

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -Mohamed Boudiaf-USTO.MB



Faculté de Physique
Département de : Physique énergétique

THESE

Présentée par :

M^{lle} CHAARAOUI Zohra

Spécialité : Physique Option : Chimie-Physique

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat des Sciences

Thème

Application des deux méthodes d'analyse Hsia-Fuoss et Fuoss 1978 de la conductance équivalente molaire à l'acide salicylique, salicylate de sodium et salicylate de lithium dans (eau-méthanol) à 25°C

Soutenu le **27/05 / 2015** devant le jury composé de :

Président	HAMMOU Amine Bouziane	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	ALI- OTHMANE Adil	Professeur	USTO-MB
Examineur	KAMECHE Mostefa	Professeur	USTO-
Examineur	HAMACHA Rachida	Professeur	MBUNIV.ORAN1
Examineur	SEBBA Fatima Zohra	Professeur	UNIV.ORAN1
Examineur	BENNABI Yamina	MCA	UNIV.ORAN1

Année universitaire : 2014/ 2015

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de physico-chimie de la faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de Technologie d'Oran « M.B ». Une grande partie du travail expérimental a été faite au laboratoire de chimie de coordination au CNR de Toulouse.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement Monsieur Adil Ali Othman, mon directeur de thèse, qui a encadré ce travail, pour le temps qu'il m'a consacré et pour la qualité et la rigueur scientifiques de son encadrement.

Je remercie du fond du cœur ma famille pour son soutien permanent, inconditionnel et indéfectible.

*Je tiens particulièrement à remercier le professeur **HAMOU Bouziane Amine**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Comme je lui exprime ma gratitude pour les différentes discussions que nous avons eues en travaillant la partie théorique de cette thèse, il a toujours su se montrer disponible.*

*Je tiens à remercier aussi les autres membres du jury :les professeurs **KAMECHE Mostefa** , **HAMACHA Rachida**, **SEBBA Fatima Zohra**, **BENNABI Yamina** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je remercie également Belhadji Laidia pour son aide lors de la rédaction de ce manuscrit. Je suis consciente que sans elle, ce travail ne serait pas ce qu'il est. Pour tout cela, je lui suis infiniment reconnaissante. Merci Laidia

J'exprime ma reconnaissance à Madame Alix Saquet directrice du laboratoire de chimie de coordination de Toulouse, de m'avoir accueillie dans son équipe.

Il me tient à cœur de saluer chaleureusement mes amis: Harrache Zoheir, Zekri Lotfi, Bouhafis Fatiha, Tair Fadila ,Belhadj Lilia, Boukhalifa Fatima et Maazouzi Nacéra.

Je souhaite aussi saluer et remercier tous les étudiants que j'ai pu côtoyer au cours de cette thèse et qui ont animé la vie de laboratoire : Zoulikha, Ibtissam, Fatema, Fouzia et tous les autres.

En dehors des aspects scientifiques, je tiens à remercier Bahlouli Samia pour sa patience, sa gentillesse et son aide dans les taches administratives.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Partie A

Partie théorique

Chapitre AI

Théories des solutions d'électrolytes

AI.1 Introduction.....	4
AI.2 Moment dipolaire.....	4
AI.3 Rôle du solvant	5
AI.3.1 Solvants non polaires.....	5
AI.3.2 Solvants polaires.....	6
AI.4 Interactions ion-ion	7
AI.5 Interactions ion-dipôle-ion	8
AI.6 Modèle des solutions d'électrolytes.....	10
AI.6.1 Modèle primitif	10
AI.6.2 Modèle de Gurney.....	11
AI.6.3 Modèle des deux structures des solutions d'électrolytes.....	12
AI.6.4 Approximation Born-Oppenheimer.....	13
AI.7 Théorie de la dissociation électrolytique.....	14
AI.7.1 Degré de dissociation.....	14
AI.7.2 Constante de dissociation.....	15
AI.8 Théorie de l'interaction inter ionique.....	15
AI.8.1 Coefficient d'activité ionique	16
AI.8.2 Activité ionique	17
AI.8.3 Potentiel électrique de l'atmosphère ionique.....	17
AI.8.4 Temps de relaxation de l'atmosphère ionique.....	18
AI.8.5 Confrontation de la théorie de l'interaction interionique avec l'expérience.....	18
AI.8.5.1 Théorie de Baezza -Ramos.....	20
AI.8.5.2 Coefficient de Davis.....	20
AI.8.5.3 Intégration numérique de Guggenheimer.....	20
AI.9 Théorie de l'association ionique	21
AI.9.1 Théorie de Bjerrum.....	21
AI.9.2 Théorie de Sadek-Fuoss.....	22
AI.9.3 Théorie de Gilkerson.....	22
AI.9.4 Théorie de Fuoss.....	23
AI.10 Théorie de Fuoss-Onsager (1961).....	23
AI.11 Développements modernes dans la théorie des solutions d'électrolytes.....	25

AI.11.1 Simulation Monte Carlo.....	25
AI.11.2 Dynamique moléculaire.....	25

Chapitre AII Conductibilité électrique des solutions d'électrolytes

AII.1 Introduction	27
AII.2 Transport en solution ionique.....	27
AII.2.1 Nombre de transport	27
AII.2.2 Conductivité ionique.....	28
AII.2.3 Conductance équivalente molaire.....	28
AII.2.4 Coefficient de diffusion.....	29
AII.5 Mesure de la conductivité ionique.....	29
AII.3 Théorie de la conductibilité électrique d'un électrolyte.....	30
AII.3.1 Loi de Kohlrausch.....	30
AII.3.2 Théorie d'Onsager.....	30
AII.3.3 Théorie d'Onsager-Fuoss (1932).....	31
AII.3.3.1 L'équation de continuité.....	31
AII.3.3.2 Champ de relaxation.....	32
AII.3.3.3 Correction électrophorétique.....	34
AII.3.3.4 L'équation de la conductance équivalente.....	34
AII.3.4 Théorie de Pitts.....	35
AII.3.5 Théorie d'Onsager-Fuoss (1957).....	36
AII.3.6 Les corrections ajoutées à cette théorie.....	37
a. Correction de Fuoss (1957)	37
b. Correction de Hsia- Fuoss (1967).....	38
AII.3.7 Théorie de Fuoss-Onsager-Skinner des électrolytes symétriques (1965).....	41
AII.3.8 Théorie d'Onsager-Provencher (1968).....	43
AII.3.9 Théorie de Fuoss (1978).....	44
AII.3.9.1 Distribution des ions dans une solution selon Fuoss 1978.....	44
AII.3.9.2 Equation de la conductance équivalente de Fuoss (1978).....	46
AII.3.10 Théorie de Lee-Wheaton.....	49
AII.4 Influence des conditions expérimentales sur la conductance équivalente.....	51
AII.4.1 Effet de l'intensité du champ électrique.....	51
AII.4.2 Effet de la fréquence.....	51
AII.4.3 Effet de la température.....	51
AII.4.4 Effet de la pression.....	52
AII.5 Règle de Walden.....	52
AII.6 Quelques applications des mesures de la conductivité électrique.....	53
AII.6.1 Etude de l'effet isotopique.....	53
AII.6.2 Etude des complexes.....	53
AII.6.3 Détermination de la constante d'équilibre et de la conductance équivalente limite... 53	
AII.6.3.1 Méthode de Fuoss.....	54

AII.6.3.2 Méthode de Shedlovsky.....	54
AII.6.3.3 Méthode de Denison- Ramsey.....	55
AII.6.3.1 Méthode de Fuoss-Krauss.....	56

Partie B

Partie expérimentale

Matériels et mesures

B.1 Propriétés des produits utilisés.....	57
B.2 Propriétés des solvants utilisés à 25°C.....	58
B.2.1 Masse volumique.....	58
B.2.2 Viscosité dynamique.....	58
B.3 Calcul de la conductance équivalente limite.....	59
B.3.1 Préparations des solutions.....	59
B.3.2 Mesure de la conductivité électrique.....	59
B.3.3 Conductance équivalente molaire.....	60
a. Acide salicylique.....	61
b. Salicylate de sodium.....	67
c. Salicylate de lithium.....	73

Partie C

Résultats et discussion

Chapitre CI Etude des paramètres conductimétriques de l'acide salicylique, salicylates de sodium et de lithium

Introduction.....	79
-------------------	----

CI.1 Acide salicylique

CI.1.1 Calcul des paramètres conductimétriques.....	79
CI.1.2 Conductance équivalente molaire et degrés de dissociation.....	81
CI.1.3 Conductance équivalente limite et constantes d'association.....	82
CI.1.4 Conductance et coefficient de diffusion ionique limites	86
CI.1.5 Produits de Walden.....	91
CI.1.6 Rayons hydrodynamiques.....	92

CI.2 Salicylate de sodium

CI.2.1 Calcul des paramètres conductimétriques.....	94
CI.2.2 Conductance équivalente molaire et degrés de dissociation.....	97
CI.2.3 Conductance équivalente limite et constantes d'association.....	101
CI.2.4 Conductance et coefficient de diffusion ionique limites	103
CI.2.5 Produits de Walden.....	106
CI.2.6 Rayons hydrodynamiques.....	107

CI.3 Salicylate de lithium

CI.3.1 Calcul des paramètres conductimétriques.....	109
CI.3.2 Conductance équivalente molaire et degrés de dissociation.....	112
CI.3.3 Conductance équivalente limite et constantes d'association.....	116
CI.3.4 Conductance et coefficient de diffusion ionique limites	118
CI.3.5 Produits de Walden.....	120
CI.3.6 Rayons hydrodynamiques.....	121

Chapitre CII Etude comparative entre les paramètres conductimétriques de l'acide salicylique, salicylates de sodium et de lithium

Introduction.....	123
CII.1 Conductance équivalente limite.....	123
CII.2 Constantes d'association.....	126
CII.3 Produits de Walden.....	128
CII.4 Rayons hydrodynamiques.....	130
Conclusion générale et perspectives.....	134
Références.....	137

INTRODUCTION GENERALE

La naissance de la chimie physique remonte au milieu du XVIII siècle, époque où les connaissances accumulées dans le domaine de la physique et celui de la chimie constituèrent une base sur laquelle la chimie physique pouvait s'édifier en qualité de discipline scientifique autonome et assurer son développement ultérieur. Ainsi, au début du XX siècle, les buts fondamentaux de la chimie physique étaient définis. Elle devint la science qui étudie la constitution de la matière et ses propriétés dans les différents états d'agrégation, la thermodynamique chimique (y compris la thermochimie et les équilibres), les solutions dont les solutions colloïdales, la cinétique des réactions et l'électrochimie. L'électrochimie étudie certaines particularités des propriétés des solutions d'électrolytes tels que la conductivité électrique des solutions, les processus d'électrolyse et l'action des éléments galvaniques et la corrosion électrochimique des métaux.

