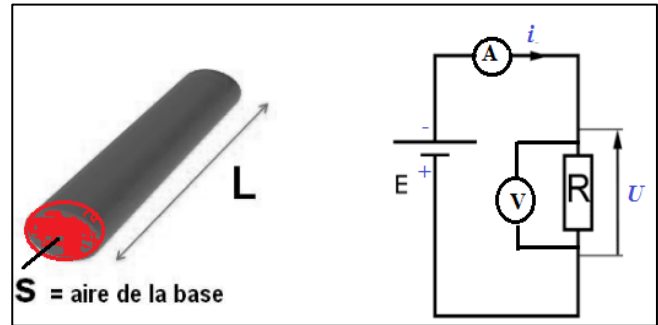
- Pour un matériau conducteur :

R est la résistance du conducteur en (Ω) ;

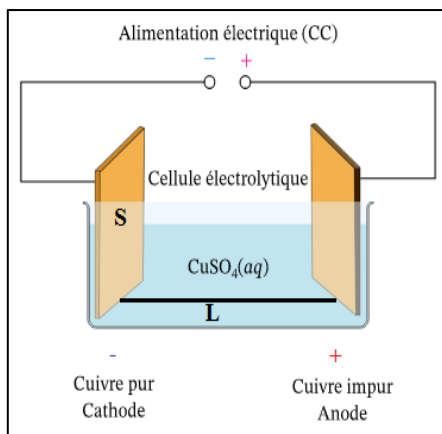
ρ est la résistivité du conducteur en ($\Omega \cdot m$) ;

L est la longueur du conducteur en (m) ;

S est l'aire de l'une des bases du conducteur en (m^2).



- Pour une solution électrolytique



R est la résistance de la solution en (Ω) ;

ρ est la résistivité de la solution en ($\Omega \cdot m$) ;

L est la distance entre les deux électrodes en (m) ;

S est la section transversale de l'une des électrodes en (m^2).

Remarque

La résistance R et la résistivité ρ augmentent en augmentant la température T de l'électrolyte et vice versa.

B. Conductivité électrique (σ)

Définition. La conductivité électrique notée σ d'un matériau ou d'un électrolyte est une mesure de sa capacité à conduire le courant électrique. **Elle est l'inverse de la résistivité** et est exprimée en **siemens par mètre** (S/m).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \text{ (S. m}^{-1}\text{)}$$

Remarque

La résistance, la résistivité et la conductivité dépendent de la nature chimique du matériau ou de l'électrolyte, ainsi que de la température.

C. Conductance électrique (G)

Définition. La conductance électrique notée G est une mesure de la capacité d'un matériau ou d'un électrolyte à conduire un courant électrique. **Elle est l'inverse de la résistance électrique et est exprimée en siemens (S).**

$$G = \frac{1}{R} = \frac{i}{U} = \frac{S}{\rho \times L} = \sigma \times \frac{S}{L} = K \times \sigma \text{ (S)}$$

$K (= \frac{S}{L})$ est appelé la constant de la cellule.

Remarque

Lorsque **la température augmente**, l'énergie cinétique des ions dans une solution **augmente** également. Cela permet aux ions de se déplacer plus facilement, ce qui entraîne **une augmentation de la conductance électrique**.

D. Mobilité ionique (μ_{ion})

Définition. La mobilité ionique notée μ_{ion} définit la vitesse à laquelle un ion se déplace dans un champ électrique d'intensité E . Elle est définie comme le rapport de la vitesse de l'ion v_{ion} à **l'intensité** du champ électrique appliqué E :

$$\mu_{ion} = \frac{v_{ion}}{E} = \left(\frac{F_{elec}}{f} \right) \times \frac{1}{E} = \frac{q}{6\pi r \eta} = \frac{Z \times e}{6\pi r \eta} \text{ où } \begin{cases} \vec{F}_{elec} = q\vec{E} \text{ et } \vec{f}_{Stokes} = -6\pi r \eta \times \vec{v}_{ion} \\ f = 6\pi r \eta : \text{ est le coefficient de frottement de Stokes} \end{cases}$$

Puisque l'électrolyte contient deux types d'ions, cations et anions, donc nous définissons deux types de

mobilités, mobilité cationique μ^+ et mobilité anionique μ^- telles que : $\begin{cases} \mu^+ = \frac{Z^+ e}{6\pi r \eta} \\ \mu^- = \frac{Z^- e}{6\pi r \eta} \end{cases} \text{ (en m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

Où : $q (= Z \times e)$ est la charge de l'ion, Z est la valence de l'ion, e est la charge de l'électron en (C), Z^+ est la valence du cation, Z^- est celle de l'anion, r est le rayon de l'ion en (m), η est la viscosité de la solution en (Pa. s).

