

Electrolytes

* Un électrolyte est une substance conductrice, car elle contient des ions mobiles

↳ on en a dans toutes les électrodes et cellules électrochimiques

↳ ce sont les électrolytes qui permettent les transports par migration

* La conductivité d'un électrolyte dépend des ions présents.

- Loi de Kohlrausch: $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ (Δ tout les ions)

• σ la conductivité en $S \cdot m^{-1}$

• λ_i la conductivité molaire ionique en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ($\lambda_i = z_i^2 \mu_i$)

- Dans les tableaux on trouve λ_i° : la conductivité molaire ionique } standard
} limite

$$\lambda_i^\circ = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda_i$$

↳ cf = "Conductivité"

Δ Par H^+ et OH^- dans l'eau, la valeur est grande parce qu'on est déplacement de H_2O en H_2O \Rightarrow mécanisme Grotthius (Wikipedia)

* Expérimentalement on utilise un conductimètre et on mesure:

$$G = \sigma \cdot S/l = \sigma \cdot k_{cell}$$

* Comme σ dépend de la concentration, on va définir une conductivité molaire:

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{électrolyte}}}$$

- Cela va nous permettre de donner une séparation entre les électrolytes forts (totale = dissocié) et faibles (partielle = dissocié)

* Electrolytes forts:

- Théorie = on devrait avoir $\kappa_{\text{anion}} = \kappa_{\text{cation}} = \kappa_{\text{elec}}$

$$\hookrightarrow \Delta_m = \lambda^{+^{\circ}} + \lambda^{-^{\circ}}$$

- En réalité il y a deux effets qui interviennent:

- effet électrophorétique: atmosphère ionique fait freiner sur ion
- relaxation atmosphère: force rappel électrostatique

$$\hookrightarrow \text{Loi Kohlrausch: } \Delta_m = \Delta_m^{\circ} - k \sqrt{C_{\text{elec}}}$$

* Electrolytes faibles ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$)

- Ostwald les a étudiés dans le cas des dissociations acides-bases mais on pourrait le faire avec une autre constante de dissociation

$$\begin{aligned} \Delta_m C_0 &= \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] = \lambda_{\text{A}^-}^{\circ} [\text{A}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= (\lambda_{\text{A}^-}^{\circ} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ}) \alpha C_0 = \Delta_m^{\circ} \alpha C_0 \end{aligned}$$

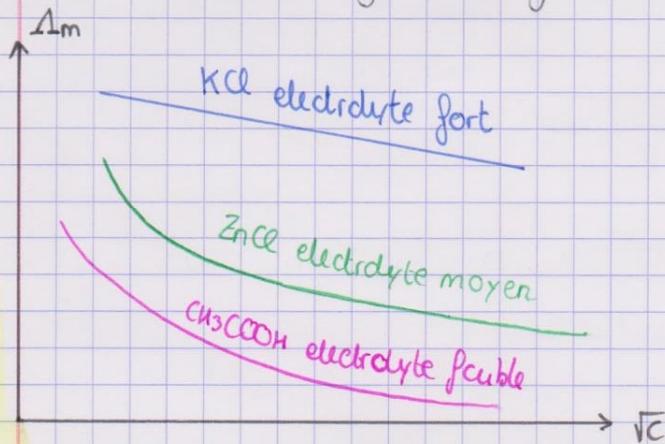
avec α le taux de dissociation $\Rightarrow \alpha = \Delta_m / \Delta_m^{\circ}$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 C_0^2}{(1-\alpha)C_0} = \frac{\alpha C_0}{(1-\alpha)C_0}$$

$$\hookrightarrow \text{Loi de dilution Ostwald: } \frac{C_0 \Delta_m}{C_0} = \frac{\Delta_m^{\circ 2} K_a}{\Delta_m} - K_a \Delta_m^{\circ}$$

\hookrightarrow permet d'obtenir K_a

* On obtient ainsi ce genre de graphes :



Les effets de relaxation et électrophorèse sont présents aussi dans le cas des électrolytes faibles

* Quand on fait de l'électrochimie, on rajoute souvent dans le milieu un électrolyte support, on prend souvent un électrolyte fort

- fixe la force ionique (coeff activité, effet capacitifs)
- diminue la chute ohmique
- Assure le transport par migration
- diminue le potentiel de jonction ($u^- \approx u^+$)

* Le potentiel de jonction est dû à la différence de mobilité des ions

↳ accumulations de charges

↳ on a un équilibre entre migration et diffusion

$$\Rightarrow E_j = (t^+ - t^-) \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_1}{c_2} \right) \quad (\text{Niomandre p 46})$$

↳ cf "valeur potentiel jonction"

* Par aller plus loin on peut regarder le modèle des doubles couches

↳ Niomandre p 32