Les mesures de la conductivité sont largement utilisées, car elles peuvent être obtenues avec une bonne précision, elles présentent aussi une méthode de mesure générale où elle peut être appliquée à n'importe quel électrolyte fort ou faible dans un milieu stable. La valeur de la conductivité électrique des solutions a une grande importance dans le processus des phénomènes électrochimiques. La connaissance de cette valeur est indispensable pour établir les bilans énergétiques et thermiques des électrolyseurs et des sources chimiques de courant. La mise à profit des données relatives à la conductivité électrique n'est pas limitée à l'électrochimie. La conductimétrie trouve de larges applications en tant que méthode d'analyse chimique, de contrôle de fabrication et de recherches scientifiques. Elle est efficacement mise en œuvre pour le contrôle des opérations de lavage de précipités, de régénération des résines échangeuses d'ions, de clarification de l'eau et de nombreuses autres opérations technologiques.

L'étude des propriétés des solutions d'électrolytes a reçu une base théorique grâce à la théorie de la dissociation électrolytique de S. Arrhenius (1883). Ostwald, Walden, Pissajevsky contribuèrent, parmi d'autres, au développement ultérieur de cette théorie. Elle a permis d'expliquer de nombreuses propriétés des solutions, d'en donner leurs caractéristiques quantitatives et d'interpréter des données expérimentales et des règles qui en découlent.

En s'inspirant des notions liées à la théorie de dissociation électrolytique, plusieurs théories de la conductivité électrique ont été élaborées. Ces différentes théories se basent sur un modèle choisi de la solution d'électrolyte pour établir une équation liant la conductance équivalente molaire à la concentration. Ces équations mathématiques incluent les différentes interactions qui peuvent avoir lieu au sein d'une solution. Parmi les équations largement utilisées dans la littérature il ya l'équation de Fuoss-Onsager (1957), Hsia-Fuoss (1967), Fuoss (1978) et Lee- Wheaton (1978) qui sont appliquées dans différents domaines de recherche.

Dans notre étude conductimétrique, nous avons utilisé comme produits l'acide salicylique et deux de ses dérivés : salicylate de sodium et salicylate de lithium. Cet acide est un intermédiaire important dans la production de l'aspirine. Ses dérivés sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique et dans celle des polymères pour la fabrication des désinfectants, antiseptiques et des détergents. L'analyse des données conductimétriques est un moyen simple pour étudier leurs interactions physicochimiques dans plusieurs milieux à différentes concentrations et à différentes températures.

Nous avons choisi d'étudier leurs conductances dans une solution aqueuse étant donné que beaucoup de phénomènes intéressants, tels que ceux relatifs aux systèmes biologiques, font intervenir des électrolytes en solution aqueuse et dans l'eau et le méthanol comme un solvant mixte car il présente un intervalle large de permittivité relative, de viscosité et un degré d'effet des liaisons hydrogène.

Pour cette étude, nous avons pris deux équations : celle de Hsia-Fuoss et de Fuoss (1978) pour analyser les données expérimentales de la conductivité électrique de l'acide salicylique, salicylates de sodium et de lithium dans le but de tester lequel des modèles de ces deux théories est le plus efficace pour décrire le phénomène de transport de ces électrolytes.

Ce manuscrit sera articulé en trois parties :

La partie A est divisée en deux chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la théorie des solutions d'électrolytes où nous allons présenter les différentes interactions pouvant avoir lieu au sein d'une solution ainsi que leurs caractéristiques. Comme nous allons aussi présenter les différents modèles utilisés pour décrire un ion dans une solution. Nous donnerons ensuite les différentes théories des solutions d'électrolytes en présentant les caractéristiques essentielles de chacune.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons, par ordre chronologique, les théories de la conductibilité électrique des solutions d'électrolytes les plus utilisées. Nous passerons ensuite à l'illustration des conditions expérimentales pour une mesure de conductivité électrique

ainsi que celles qui peuvent l'influencer. Quelques applications de ces mesures seront données à la fin de ce chapitre.

Dans la partie B nous présenterons les appareils et les mesures que nous avons effectuées sur nos solvants ainsi que la mesure de la conductivité électrique effectuée sur nos solutions préparées à 25°C, et ce pour l'acide salicylique, salicylate de sodium et salicylate de lithium. Les valeurs de la conductance équivalente molaire correspondantes à différentes concentrations pour chaque électrolyte sont représentées sous forme de tableaux et de graphes à la fin de cette partie.

La partie C est dédiée aux résultats et discussions, elle contient deux chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les résultats de l'exécution des deux programmes : Hsia-Fuoss et Fuoss (1978) dans le cas de l'acide salicylique, salicylate de sodium et salicylate de lithium ainsi que leurs paramètres conductimétriques avec notre interprétation des différents paramètres déduits et leurs variations.

Le deuxième chapitre est consacré à une comparaison entre les résultats de cette étude sur l'acide salicylique et de ses deux dérivés.

Chapitre AI

Théories des solutions d'électrolytes

AI.1 Introduction

Les électrolytes sont des substances, dissoutes dans des solvants appropriés, qui donnent naissance à des ions. Les électrolytes forts sont totalement ionisés y compris dans leur état solide ou liquide. Ils peuvent être dissous dans des solvants où leur structure cristalline est complètement détruite.

Les électrolytes faibles sont partiellement ionisés dans la solution. Leur ionisation augmente avec la dilution selon la loi d'Ostwald.

Les propriétés des ions et des molécules du solvant ainsi que le type des interactions entre ces derniers influent sur leur organisation dans une solution d'électrolytes de concentration finie.

AI.2 Le moment dipolaire

Lorsque deux atomes A et B sont différents, la distribution des charges électroniques n'est plus symétrique par rapport au plan médiateur de l'axe AB. Si B est plus électronégatif que A, la densité électronique est plus élevée dans la région B, tout se passe comme si, était concentrée une charge (+ δ) sur A, et une charge (- δ) sur B (figure AI.1). AB est dite molécule polaire. La polarité d'une telle molécule peut être mesurée et est représentée par une valeur appelée moment dipolaire. Le moment dipolaire « $\vec{\mu}$ » d'une molécule est une quantité vectorielle, ce qui signifie qu'il possède à la fois une grandeur et une direction, par définition¹ :

$$\vec{\mu} = \delta \vec{r} \quad (AI.1)$$

où r représente la distance internucléaire entre A et B.

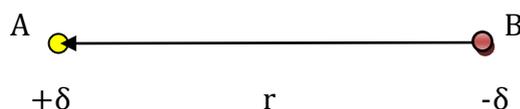


Figure AI.1. Une molécule polaire

La polarité des molécules influe sur un certain nombre de caractéristiques physiques : températures de fusion et d'ébullition, solubilité, tension superficielle etc. ou chimiques (réactivité).

Sur la figure A1.2, nous présentons quelques molécules polaires.

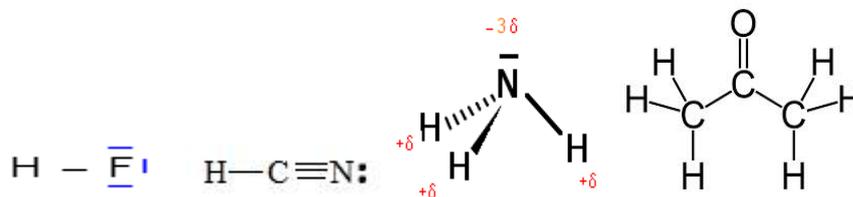


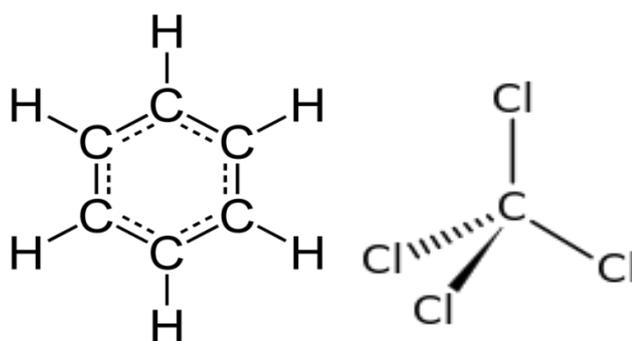
Figure A1.2. Molécules polaires

A1.3 Rôle du solvant

Les réactions chimiques ont généralement lieu dans des solvants. La valeur du moment dipolaire de la molécule d'un solvant limite le choix de ce dernier pour une telle réaction. Les solvants permettent d'une part, la dissolution des différents réactifs et produits formés et d'autre part, ils peuvent favoriser ou inhiber certaines réactions. Ce deuxième rôle du solvant exige un choix judicieux de celui-ci en fonction de la réaction désirée². On distingue deux classes de solvants :

A1.3.1 Solvants non polaires

Leurs molécules ont un moment dipolaire nul. C'est le cas du benzène, du tétrachlorure de carbone (figure A1.3) et généralement des hydrocarbures tels que : l'hexane. Non chargés, ils ne solvotent pas les ions du milieu réactionnel.



