

Mobilité des espèces en solution

I Les différents modes de transport

En solution, les molécules peuvent se déplacer selon trois modes différents :

→ **Convection**, la matière est déplacée par contrainte mécanique (agitation)

→ **Diffusion**, le mouvement d'une espèce se fait sous l'effet d'un gradient de concentration

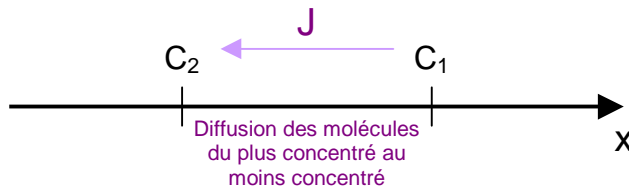
→ **Migration**, le mouvement d'une espèce chargée se fait sous l'effet d'une gradient de potentiel électrique

II Diffusion

A. Première loi de Fick

1) Description chimique

On dépose une espèce à une certaine concentration, puis on observe comment sa concentration se répartit en fonction de la distance.



La loi de **Fick** exprime le **flux J** en fonction de la variation de concentration sur la distance :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Où **D** est le **coefficient de diffusion**

2) Explication physique

Les molécules subissent différentes forces qui vont influencer leur déplacement.

En fonction de leur activité, et donc de leur concentration, les molécules acquièrent une force les poussant à se déplacer.

$$F = -\frac{RT}{N_A} \times \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x} = -\frac{RT}{N_A \times C_i} \times \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \left(\partial \ln(a_i) = \partial \ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right) = \partial \ln(C_i) = \frac{\partial C_i}{C_i} \right)$$

La molécule va alors acquérir une certaine vitesse, qui sera atténuée par les forces de friction.

$$F = k \times v \quad \text{où } k = 6\pi\eta r_h \text{ pour une sphère}$$

Le **coefficient de friction k** dépend de la forme de la molécule (6π pour une sphère), de la viscosité de la solution (η) et de la taille de la molécule (r_h **rayon hydrodynamique**).

Le flux est l'expression de la vitesse de déplacement des molécules à une certaine concentration, on écrit donc :

$$\begin{aligned} J &= v \times C_i = \frac{f}{k} \times C_i \\ &= \frac{RT}{N_A \times C_i} \times \frac{\partial \ln(C_i)}{\partial x} \times C_i = -\frac{RT}{N_A \times 6\pi\eta r_h} \times \frac{\partial C_i}{\partial x} \\ &= -D \times \frac{\partial C_i}{\partial x} \end{aligned}$$

B. Deuxième loi de Fick

Cette relation est indépendante du temps. Or les concentrations varient en fonction du temps de la diffusion. On obtient cette variation avec la deuxième loi de Fick.

$$\frac{dC_i}{dt} = D \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

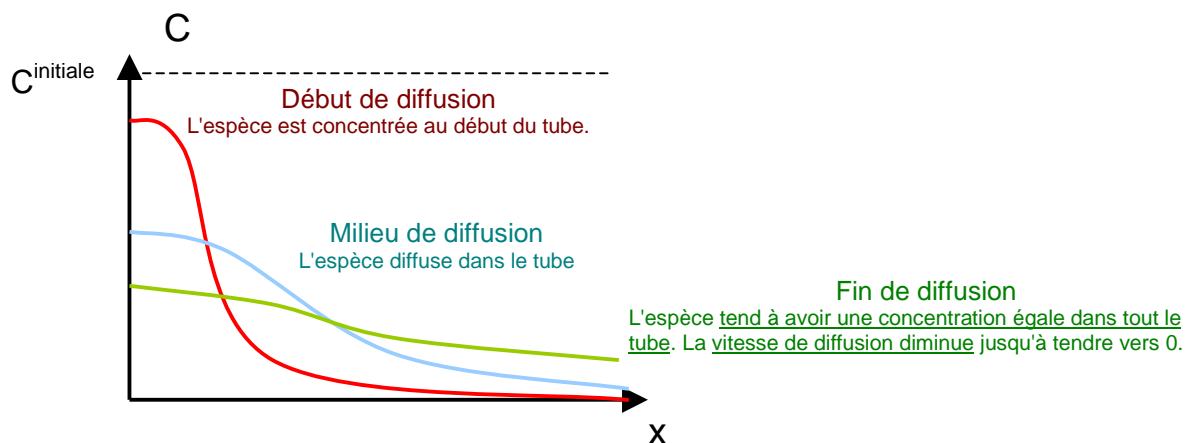
Les valeurs des coefficient de diffusion peuvent être obtenus dans des tables. Un coefficient de diffusion élevé signifie que le milieu permet une diffusion facile et rapide de la molécule.