Remarques

1. Lorsque un électrolyte est sous un champ électrique d'intensité E , les ions (cations et anions) de celui-ci se déplacent dans la solution sous l'effet de deux forces, la force électrique ($\vec{F}_{elec} = q \cdot \vec{E}$) et la force de frottement visqueux dite force de Stokes ($\vec{f}_{Stokes} = -6\pi r \eta \vec{v}$) due à la viscosité de la solution.
2. On peut calculer la mobilité ionique par l'intermédiaire du coefficient de diffusion D des ions dans la solution électrolytique : $\mu_{ion} = \frac{Z \times e \times D}{K_B T}$ où Z est la valence de l'ion, e la charge de l'électron, K_B la constante de Boltzmann et T la température absolue de l'électrolyte.
3. Le Faraday noté F_a est la quantité de charge transportée par une mole d'électrons : $F_a = N_{av} \times e = 96500 \text{ C}$

E. Flux ionique

Définition. Le flux ionique dans un électrolyte est l'ensemble (la quantité) d'ions qui traversent la solution dans le sens du champ électrique appliqué à l'électrolyte. Il est défini par la relation :

$$\begin{aligned}\Phi_{ion} &= C_{ion} \times v_{ion} \\ &= C_{ion} \times (\mu_{ion} \times E) \\ &= C_{ion} \times \left(\frac{q}{6\pi r \eta} \times E \right) \\ \Phi_{ion} &= C_{ion} \times \left(\frac{Z \times e}{6\pi r \eta} \times E \right) \quad (\text{mol d'ions/ m}^2.\text{s})\end{aligned}$$

F. Densité du courant électrique (J)

Définition. L'ensemble d'ions (flux d'ions) présents dans l'électrolyte engendrent une **densité du courant** électrique ($J_{solution}$) qui est égale au nombre d'équivalents transportés dans la solution. Elle est donnée par l'équation :

$$\begin{aligned}J_{solution} &= J^+ + J^- = (\Phi^+ \times Z^+ F_a) + (\Phi^- \times Z^- \times F_a) \\ &= [(C_{ion}^+ \times \mu_{ion}^+ \times E) \times Z^+ F_a] + [(C_{ion}^- \times \mu_{ion}^- \times E) \times Z^- \times F_a]\end{aligned}$$

D'autre part :

$$(A/m^2)$$

$$J_{solution} = \sigma_{solution} \times E = [(C_{ion}^+ \times \mu_{ion}^+) \times Z^+ F_a + (C_{ion}^- \times \mu_{ion}^-) \times Z^- \times F_a] \times E$$

$$\Rightarrow \sigma_{\text{solution}} = [(C_{\text{ion}}^+ \times \mu_{\text{ion}}^+) \times Z^+ F_a] + [(C_{\text{ion}}^- \times \mu_{\text{ion}}^-) \times Z^- \times F_a]$$

$$= \sigma^+ + \sigma^-$$

G. Courant électrique (i)

Définition. Le courant électrique est le **déplacement orienté** d'un ensemble de **charges négatives (électrons)** dans un conducteur. **Dans un électrolyte**, le courant électrique résulte du mouvement orienté des **ions mobiles positifs et négatifs** (cations + anions) au sein de la solution. L'intensité du courant électrique est donnée par l'équation :

- Pour un conducteur : $i = J \times S$

$$= (\sigma \times E) \times S$$

$$= (\sigma \times S) \times E = (\sigma \times S) \times \frac{\Delta U}{L}$$

$$i = \frac{1}{\rho} \times \frac{S}{L} \times \Delta U = G \times \Delta U = \frac{\Delta U}{R} \quad (\text{Ampère ou A})$$

Qui est bien la loi d'ohm ($\Delta U = R \times i$)

- Pour un électrolyte : $i = J \times S = \sigma_{\text{solution}} \times (S \times \frac{\Delta U}{L})$

$$= [(C_{\text{ion}}^+ \times \mu_{\text{ion}}^+) \times Z^+ F_a] + [(C_{\text{ion}}^- \times \mu_{\text{ion}}^-) \times Z^- \times F_a] \times (S \times \frac{\Delta U}{L}) \quad (\text{A})$$

H. Conductivité équivalente (λ) : La conductivité équivalente notée λ est définie comme la conductivité d'une solution par unité de concentration molaire d'un électrolyte. Elle peut être calculée à partir de la conductivité σ de la solution et de la concentration molaire C_M de l'électrolyte :

$$\lambda = \frac{\sigma}{C_{\text{eq}}} = \frac{\sigma}{Z \times C_M} = \frac{\sigma}{Z^+ \times v^+ \times C_M} = \alpha \times \mu \times F_a \quad (\text{S.m}^2/\text{éq})$$

Z est la charge commune : $Z = v^+ \times Z^+ = v^- \times |Z^-|$

C_M est la concentration molaire de la solution (mol/L)

$C_{\text{eq}} = Z \times v^+ \times Z^+$ est la concentration équivalente exprimée en (mol équivalent/L).

Remarque importante

Les évolutions en fonction de la concentration molaire C_M des ions, de la conductivité électrique de la solution σ et la conductivité équivalente λ sont inversées. $\sigma \uparrow$ lorsque $C_M \uparrow$ (plus il y'a d'ions plus la conductivité électrique est grade). Tandis que $\lambda \downarrow$ lorsque $C_M \uparrow$ (voir l'équation précédente).

K. Conductivité équivalente limite (λ_0)

Définition. Lorsqu'une solution d'électrolyte est diluée à faible concentration ($C_{\text{éq}} \rightarrow 0$), le facteur de dissociation (α) tend vers **1**, ce qui entraîne une diminution de la conductance ($G \rightarrow 0$). Parallèlement, la conductivité équivalente (λ) tend vers une valeur limite ($\lambda \rightarrow \lambda_0$). Elle est définie par la relation :

$$\lambda_0 = \mu \times F_a \Rightarrow \lambda = \alpha \times \lambda_0 \quad \text{d'où} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$