

C. Loi de dilution d'Ostwald

1- Degré de dissociation

La dissociation partielle ou totale d'un soluté dans l'eau est parfaitement définie par le degré de dissociation α comme suit[1].

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre de molécules initiales}}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Selon les valeurs du degré de dissociation α , on peut distinguer trois cas particuliers :

- Lorsque $\alpha = 0$, nous n'aurons pas une dissociation tel que le Glucose et l'Urée.

Une molécule \longrightarrow Une particule

Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à la molarité: $\omega = C_M$.

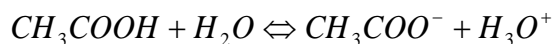
- Lorsque $0 < \alpha < 1$, nous aurons une dissociation partielle telle que CH_3COOH , CaCl_2 .

Une molécule \longrightarrow Plusieurs particules (des ions + molécules non dissociables).

Dans ce cas, l'expression générale de la concentration osmolaire de la solution devient : $\omega = C_M (1 + \alpha(\beta - 1))$. où β représente le nombre des ions créés par la dissociation.

Exemple

La concentration osmolaire de l'acide acétique CH_3COOH avec un coefficient $\alpha = 0,1$



est donnée par: $\omega_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} (1 + 0,1(2 - 1)) = 1,1 C_{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$

Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

- Lorsque $\alpha = 1$, nous aurons une dissociation totale telle que les électrolytes forts. Donc
Une molécule \longrightarrow Plusieurs particules (que des ions).

Dans ce cas, on déduit directement que l'osmolarité est égale à β molarité: $\omega = \beta C_M$.

Exemples

- 1- L'osmolarité d'une solution de chlorure de sodium $NaCl$ ($\alpha = 1, \beta = 2$) de concentration molaire $C_{M_{NaCl}}$: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ est égale à : $\omega_{NaCl} = 2C_{M_{NaCl}}$.
- 2- L'osmolarité pour le sulfate de sodium Na_2SO_4 ($\alpha = 1, \beta = 3$) de concentration molaire $C_{M_{Na_2SO_4}}$: $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2}$, est donnée par $\omega_{Na_2SO_4} = 3C_{M_{Na_2SO_4}}$.

2- Coefficient d'ionisation

Le coefficient d'ionisation i d'un électrolyte fort est égal au rapport entre le nombre de particules obtenues durant la dissociation et le nombre de molécules initiales introduites dans

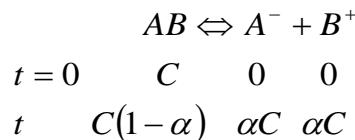
le solvant, soit:
$$i = \frac{\text{nbr de particules}}{\text{nbr de molécules}} = \frac{\text{osmolarité}}{\text{molarité}} = \frac{\omega}{C_M}$$

Une autre expression du coefficient d'ionisation décrit le cas des électrolytes faibles:

$$i = \frac{\omega}{C_M} = 1 + \alpha(\beta - 1)$$

3- Constante d'Oswald (constante d'équilibre)

- Pour un électrolyte faible binaire du type AB :

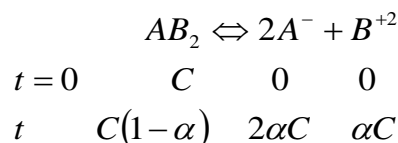


La constante d'Oswald K est définie par le quotient

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Si $\alpha \ll 1$, on peut écrire $K = \alpha^2 C \Rightarrow \alpha = \sqrt{K/C}$, sinon on ne peut plus négliger α devant 1 et il faudra donc résoudre l'équation du second ordre en α : $\alpha^2 C + K\alpha - K = 0$, pour le déterminer.

- Pour un électrolyte faible du type AB_2 (comme $CaCl_2$):



Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

Dans ce cas, la constante d'Oswald est égale à $K = \frac{[A^-]^2[B^{+2}]}{[AB_2]} = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha}$.

Remarque: pour un électrolyte faible, α croît lorsque C diminue, et ainsi à forte dilution il se comportera comme un électrolyte fort.

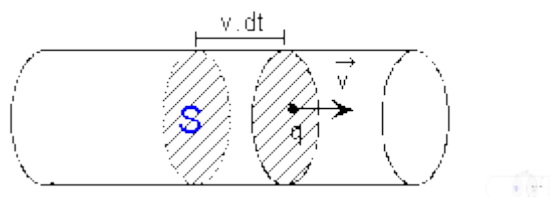
II. Conductivité Electrolytique

Dans une solution électrolytique, dès qu'on s'élève au-dessus du zéro absolu, les ions (anions et cations) se déplacent. Au cours de ce déplacement ils se heurtent entre eux d'une manière chaotique. Leurs trajectoires sont donc désordonnées et la vitesse moyenne de déplacement est nulle.

Si on applique un champ électrique E entre les extrémités de cette solution, la trajectoire reste toujours chaotique, mais on voit apparaître un mouvement des ions, de vitesse moyenne v , dans le même sens et le sens inverse de celui du champ électrique E . par conséquent, nous aurons des conductivités électrolytiques anionique et cationique.

Afin d'obtenir les expressions de ces conductivités électrolytiques, il est très utile de faire une simple analogie avec la structure microscopique du courant électrique dans les conducteurs ohmiques.

Par souci de simplicité, on peut utiliser un modèle macroscopique décrivant les phénomènes microscopiques. Ici, tous les porteurs de charge (les électrons et les atomes ionisés) se déplacent à la même vitesse moyenne v appelée vitesse d'entraînement ou vitesse de dérive.