Benzène ($\epsilon_r=2.3$; 0 Debye)

Tétrachlorure de carbone ($\epsilon_r=2.2$; 0 Debyes)

Figure A1.3. Solvants non polaires

AI.3.2 Solvants polaires

Parmi ceux-ci on distingue deux types :

a)- Solvants polaires protiques:

Ils comportent en particulier une liaison polaire $O-H$ comme dans l'eau et les alcools (figure AI.4). Ces solvants solvatent aussi bien les anions que les cations. Ce sont des liquides associés par liaison hydrogène. Lorsque les molécules sont rapprochées, elles conduisent à des liaisons de faible énergie : les liaisons intermoléculaires.

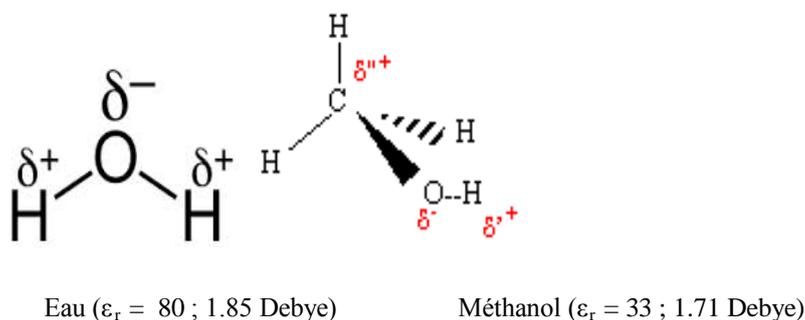


Figure AI.4. Solvants polaires protiques

Chaque molécule du solvant est globalement équivalente à un dipôle électrique. Ainsi, au niveau des liaisons $O-H$ de la molécule d'eau par exemple, l'atome d'oxygène électro-négatif attire vers lui le doublet de la liaison et l'atome d'hydrogène se trouve chargé positivement. L'atome d'hydrogène est le siège d'un intense champ électrique, d'où une forte interaction qui se crée entre l'atome d'hydrogène et le doublet libre de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau voisine. Cette interaction dipôle-dipôle où l'atome d'hydrogène joue un rôle primordial est appelée liaison hydrogène (figure AI.5):

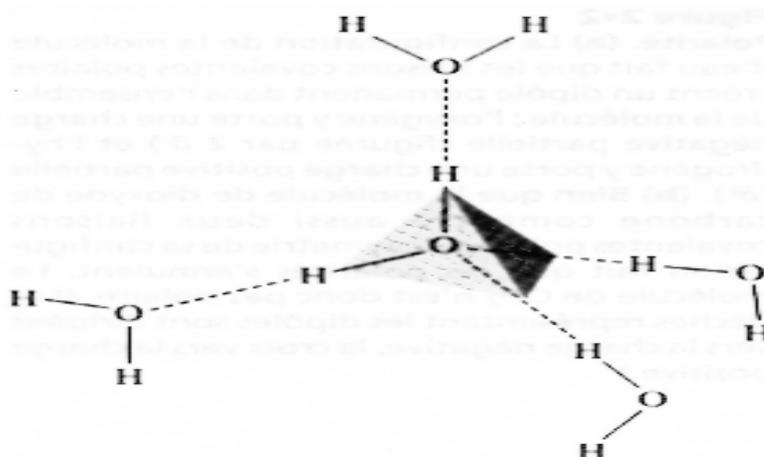
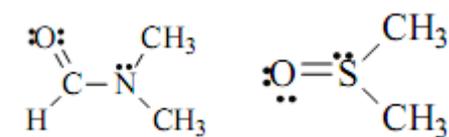


Figure AI.5. La liaison hydrogène

b)- Solvants polaires aprotiques :

Les molécules ont un moment dipolaire permanent nettement supérieur à celui de l'eau, mais pas de l'hydrogène acide. Elles possèdent des atomes à doublet libre tels que : le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) (figure AI.6)



DMF (diméthylformamide, $\epsilon_r = 37$; 3.9 Debye)

DMSO(diméthylsulfoxyde, $\epsilon_r = 47$;4.1 Debye)

Figure AI.6. Solvants polaires aprotiques

Les valeurs des constantes des solvants sont celles données par D.Voet et J.C.Voet³.

AI.4 Interactions ion-ion :

Ces interactions se présentent en⁴ :

- **Forces de Coulomb à longue portée :**

La force d'interaction entre deux ions « i » et « j » distants de « r » est donnée par :

$$F = \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon_r r^2} \quad (AI.2)$$

e : charge élémentaire

ϵ_r : permittivité du milieu

$Z_i e$: la charge électrique de l'ion « i »

$Z_j e$: la charge électrique de l'ion « j »

r : la distance entre les centres des deux ions

- **Forces à courte portée :**

Quand deux ions se rapprochent, les interactions à courte portée se manifestent. Les ions ne se présentent plus comme des points chargés et le solvant n'est plus considéré comme un milieu continu. Ces forces résultent de trois effets :

- ❖ Les effets de polarisation : Quand deux ions sont très proches, le champ électrique de chaque ion tend à polariser l'autre, ce qui donne naissance à une force attractive entre ces ions proportionnelle à $1/r^5$.
- ❖ Les effets dus à la saturation diélectrique : L'alignement des molécules du solvant autour de chaque ion résulte de la saturation diélectrique dans ces régions (figure AI.7). Ceci produit une force répulsive et intense entre ces deux ions proportionnelle à $1/r^5$.

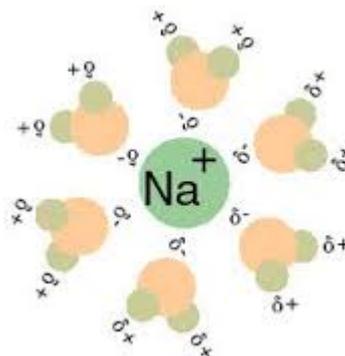


Figure AI.7. Région de la saturation diélectrique autour d'un ion Na^+

- ❖ Interactions noyau dur (hard core interaction): Ces interactions sont dues aux forces interélectroniques répulsives, elles sont proportionnelles à $1/r^n$ où « n » varie de 8 à 10.

AI.5 Interactions ion-dipôle-ion

Quand les ions sont séparés par deux ou trois molécules du solvant, la nature moléculaire discontinue du solvant devient significative.

Si on considère la situation d'un anion et d'un cation séparés par une molécule du solvant, les champs intenses de chaque ion polarisent fortement cette molécule du solvant. Le degré de la stabilité de l'espèce $[\text{A}^+(\text{solvant})\text{C}^-]$ dépend du pouvoir polarisant des deux ions et de la polarisabilité de la molécule du solvant. Cette espèce est référée par paire d'ions séparés par les molécules du solvant SSIP (solvent separated ion pairs), comme le montre la figure (AI.8).

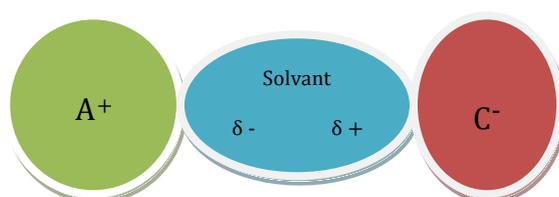


Figure AI.8. Formation d'une SSIP

Dans le cas des ions de petites dimensions ayant un grand pouvoir polarisant ainsi que pour un solvant de faible constante diélectrique, ces SSIP sont stables. L'existence des SSIP est prouvée par des études cinétiques et spectroscopiques.⁵⁻⁷

Si on considère un ion central isolé, l'organisation du solvant autour de cet ion varie avec la distance et dépend des intensités des deux forces opposées : ion-dipôle (figure AI.9) et dipôle-dipôle (figure AI.10).

Les interactions ion-dipôle poussent les molécules du solvant à être en contact direct avec l'ion. Ces molécules seront polarisées et alignées sous l'effet d'un champ électrique intense existant à la surface de cet ion. Elles se déplacent avec ce dernier à travers la solution.

A grandes distances de l'ion central, les forces dipôle-dipôle dominent et les molécules du solvant font partie de la structure volumique du solvant.

Il existe une région intermédiaire (désorganisée) dans laquelle aucune force n'est dominante et les molécules du solvant sont partiellement alignées par le champ de l'ion. Cependant elles ne se déplacent pas avec ce dernier et ne font pas partie de la structure volumique du solvant.