De manière intuitive, ce coefficient est plus important dans une phase gazeuse, que dans une phase liquide, lui même plus importante que dans une phase solide.

C. Exemples de diffusion

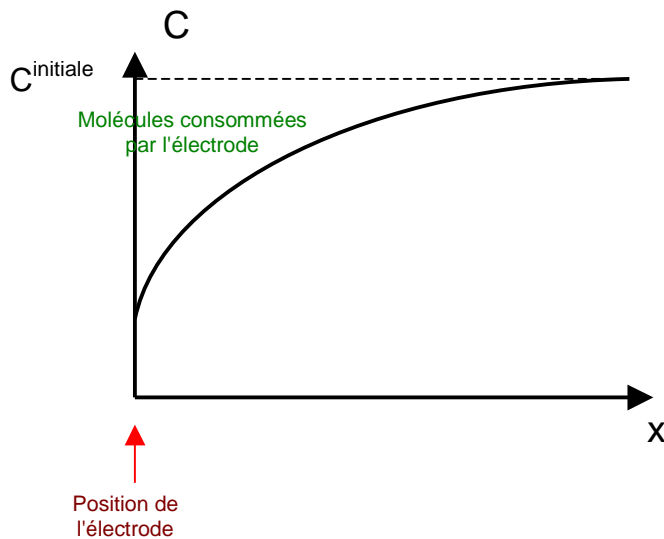
1) Insertion d'une espèce dans un tube

On introduit dans un tube une espèce de concentration $C^{initiale}$. On observe le distribution de sa concentration à des temps donnés.



2) Électrode en solution homogène

On introduit dans une solution homogène de concentration C^{initiale} une électrode. Il se produit alors une électrolyse des espèces en solution.



Remarque : dans le cas d'espèces chargées, on observerait aussi une migration.

III Migration

A. Expression

La migration est le déplacement d'ions, en fonction d'un **potentiel électrophorétique**. Lorsqu'une molécule de charge Q est placée dans un champ électrique E , elle acquiert un mouvement :

$$F = Q \times E$$

La molécule acquiert une vitesse qui est, comme dans le cas de la diffusion, limitée par les forces de friction.

$$F = k \times v \quad \text{où } k = 6\pi\eta r_h \text{ pour une sphère}$$

La **mobilité électrophorétique** μ est l'expression de la vitesse de déplacement des molécules dans un certain champ électrique, on écrit donc :

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{Q}{6\pi\eta r_h}$$

On remarque que la mobilité électrophorétique est fortement reliée au coefficient de diffusion :

$$\mu = \frac{Q}{6\pi\eta r_h} = \frac{Q \times N_A}{RT} \times D$$

B. Mobilité ionique

1) Conductivité ionique molaire

La conductivité ionique molaire est la **conductivité** χ de l'espèce en fonction de sa concentration. Plus l'espèce est diluée, moins elle conduit le courant.

$$\Lambda = \frac{\chi}{C}$$

Cependant on observe aussi que la conductivité ionique dépend de sa capacité à se déplacer dans un champ électrique, soit sa mobilité électrophorétique. Pour un ion de charge Q, on définit sa **conductivité ionique molaire** λ , dans un champ électrique E :

$$\lambda_i = N_A \times |Q_i E| \times \mu_i$$

Remarque : pour un sel on a $\Lambda_{NaCl} = \lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}$

2) Quelques exemples de conductivités ioniques molaires

Ion	$\lambda_i (m^2.S.mol^{-1})$
Li ⁺	38,66 x 10 ⁻⁴
K ⁺	73,5 x 10 ⁻⁴
Cs ⁺	77,2 x 10 ⁻⁴

Ces ions possèdent la même charge et sont soumis à un même champ électrique. La différence de conductivité ionique provient donc de leur mobilité électrophorétique.