Nous considérons un conducteur en régime permanent. Soient les données suivantes:

- n : le nombre de porteurs mobiles par unité de volume du conducteur (en m^{-3})
- q : la charge de chaque porteur
- S : la surface d'une section droite du conducteur (en m^2)
- v : la vitesse moyenne d'entraînement des porteurs de charge (en $m \cdot s^{-1}$)

Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

La quantité d'électricité qui traverse une section du conducteur S pendant la durée élémentaire dt correspond donc à la charge des porteurs se trouvant dans le volume $Svdt$.

$$dq = nqSvdt$$

D'où l'intensité du courant traversant le conducteur :

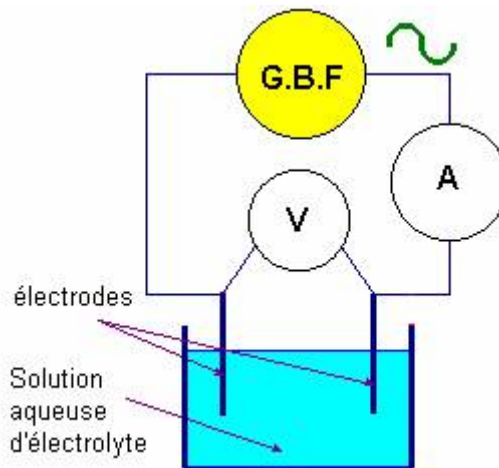
$$I = \frac{dq}{dt} = nqSv$$

D'un autre côté, il est bien connu que la conductivité électrique est définie par l'inverse de la résistivité ρ . De la loi d'ohm $U = RI$ avec $U = El$ et de l'expression de la résistance $R = \rho l / S$, on déduit la conductivité :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} = \frac{I}{ES} = nqu$$

Avec $u = v / E$ représentant la mobilité électrique.

Expérimentalement, on peut noter que l'expression de la conductivité prédite prend la forme suivante: $\sigma = K / R$ [$s.m^{-1}$] avec $K = l / S$ la constante de cellule et où l et S représentent respectivement la distance entre les deux électrodes et la section de cathode.



A la Fin, on conclut que l'expression générale de la conductivité d'une solution ionique est:

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^- = \sum n^+ q^+ u^+ + \sum n^- |q^- u^-|$$

Où :

n^+ (ou n^-) représente le nombre de cations (ou d'anions) de charge q^+ (ou q^-) par unité de volume.

u^+ (ou u^-) représente la mobilité cationique (ou anionique)

Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

Remarques:

a. La conductivité équivalente d'une solution de concentration équivalente C_{eq} est égale à

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_{eq}} \quad [sm^2.Eq^{-}]$$

b. Tant que la conductivité σ dépend de α , alors la conductivité équivalente dépend également du α .

c. A dilution infinie, c.-à-d. $\alpha \rightarrow 1 \Rightarrow \Lambda \rightarrow \Lambda_{\infty}$, où Λ_{∞} est la conductivité équivalente limite.

d. Le degré de dissociation d'une solution α est égal au quotient de sa conductivité équivalente par la conductivité équivalente limite: $\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}$.

Exemple

- Démontrer que la conductivité équivalente d'une solution aqueuse d'un électrolyte fort AB de concentration C est égale à: $\Lambda = (\Lambda^+ + \Lambda^-) = (1/2)F(u^+ + u^-)$ où u^+ et u^- sont les mobilités cationiques et anioniques.

- Calculer la conductivité équivalente limite de CH_3COOH , connaissant celle de:

$$(CH_3COONa:80; HCl: 385; NaCl: 110) \text{ cm}^2 \Omega^{-1}Eq^{-1}.$$

Par définition, on a :

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^- = \sum n^+ q^+ u^+ + \sum n^- |q^- u^-|$$

Pour un électrolyte fort : $AB \rightarrow A^+ + B^-$.

On note que : $1mol \rightarrow N_{Avog} = 6,023.10^{23}$ atomes

et que $n = C.v \rightarrow n_a^+$

Alors, on peut écrire $n^+ = n^- = C.v.N_{Avog}$

Par unité de volume $v=1l$, la prédite expression devient $n^+ = n^- = C.N_{Avog}$

La charge est égale a $q^+ = Z^+ .é = é$ et $q^- = Z^- .é = -é$

Donc $\sigma = C.N_{Avog} .é (u^+ + |u^-|) = C.F (u^+ + |u^-|)$. où $F = N_{Avog} .é$

Finalement, la concentration équivalente vérifie les relations suivantes:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_{eq}} = \frac{\sigma}{2C} = \frac{1}{2} F (u^+ + |u^-|)$$

Et on aura

$$\Lambda = \frac{\sigma^+ + \sigma^-}{2C} = \frac{1}{2} F u^+ + \frac{1}{2} F |u^-| = \Lambda^+ + \Lambda^-$$

Chapitre I : Généralité sur les solutions électrolytiques

- Calcul de la conductivité limite $\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})}$:

$$\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda_{\infty(\text{H}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (1)$$

On a: $\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COONa})} = \Lambda_{\infty(\text{Na}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (2)$

$$\Lambda_{\infty(\text{HCl})} = \Lambda_{\infty(\text{H}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{Cl}^-)} \quad (3)$$

$$\Lambda_{\infty(\text{NaCl})} = \Lambda_{\infty(\text{Na}^+)} + \Lambda_{\infty(\text{Cl}^-)} \quad (4)$$

Par substitution, on aura : (1) = (2) + (3) - (4)

Donc, on peut écrire:

$$\Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda_{\infty(\text{CH}_3\text{COONa})} + \Lambda_{\infty(\text{HCl})} - \Lambda_{\infty(\text{NaCl})} = 80 + 385 - 110 = 355 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{Eq}^{-1}$$