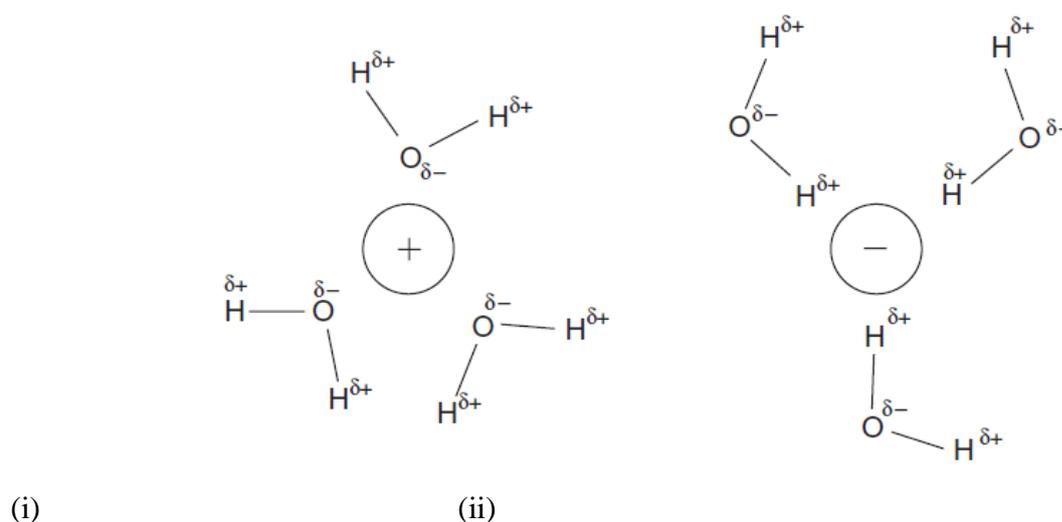


Figure AI.9. Interactions ion-dipôle pour i) un cation et ii) un anion

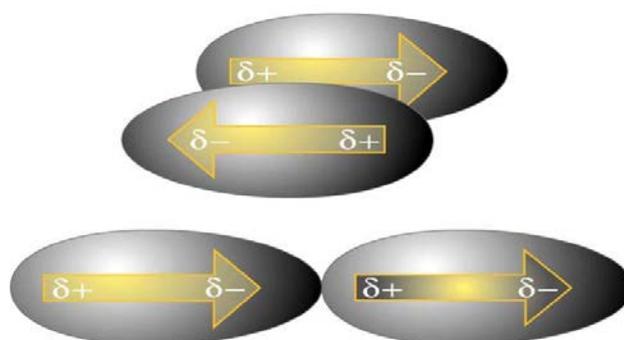


Figure AI.10. Interaction dipôle-dipôle

AI.6 Modèles des solutions d'électrolytes

Dans un électrolyte, les forces de Coulomb entre les ions affectent les propriétés thermodynamiques et physiques du système. La loi de ces forces étant connue, ces effets peuvent être déterminés. Plusieurs théories ont été élaborées afin d'expliquer les propriétés des solutions, d'en donner les caractéristiques quantitatives et d'interpréter les données expérimentales et les règles qui en découlent.

Différents modèles ont été proposés pour présenter les solutions d'électrolytes afin de déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport de ces systèmes dans un large domaine de concentration et de constante diélectrique⁶.

AI.6.1 Modèle primitif

Ce modèle considère les ions comme des sphères rigides de rayons a_i impolarisables et uniformément chargées (figure AI.11) et le solvant comme un milieu continu de constante diélectrique ϵ_r et de viscosité η macroscopiques.

Ce modèle suppose que :

- La dissociation des électrolytes est complète
- L'association ionique résulte du mouvement des ions suite à un processus de transport de charge.
- La saturation diélectrique au voisinage des ions est négligée.

Dans ce modèle le potentiel de la force moyenne entre un ion « i » et un ion « j » est défini par:

$$U_{ji}(r) = Z_i e \psi_j(r) + V_{ji}^*(r) \quad (AI.3)$$

$\psi_j(r)$ représente le potentiel électrostatique de l'ion « j » et $V_{ji}^*(r)$ représente le potentiel à courte portée défini par:

$$V_{ji}^*(r) = \infty \quad \text{pour} \quad r < a$$

$$V_{ji}^*(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r \geq a$$

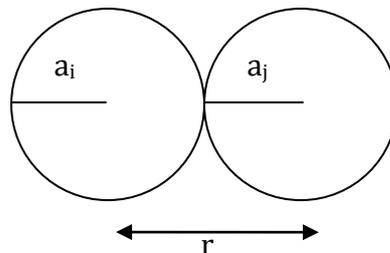


Figure AI.11. Modèle primitif

avec :

$$a = a_i + a_j$$

AI.6.2 Modèle de Gurney

Afin de prendre en considération le concept de l'association ionique et la saturation diélectrique au voisinage des ions, un nouveau modèle a été proposé par Gurney⁷. Les ions sont considérés comme des sphères rigides conductrices de rayons a_i entourées d'une couche de solvant de constante diélectrique ϵ_s , l'ionsolvaté est entouré par une cosphère de diamètre « R », comme le montre la figure (AI.12).

Au delà de « R » le solvant est considéré comme un milieu continu de constante diélectrique ϵ_r et de viscosité η macroscopiques, seules les forces coulombiennes sont significatives dans cette région. Les paires d'ions dont les cosphères se chevauchent sont définis comme ions associés (figure AI.13).

L'introduction de ce modèle dans la théorie des solutions d'électrolytes a été faite par plusieurs auteurs. En général, l'énergie potentielle d'interaction entre un ion « i » et un ion « j » est donnée par :

$$\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon_r r} + V_{ji}^*(r) + \{\text{un terme de Gurney pour } r = a \text{ à } r_i + r_j + d\} \quad (\text{AI.4})$$

r_i, r_j : rayon cristallographique de l'ion « i » et l'ion « j » respectivement

d : diamètre d'une molécule de solvant

Le terme de Gurney dépend des ions en solution étudiée et des différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre les ions.

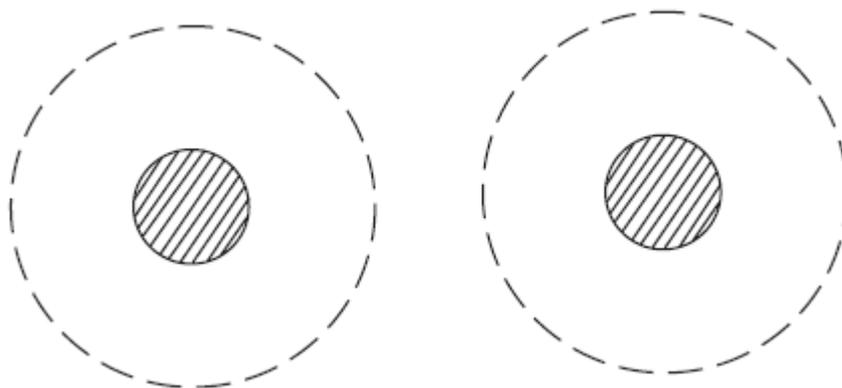


Figure AI.12. Deux ions et leurs cosphères selon le modèle de Gurney

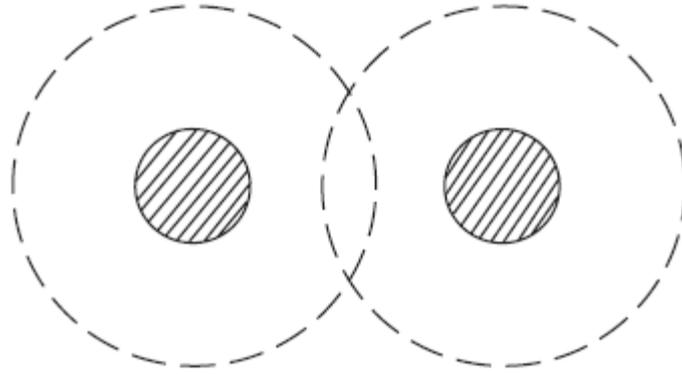


Figure AI.13. Deux ions associés selon le modèle de Gurney

AI.6.3 Modèle à deux structures des solutions d'électrolytes

A basses concentrations, les propriétés des solutions d'électrolytes sont prévues par la théorie de Debye-Hückel. A des concentrations élevées, l'énergie électrostatique interionique n'est plus négligeable devant l'énergie thermique KT .

Lietzke et al⁸ ont proposé, par une description stochastique, de traiter une solution comme un mélange de deux structures où la contribution de chacune est pondérée par une fonction de partition $f(c)$ donnée par:

$$f(c) = e^{-a\varphi} \quad (AI.5)$$

$$\varphi = \frac{Vc}{1000}$$

a : une constante

φ : fraction volumique du soluté

V : volume molaire

Soit \mathcal{P} une valeur qui représente une propriété donnée d'une solution d'électrolyte à une concentration « c ». Selon ce modèle:

$$\mathcal{P}(c) = \mathcal{P}(0)f(c) + \mathcal{P}(\infty)[1 - f(c)] \quad (AI.6)$$

$\mathcal{P}(0)$: la description de cette propriété selon Debye-Hückel

$\mathcal{P}(\infty)$: la description de cette propriété selon le modèle cellulaire

AI.6.4 Modèles à niveaux de Born-Oppenheimer (Born-Oppenheimer level models)

Ce sont des modèles qui prennent en considération la structure moléculaire du solvant. Ils incluent les énergies potentielles qui décrivent les interactions entre⁹:

- ion-ion (figure A1.14)

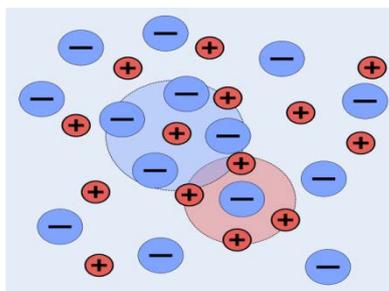


Figure A1.14. Interactions ion-ion dans une solution

- ion- solvant (figure A1.15) :