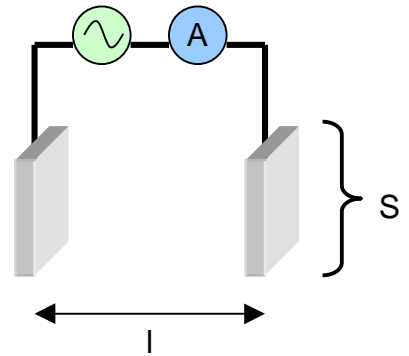
Là encore ces ions sont tous semblables, seuls leur rayon hydrodynamique est différent. Intuitivement, Le plus petit ion se déplace plus vite que les plus gros, or ce n'est pas le cas.

En fait le rayon hydrodynamique prend aussi en compte sa sphère de solvation. Le Lithium étant un ion très dur, il attire beaucoup de molécules de solvant autour de lui, qui le ralentissent.

3) Mesure expérimentale

Cette valeur est mesurée par un **conductimètre**. Celui-ci est constitué de cellules conductrices non-attaquables (Platine, Nickel).

On soumet le système à un champ électrique, et on mesure l'intensité traversant le volume entre les électrodes. Ce doit être un courant alternatif, sinon on risquerait d'électrolyser la solution. La mesure est indépendante de l'agitation.



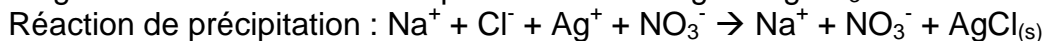
C. Suivi conductimétrique

La conductivité d'une solution dépend de la conductivité de toutes les espèces en solution :

$$\chi = \sum_i C_i \lambda_i$$

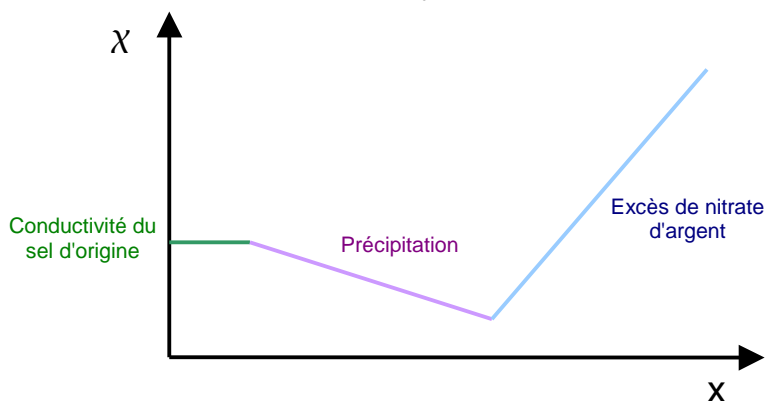
On peut ainsi effectuer par conductimétrie un titrage, déterminer un pK_A, ou encore suivre une complexation.

Ex : Dosage de Cl⁻ dans du sel NaCl par du nitrate d'argent AgNO₃



→ Seuls les ions sont conducteurs. Après avoir introduit x moles de AgNO₃ :

$$\chi = [Na^+] \lambda_{Na^+} + x \lambda_{NO_3^-} + [Cl^-] (1-x) \lambda_{Cl^-}$$



Ex : Suivi cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle

<u>Instant</u>	tBu—Cl + H₂O	=	tBu—OH + Cl⁻ + H⁺
<u>Initial</u>	C ₀	Excès	0
<u>t</u>	C ₀ (1-α)		C ₀ (α)
<u>Infini</u>	0 Pas d'équilibre car l'eau est en excès		C ₀

Seules les espèces ioniques conduisent le courant :

$$\chi(t) = C_0 (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \alpha \quad \left. \begin{array}{l} \chi(t) \\ \chi_\infty \end{array} \right\} = \alpha$$

$$\chi_\infty = C_0 (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})$$

$$-\frac{d[tBu-Cl]}{dt} = k[tBu-Cl][H_2O] \approx k[tBu-Cl]$$

$$\Rightarrow kt = -\ln(1-\alpha)$$