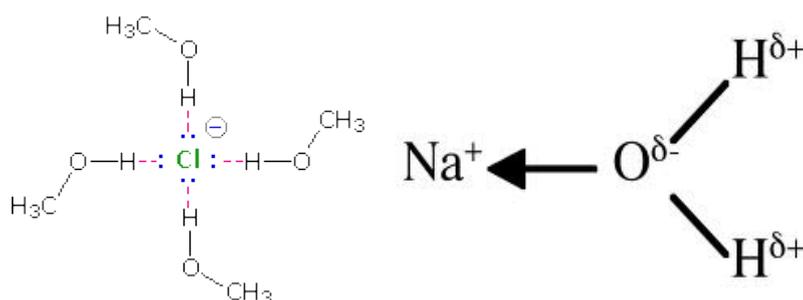


Figure A1.15. Interaction ion-solvant

- solvant-solvant (figure A1.16)

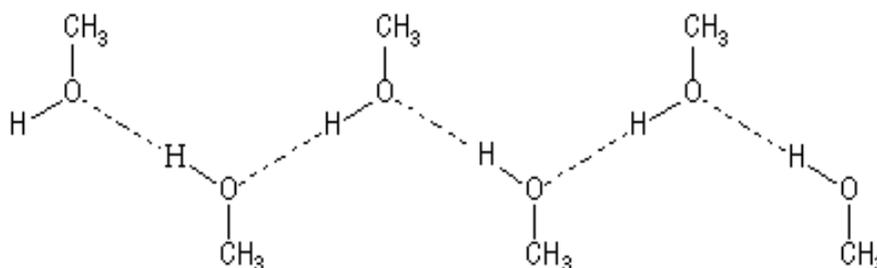


Figure A1.16. Interaction entre l'eau et le méthanol

La description la plus simple du solvant est de le considérer comme une sphère rigide avec un dipôle au centre. Des modèles plus complexes le représentent en termes de quadripôles ou multipôles d'ordre élevé. En utilisant la mécanique statistique ou la simulation Monte Carlo pour le calcul des coefficients d'activité, on obtient des résultats qui sont comparés aux résultats expérimentaux ou obtenus par d'autres traitements théoriques.

AI.7 Théorie de la dissociation électrolytique

La première théorie quantitative des solutions d'électrolytes fut énoncée par Arrhenius (1883). Elle est fondée sur les suppositions suivantes¹⁰ :

- la dissociation des électrolytes n'est pas totale
- les forces d'interaction interioniques sont inexistantes
- les solutions d'électrolytes se comportent à la manière des systèmes constitués de gaz parfaits.

Dans cette théorie deux caractéristiques quantitatives essentielles sont considérées : le degré et la constante de dissociation.

AI.7.1 Degré de dissociation

Pour caractériser l'état d'un électrolyte en solution, il est commode d'introduire un nombre γ , appelé « degré de dissociation », défini par :

$$\gamma = \frac{n}{N} \quad (AI.7)$$

n : nombre total de moles du soluté dissociées à l'équilibre

N : nombre de moles du soluté initialement dissoutes.

A une température et une pression constantes, γ dépend de la nature de la substance et de sa concentration¹¹.

L'augmentation de la conductance équivalente avec la diminution de la concentration observée dans les solutions diluées était due, selon Arrhenius, à la dissociation partielle de l'électrolyte.

Selon cette théorie, le degré de dissociation est donné par :

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (AI.8)$$

Λ : conductance équivalente à une concentration « c »

Λ_0 : conductance équivalente à dilution infinie.

AI.7.2 Constante de dissociation

La tendance des ions à s'associer en paires dépend de l'équilibre entre la force de Coulomb, la force thermique et les forces de solvatation. Quand la force de Coulomb est dominante, ces ions tendent à former des paires stables. Dans le cas des électrolytes symétriques ces paires ne contribuent pas au transport de charge et elles se présentent comme des dipôles pour les autres ions dans la solution.

Quand une réaction chimique est en équilibre à température et pression constantes, la variation de l'énergie libre de cette réaction est nulle, ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -\mathcal{R}T \ln K_D \text{ (AI.9)}$$

ΔG^0 : variation de l'énergie libre à l'équilibre

\mathcal{R} : constante des gaz parfaits

T : température en Kelvin

La constante de dissociation K_D dépend de la nature de l'électrolyte et non de sa concentration. Selon la théorie de la dissociation électrolytique, l'expression de K_D déduite par Ostwald est donnée par :

$$K_D = \frac{\gamma^2 c}{1-\gamma} \text{ (AI.10)}$$

La formule (AI.10) est valable pour des solutions à faibles concentrations contenant des ions libres et des molécules non dissociées.

Il se trouve que le comportement des solutions concentrées d'électrolytes faibles ainsi que des solutions d'électrolytes forts de toutes concentrations ne se prêtent pas à une description quantitative sur la base de cette théorie. Le défaut de la théorie d'Arrhenius résidait dans la négligence de l'interaction des particules du soluté entre elles ainsi qu'avec les molécules du solvant.

La constante de dissociation peut être déterminée expérimentalement par plusieurs méthodes : conductimétrie, calorimétrie ou spectroscopie.¹²

AI.8 Théorie de l'interaction interionique

Debye et Hückel (1923) furent les créateurs de la théorie moderne des solutions d'électrolytes. Leur modèle suppose que chaque ion de signe négatif est entouré par des ions de signes opposés où une densité de charge positive est induite au voisinage de cet ion. Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles impolarisables dans un milieu continu.

Dans les solutions d'électrolytes forts, par suite d'une plus forte concentration des ions que dans celles d'électrolytes faibles de même concentration, l'interaction électrostatique entre ions prend une importance relativement plus grande. En élaborant les principes de la théorie quantitative des électrolytes forts, Debye et Hückel prenaient en considération l'influence de cette interaction électrostatique entre ions sur les différentes propriétés des solutions.¹³

La théorie de Debye-Hückel, fondée sur le modèle de l'atmosphère ionique (figure AI.16.A), a pour objectif le calcul du coefficient d'activité afin de déterminer l'énergie d'interaction entre ions dans des solutions diluées.

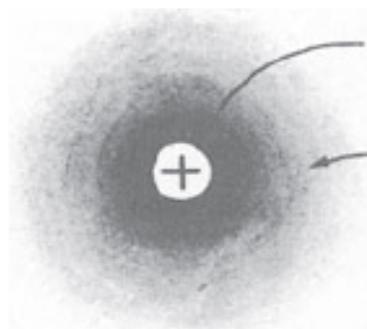
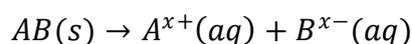


Figure AI.16. A. un cation avec son atmosphère ionique

AI.8.1 Coefficient d'activité ionique

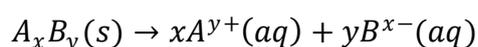
En considérant que la déviation de l'idéalité est due aux forces de Coulomb, Debye et Hückel calculèrent la contribution de ces forces au potentiel chimique où ils formulèrent leur loi limite pour le coefficient d'activité. Sur le plan expérimental, les coefficients d'activité ionique ne peuvent pas être déterminés individuellement, des coefficients d'activité moyens d'électrolytes étant seuls accessibles.

- Pour un électrolyte symétrique AB dans une solution aqueuse:



$$f_{\pm} = \{f_{A^{x+}} f_{B^{x-}}\}^{1/2} \quad (AI.11)$$

- Pour un électrolyte AB asymétrique dans une solution aqueuse :



$$f_{\pm} = \{(f_{A^{y+}})^x (f_{B^{x-}})^y\}^{1/(x+y)} \quad (AI.12)$$

Selon la première approximation de Debye et Hückel, le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte binaire se dissociant en ions ayant les charges Z_+ et Z_- est donné par :

$$-\log f_{\pm} = 1.823 \cdot 10^6 |Z_+ Z_-| (\epsilon_r T)^{-3/2} \sqrt{I} \quad (AI.13)$$

I représente l'intensité ionique.

En partant des principes thermodynamiques généraux, l'énergie partielle d'interaction d'un ion avec son entourage est définie par ¹⁵:

$$g_i^* = KT \ln f_i \quad (AI.14)$$

K : constante de Boltzmann

f_i : coefficient d'activité de l'ion « i »

AI.8.2 Activité ionique

Puisque l'interaction entre les ions est toujours présente dans une solution, la concentration d'une espèce ionique est un paramètre insuffisant pour déterminer les propriétés volumiques d'une solution donnée. Lewis a introduit la notion d'activité afin d'expliquer le comportement des solutions réelles ; en prenant en considération les forces d'interaction entre particules, l'activité d'un ion « i » est donnée par ¹⁵:

$$a_i = f_i c_i \quad (AI.15)$$

c_i : concentration de l'ion « i »

Il s'avère impossible de déterminer en partant des données expérimentales l'activité d'une espèce ionique quelconque. Pour cette raison, on introduit la notion d'activité moyenne.

Dans le cas d'un électrolyte se dissociant en v_+ ions positifs et v_- ions négatifs, l'activité moyenne est :

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (AI.16)$$

AI.8.3 Potentiel électrique de l'atmosphère ionique

Selon Debye etHückel, la force moyenne agissant sur un ion est donnée par le potentiel de l'autre ion. A l'équilibre, l'énergie potentielle de l'ion « i » au voisinage de l'ion « j » est donnée selon cette théorie par ¹⁴ :

$$U_{ji} = \psi_j^\circ(r) Z_i e = \psi_i^\circ(r) Z_j e = U_{ij} \quad (AI.17)$$

$\psi_j^\circ(r), \psi_i^\circ(r)$ représentent le potentiel électrique de l'ion « j » et l'ion « i » respectivement. A l'équilibre, chaque ion est entouré par des ions de signe opposé qui constituent son atmosphère ionique. La fonction de distribution des charges « i » au voisinage des ions « j » selon Debye-Hückel est donnée par :

$$f_{ji}^0(r) = f_{ij}^0(r) = n_j n_i \left(1 - \frac{Z_i e \psi_j^0}{KT} \right) \quad (AI.18)$$

n_j, n_i : concentration des ions « j » et des ions « i » respectivement

La valeur moyenne du potentiel au point « r » engendré par l'atmosphère ionique et l'ion central, est liée à la densité de charge par l'équation de Poisson :

$$\Delta \psi^2 = - \frac{4\pi e \sum_i Z_i n_i \exp\left(-\frac{Z_i e \psi}{KT}\right)}{\epsilon_r} \quad (AI.19)$$

Selon la théorie de Debye et Hückel, l'équation de Poisson peut s'écrire :

$$\Delta \psi = \kappa^2 \psi \quad (AI.20)$$

avec :

$$\kappa = \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_r KT} \sum_i Z_i^2 n_i \right)^{1/2}$$

$1/\kappa$ représente le rayon de l'atmosphère ionique, c'est une grandeur importante dans l'étude théorique des solutions d'électrolytes¹⁵.

A faibles concentrations la solution de l'équation de Poisson est:

$$\psi = \frac{Z_i e \exp(-\kappa r)}{\epsilon_r r} \quad (AI.21)$$

AI.8.4 Temps de relaxation de l'atmosphère ionique

L'importance de cette quantité pour les processus irréversibles dans les électrolytes a été mise en évidence par Debye et Hückel. Dans le cas où les ions migrent sous l'influence d'un champ électrique ou un gradient de concentration, la formation et la dégradation de l'atmosphère ionique s'effectuent à une vitesse finie quoiqu'élevée. Comme caractéristique de cette vitesse, on cite ce que l'on appelle temps de relaxation 'τ' défini par Onsager et Fuoss¹⁵:

$$\tau = \frac{\xi}{\kappa^2 KT} \quad (AI.22)$$

ξ : coefficient de frottement interne de la solution

AI.8.5 Confrontation de la théorie de l'interaction interionique avec l'expérience

Toutes les hypothèses faites par Debye et Hückel limitent leur théorie aux solutions diluées d'électrolytes fournissant par dissociation des ions à basse valence. Ce cas traduit ce que l'on appelle la première approximation de la théorie de Debye-Hückel.

La première tentative d'améliorer cette théorie afin de l'adapter à l'expérience et d'étendre le domaine de ses applications a été entreprise par les auteurs eux-mêmes. En énonçant la deuxième approximation de leur théorie, ils ont pris en considération les dimensions finies des ions, en attribuant à tout électrolyte un certain diamètre moyen « a », comme le montre la figure (AI.17)¹¹.

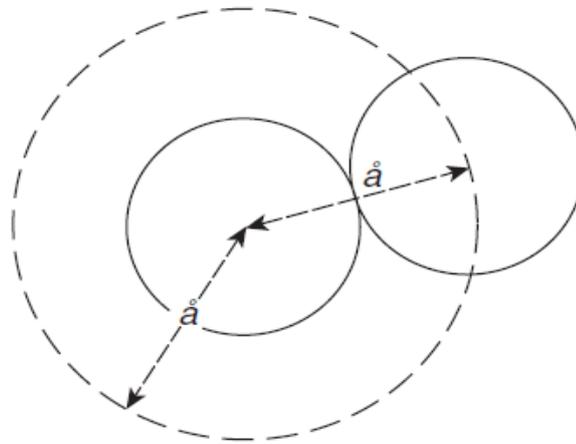


Figure AI.17. Diagramme illustrant le diamètre moyen d'un électrolyte binaire

Selon cette deuxième approximation, la solution générale de l'équation de Poisson est:

$$\psi = C \frac{e^{-\kappa r}}{r} + D \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad (AI.23)$$

C et D sont des constantes d'intégration où :

$$C = \frac{Z_i e}{\epsilon_r} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}$$

et :

$$D = 0$$

La valeur moyenne du potentiel électrique engendré par un ion « i » et de son atmosphère ionique est donnée par:

$$\psi = \left(\frac{Z_i e}{\epsilon_r} \right) \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (AI.24)$$

et le coefficient d'activité de l'ion « i » est décrit par l'équation¹²:

$$\ln f_i = -\frac{e^2 Z_i}{2 \varepsilon_r K T} \frac{\kappa}{1 + a \kappa} \quad (A1.25)$$

Plusieurs tentatives ont été faites afin d'étendre cette théorie à n'importe quelle valeur de concentrations telles que :

A1.8.5.1 Théorie de Baezza - Ramos

Ces deux auteurs ont développé l'équation semi empirique du coefficient d'activité de Debye-Hückel en série pour obtenir une linéarité en « a_i » qui représente le diamètre moyen de l'ion « i ». Leur calcul a abouti à la formule suivante¹⁶:

$$\frac{\sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} = \sum_{j=0}^N F^{j+1} (\alpha' - B a_i)^j \quad (A1.26)$$

$$B = \mathcal{F} \sqrt{\frac{2000}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mathcal{R} T}}$$

où

α' : une constante arbitraire

F : une fonction de l'intensité ionique « I »

\mathcal{F} : constante de Faraday

N : le nombre de termes de la série

Cette série converge dans tous les cas où $\alpha' > B a_i$, un excellent accord est obtenu entre les valeurs expérimentales et celles données par cette équation en utilisant un ou deux termes de la série.

A1.8.5.2 Coefficient de Davies

Davies, pour décrire le comportement des ions libres dans une solution d'électrolytes à concentration élevée, proposa l'équation suivante¹²:

$$\log_{10} f_{\pm} = -\frac{A |Z_i Z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.15 |Z_i Z_j| I \quad (A1.27)$$

Cette équation a été vérifiée pour une large variété d'électrolytes associés de tout type de charges.

AI.8.5.3 Intégration numérique de Guggenheim

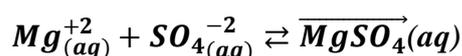
Guggenheim utilisa l'équation complète de Poisson Boltzmann qu'il a résolu par intégration numérique en prenant en considération toutes les interactions électrostatiques. Cette intégration traite l'association proposée par Bjerrum où le paramètre « q » apparaît à la place du paramètre « a ». Il a conclu que le traitement de Debye et Hückel est rigoureux pour des électrolytes fortement dilués et qu'il ne peut être pris comme base théorique dans le cas des électrolytes à charge élevée¹¹.

AI.9 Théorie de l'association ionique

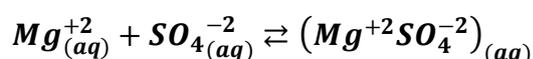
Les spectres Raman et les spectres d'absorption ainsi que l'étude de la conductance équivalente confirme l'existence des paires d'ions dans une solution d'électrolytes.

Une paire d'ions peut être traitée comme:

- Une paire d'ions dipolaire :



- Une paire d'ions à charge séparée :



Plusieurs théories ont été élaborées pour la description de cette association ainsi que le calcul de sa constante¹¹.

AI.9.1 Théorie de Bjerrum

Bjerrum(1926) supposa que les ions d'un électrolyte sont des sphères rigides impolarisables dans un milieu continu décrit par une constante diélectrique ϵ_r et une viscosité η macroscopiques. Les bandes quantiques non polaires entre ions ainsi que les interactions ion-solvant sont négligées¹¹.

Dans le cas des solutions aqueuses concentrées d'électrolytes ou dans le cas de solvants non aqueux à basse constante diélectrique, on peut assister à la formation d'une paire d'ions IP tel que :



La paire d'ions IP n'a pas une charge nette, par conséquent, elle ne contribue pas à la conductivité de la solution. Bjerrum supposa que la formation d'une paire d'ions aura lieu quand la distance entre un cation C^+ de charge Z_+ et un anion A^- de charge Z_- est inférieure à une certaine limite « q » égale à :

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2\varepsilon_r K T} \quad (A1.28)$$

Selon le modèle primitif, Bjerrum définit théoriquement la constante d'association par :

$$K_A = \frac{4\pi N}{1000} \int_a^q r^2 e^{2q/r} dr \quad (A1.29)$$

N : nombre d'Avogadro

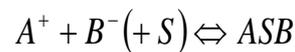
Selon cette théorie, Bjerrum a fait la distinction entre les ions libres et les paires d'ions par un traitement mathématique.

Expérimentalement, le calcul de la constante d'association et de la distance minimum d'approche « a » entre deux ions a été fait par plusieurs auteurs tels que : Fuoss et Sadek¹⁷, Barthel et al¹⁸, Reznikov et Shaposhnik¹⁹, Chialvo et al²⁰ ainsi que Aghaie et Shahamat²¹.

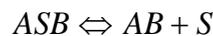
A1.9.2 Théorie de Sadek - Fuoss

Dans une série de travaux de recherche^{22,23} Sadek et Fuoss ont montré que le modèle de Bjerrum ne pouvait interpréter quantitativement leurs résultats expérimentaux concernant l'association ionique et la dimension des ions.

Ces deux auteurs ont proposé un autre modèle où ils supposent que : un anion s'approche d'un cation dans un milieu diélectrique continu jusqu'à ce qu'une seule couche de molécules de solvant les sépare. L'équilibre électrostatique est représenté par :



Selon leur deuxième proposition, cette molécule de solvant est expulsée par un processus discret :



La constante de cet équilibre est définie par:

$$k = \frac{[AB][S]}{[ASB]} \quad (A1.30)$$

où [S] représente la concentration locale du solvant polaire près de la paire d'ion

En posant :

$$k_s = k/[S]$$

La constante d'association déterminée par voie conductimétriques'écrit alors :

$$K_A = \frac{K_A^{-1}}{1+k_s} \quad (A1.31)$$

K_A est la constante d'association de Bjerrum.

A1.9.3 Théorie de Gilkerson

Gilkerson appliqua la fonction de partition de Kirkwood à l'ordre zéro pour une particule dans une solution où il avait inclu deux paramètres spécifiques du solvant : l'énergie de solvation et le volume libre des ions libres et des paires d'ions²⁴. La constante d'association de Gilkerson est donnée par:

$$\log K_A = A - \frac{N e^2}{2.303 a \mathcal{R} T \epsilon_r} \quad (A1.32)$$

avec :

$$A = \log \left[\left(\frac{2\pi\mu' KT}{h^2} \right)^{3/2} g(V) - \frac{E_s}{2.303 \mathcal{R} T} \right]$$

où :

E_s : différence d'énergie de solvation entre un ion libre et une paire d'ions

$g(V)$: une fonction de volumes libres disponibles aux ions libres et aux paires d'ions dans une solution d'électrolytes

μ' : masse réduite des deux ions

h : constante de Planck

Un exemple sur l'application de cette équation est donné par EL – Hammam et al²⁵

A1.9.4 Théorie de Fuoss

Fuoss supposa toujours que le solvant est un milieu continu mais il définît une paire d'ions comme l'association de deux ions en contact physique et de signe opposé sans prendre en considération le mécanisme de leur stabilité²⁶.

Le cation est considéré comme une sphère conductrice de rayon « a » et l'anion comme une charge ponctuelle dans le centre d'une sphère isolante de rayon négligeable devant « a ». L'énergie potentielle de cet anion est donnée par:

$$U = \frac{-e^2}{a\epsilon_r(1+\kappa a)} \quad (A1.33)$$

La constante d'association déterminée par Fuoss est:

$$K_A = \frac{4\pi N a^3}{3000} e^{(2q/a)} \quad (A1.34)$$

Les limites de cette théorie ont été étudiées par Fuoss²⁷.

AI.10 Théorie de Fuoss-Onsager (1961)

Dans ce travail, Fuoss et Onsager²⁸ ont étudié en détail les potentiels ioniques spécifiques pour chaque électrolyte en réintégrant l'équation de Boltzmann-Poisson. La solution d'électrolytes est représentée par des sphères chargées de diamètre « a » dans un diélectrique continu.

Pour un électrolyte simple binaire, l'équation de Boltzmann-Poisson qui décrit le potentiel d'un ion « j » est donnée par :

$$\Delta\psi_j = \left(\frac{\kappa^2 e}{\varepsilon_r \beta}\right) \sinh\left(\frac{e\psi_j}{KT}\right) \quad (AI.35)$$

avec :

$$\beta = \frac{e^2}{\varepsilon_r KT}$$

Le potentiel électrostatique à courte distance pour $r \leq \beta/2$ est donné par :

$$\psi_s = \frac{e}{\varepsilon_r r} + \varphi(r) \quad (AI.36)$$

$\varphi(r)$ représente la perturbation dans le potentiel coulombien produit par les ions voisins dans une solution réelle où :

$$\Delta\varphi = \left(\frac{\kappa^2 e}{2\varepsilon_r \beta}\right) e^{\beta/r} \quad (AI.37)$$

alors :

$$\psi_s = \frac{e}{\varepsilon_r r} + \left(\frac{\kappa^2 \beta e}{2\varepsilon_r}\right) \left[\frac{A\beta}{r} + B + F_1(r)\right] \quad (AI.38)$$

avec :

$$A = F_2(b)/b$$

$$b = \frac{\beta}{a}$$

$$F_2(b) = \frac{e^b}{6b^2} (2 + b + b^2) - E_i(b) \left(\frac{b}{6}\right)$$

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^x (e^u/u) du$$

$$B = (1 + \tau)^{-1} \left[-\frac{1}{\tau} - G_3(\tau) - F_2(2) - (1 + \tau)F_1(2) - 2\tau \frac{F_2(b)}{b} \right]$$

$$\tau = \frac{\beta\kappa}{2}$$

$$F_1(r) = e^{\beta/r} \left(\frac{r^2}{6\beta^2} + \frac{r}{3\beta} - \frac{1}{6} \right) + \left(\frac{\beta}{6r} - \frac{1}{2} \right) E_i \left(\beta/r \right)$$

$$G_3(\tau) = \frac{2e^{-3\tau}}{3} - 8\tau e^{\tau} \bar{E}_i(4\tau)/3$$

$$E_n = \bar{E}_i(n\kappa r) = \int_{n\kappa r}^{\infty} (e^{-u}/u) du$$

Le potentiel électrostatique à un point $r \geq \beta/2$ est donné par :

$$\psi_L = C \frac{e^{-\kappa r}}{r} + \left(\frac{\kappa^2 \epsilon \beta}{2\epsilon_r} \right) \left(\frac{2\beta e^{\kappa r} E_4}{3r} - \frac{\beta e^{-\kappa r} E_2}{3r} \right) \quad (A1.39)$$

où C est une constante d'intégration.

AI.11 Les développements modernes dans la théorie des solutions d'électrolytes

La théorie moderne des électrolytes se base sur les techniques de simulation. En choisissant un modèle physique pour la solution et en spécifiant les différentes interactions entre les particules présentes, on calcule l'énergie potentielle totale due à la contribution de toutes les paires de particules présentes dans ce modèle. Vu la complexité mathématique de la théorie moderne des solutions d'électrolytes, nous allons présenter une introduction qualitative de ces concepts. Les deux techniques utilisées sont¹¹ :

AI.11.1 Méthode de Monte Carlo

C'est une version d'un calcul de type Milner. Généralement on applique les procédures suivantes :

- i. pour chaque distribution de particules, le nombre d'interactions possibles au sein d'une solution est inclus pour le calcul de l'énergie
- ii. ce sont les valeurs réelles des paramètres des ions tels que : la dimension, la forme et la charge qui sont utilisées
- iii. tous les termes qui décrivent les interactions : ion-solvant, solvant-solvant, ion-ion, doivent être inclus.

Toutes les combinaisons possibles entre ces effets doivent être incorporées dans le calcul de l'énergie potentielle. Cette méthode a été appliquée par plusieurs auteurs.³¹⁻³⁴

AI.11.2 Dynamique moléculaire

Dans cette méthode un calcul numérique est utilisé pour décrire la distribution d'un ensemble de molécules ou d'ions après un temps donné. En choisissant un modèle de la solution d'électrolyte avec toutes les interactions permises selon ce dernier, un réarrangement initial des particules change inévitablement après un temps donné. Ainsi la distribution des particules pourra être calculée en fonction du temps. Cette simulation est appliquée pour tous les réarrangements qui mènent à l'équilibre avec un intervalle de temps qui peut atteindre 10^{-15} secondes.³⁵⁻³⁸

Chapitre AII

Conductibilité électrique des solutions d'électrolytes

AII.1 Introduction

Dans les solutions électrolytiques ainsi que dans les semi-conducteurs, la circulation du courant est assurée tant par les particules positives que par les particules négatives. La conductivité électrique d'une solution dépend de tous les constituants qu'elle contient ; c'est une caractéristique intégrale du système.

Suivant la nature et la valeur de la conductivité électrique, les conducteurs peuvent être divisés en quatre groupes¹² :

Conducteurs de première classe : Le passage du courant électrique dans ces corps est assuré par les électrons. Leur résistivité électrique est comprise entre 10^{-6} Ohm.cm et 10^{-3} Ohm.cm, exemple : les métaux, les matériaux carbonés et certains oxydes.

Conducteurs de seconde classe ou conducteurs ioniques : Le passage du courant électrique est assuré par les ions. On classe parmi ces corps de nombreux sels solides et des solutions d'électrolytes. La valeur de leur résistivité électrique dépend de la nature de ces conducteurs.

Semiconducteurs : La circulation du courant électrique est assurée par les électrons et les trous. Leur résistivité est comprise entre 10^{-5} Ohm.cm et 10^5 Ohm.cm, exemple : sels, composés organiques, certains corps intermédiaires entre les métaux et les métalloïdes.

Conducteurs mixtes : ce sont les corps alliant la conductibilité électronique à celle ionique, tel que les solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Leur résistivité dépend de leur composition et de la température.

AII.2 Transport en solution ionique

Les électrolytes sont des conducteurs de seconde classe. La conductivité d'une solution est une mesure de la capacité d'un soluté à transporter une charge. La conductibilité d'un électrolyte dissous dans un solvant dépend non seulement de l'électrolyte en solution mais de divers facteurs physiques tels que : la quantité d'électrolyte, la charge des ions, leur vitesse de migration, la viscosité etc. Les propriétés des ions individuels peuvent être obtenues par l'étude d'un phénomène de déséquilibre tel que le transport des ions.

AII.2.1 Nombre de transport

La conductibilité électrique des solutions d'électrolytes est liée à la migration des ions sous l'effet du champ électrique. Pour tout électrolyte ainsi que pour les

solutions contenant plusieurs électrolytes, le nombre de transport de l'espèce ionique « i » est la fraction de courant transportée par cet ion.

Le nombre de transport est exprimé par l'équation :

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} \quad (AII.1)$$

Dans ce cas :

$$\sum t_i = 1 \quad (AII.2)$$

où l'addition s'effectue pour toutes les espèces ioniques¹².

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination des nombres de transport. Parmi ces méthodes, il y a la méthode de Hittorf et celle de la frontière mobile.

La variation de ce paramètre avec la concentration dans différentes solutions a été largement étudiée.³⁹⁻⁴³

AII.2.2 Conductivité ionique

Dans les conducteurs ioniques, la densité de courant d'une espèce ionique « i » est donnée par la loi empirique :

$$J_i = -\sigma_i |\overrightarrow{\text{grad}}(\Phi)| \quad (AII.3)$$

σ_i : conductivité ionique de l'ion « i »

Φ : potentiel électrique appliqué

AII.2.3 Conductance équivalente molaire

Dans un électrolyte binaire, la densité de courant totale est :

$$J = J_+ + J_- = -(\sigma_+ + \sigma_-) |\overrightarrow{\text{grad}}(\Phi)| \quad (AII.4)$$

J_+ , J_- : densité de courant des ions positifs et des ions négatifs respectivement

σ_+ , σ_- : conductivité des ions positifs et des ions négatifs respectivement

On définit la conductance molaire d'un électrolyte par :

$$\Lambda_m = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (AII.5)$$

$$\lambda = \frac{\sigma}{c}$$

λ_+, λ_- : conductivité ionique molaire des ions positifs et des ions négatifs respectivement
 ν_+, ν_- : coefficients stœchiométriques des ions positifs et des ions négatifs respectivement.

Dans le cas des solutions très diluées, la conductivité ionique molaire tend vers une valeur limite λ_i^0 appelée conductivité ionique molaire limite où :

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (\text{AII.6})$$

λ_+^0, λ_-^0 : conductivité ionique molaire limite des ions positifs et des ions négatifs respectivement

Λ_0 : conductance équivalente limite

AII.2.4 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est une propriété physico-chimique d'une substance indiquant sa facilité de déplacement au sein d'une autre par le phénomène de diffusion. L'étude de ce paramètre nous informe sur les interactions intermoléculaires et la structure locale du système.

Le coefficient de diffusion d'une particule « i » est donné selon l'approximation hydrodynamique connue par l'équation de Stokes Einstein:⁴⁴

$$D_i = \frac{KT}{\alpha_1 \pi \eta \epsilon_r r_i} \quad (\text{AII.7})$$

α_1 : constante dépendante de la nature de l'unité diffusée

r_i : la dimension de l'unité diffusée représentant la particule et son environnement appelée rayon hydrodynamique

η : viscosité macroscopique du milieu.

Pour des ions ayant une densité de charge élevée, les forces de frottement électriques modifient la valeur du rayon hydrodynamique dans l'équation (AII.7). Gill et Zwanzig^{45,46} proposèrent l'équation:

$$r_i = \frac{KT}{4\pi\eta D_i} + 0.0103 \epsilon_r \quad (\text{AII.8})$$

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour le calcul du coefficient de diffusion.⁴⁷⁻⁴⁹

AII.2.5 Mesure de la conductivité

Les mesures de la conductivité sont largement utilisées étant donné qu'elles sont obtenues avec une bonne précision et qu'elles présentent une méthode de mesure générale qui peut être appliquée à n'importe quel électrolyte fort ou faible dans un milieu stable.

Tout comme la résistance électrique d'un matériau dépend de sa résistivité et de ses dimensions géométriques, la résistance d'une solution électrolytique dépend de sa conductivité et des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure.

En général, des électrolytes de conductivité bien connue servent à étalonner la cellule.⁵⁰ Les électrodes à utiliser pour cette mesure sont fabriquées en matière stable vis-à-vis de la solution (figure AII.1).

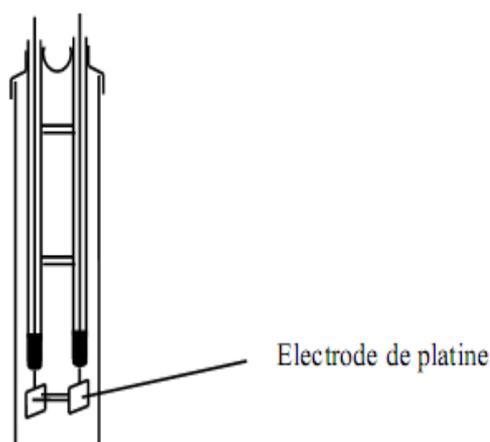


Figure AII.1. Cellule de conductivité

AII.3 Théorie de la conductibilité électrique d'un électrolyte

L'étude théorique et expérimentale de la conductibilité électrique des électrolytes dans différents solvants commença dès le XIX^e siècle⁵¹. Nous présentons dans ce qui suit les théories et les lois largement utilisées dans la littérature:

AII.3.1 Loi de Kohlrausch

Pour les électrolytes forts, Kohlrausch proposa une relation empirique entre la conductance équivalente molaire et la concentration dans le cas de solutions diluées, connue par la loi de la racine carrée :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \text{ (AII.9)}$$

où S est une constante empirique.

Il a déterminé la conductance équivalente limite « Λ_0 » par l'extrapolation de la fonction précédente.

AII.3.2 Théorie d'Onsager

En s'appuyant sur la théorie de Debye et Hückel, Onsager en 1927⁵² a élaboré une équation approximative de la conductance en combinant l'effet de l'action de masse avec

la théorie de l'interaction interionique. Il a calculé théoriquement la valeur de la constante S de l'équation de Kohlrausch:

$$S = \alpha\Lambda_0 + \beta_0 \text{ (AII.10)}$$

$$\alpha = \frac{e^2 \kappa \sqrt{2}}{6 \epsilon_r K T \sqrt{c} (1 + \sqrt{2})}$$

$$\beta_0 = \frac{300 \mathcal{F} e \kappa}{3 \pi \eta \sqrt{c}}$$

\mathcal{F} : constante de Faraday

L'équation théorique de la conductance calculée par Onsager est donnée par:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha\Lambda_0 + \beta_0)c^{1/2} \text{ (AII.11)}$$

L'équation (AII.11) a été vérifiée pour des électrolytes forts univalents, dans des solutions aqueuses infiniment diluées à 25°C, dans le cas d'un champ électrique de faible intensité appliqué à basse fréquence. D'autre part, les courbes des conductances d'un grand nombre d'électrolytes déviaient de la tangente limite d'Onsager.

AII.3.3 Théorie d'Onsager -Fuoss (1932)

En étudiant les processus irréversibles dans les électrolytes, Onsager et Fuoss¹⁷ ont traité en détail la théorie de la conductance électrique. Leur travail représente une base pour plusieurs théories. Dans ce qui suit, nous allons donner un résumé des étapes suivies lors de leur calcul:

AII.3.3.1 L'équation de continuité

La présence d'un ion à un point donné dans une solution affecte la distribution spatiale des autres ions à son voisinage (figure AII.2).

« j »

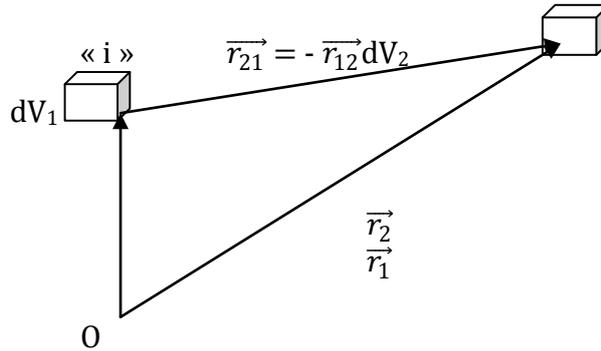


Figure AII.2. Définition des vecteurs

L'atmosphère ionique est sphérique à l'équilibre et asymétrique quand des forces extérieures agissent sur les ions. Les fonctions de distribution qui donnent la probabilité de trouver simultanément un ion « i » dans un élément de volume dV_1 et un ion « j » dans un élément de volume dV_2 sont données par :

$$f_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = n_j n_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = n_i n_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) = f_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) \quad (\text{AII.12})$$

n_i, n_j : concentration des ions « i » et celle des ions « j » respectivement

n_{ji}, n_{ij} : concentration des ions « i » au voisinage d'un ion « j » et celle des ions « j » au voisinage d'un ion « i » respectivement

f_{ji}, f_{ij} : fonction de distribution des ions « i » au voisinage d'un ion « j » et celle des ions « j » au voisinage d'un ion « i » respectivement

Selon cette théorie, la valeur de la fonction de distribution change par rapport à sa valeur d'équilibre d'un faible facteur de perturbation tel que :

$$f_{ji} = f_{ji}^0(\vec{r}) + f'_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \quad (\text{AII.13})$$

f_{ji}^0 : fonction de distribution des ions « i » au voisinage d'un ion « j » à l'équilibre

Le terme de perturbation f'_{ji} est proportionnel à la force extérieure appliquée.

À l'état stationnaire l'équation de continuité est donnée par :

$$\text{div}_1(f_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}) + \text{div}_2(f_{ji} \cdot \vec{v}_{ji}) = 0 \quad (\text{AII.14})$$

$\text{div}_1, \text{div}_2$: la différentiation par rapport à \vec{r}_1 et \vec{r}_2 respectivement.

La vitesse moyenne de l'ion « i » au voisinage de l'ion « j » est donnée par :

$$\vec{v}_{ji} = \vec{v}(\vec{r}_2) + w_i(\vec{K}_{ji} - KT\vec{V} \ln f_{ji}) \quad (\text{AII.15})$$

w_i : mobilité de l'ion « i »

\vec{K}_{ji} : force électrique totale agissant sur l'ion « i » au voisinage de l'ion « j »

$\vec{v}(\vec{r}_2)$: vitesse volumique de la solution à un point localisé par \vec{r}_2

AII.3.3.2 Champ de relaxation

Lors du mouvement d'un ion central et de son atmosphère ionique sous l'effet d'un champ électrique appliqué, il ya rupture de la symétrie sphérique. La charge de l'atmosphère ionique n'est plus uniformément répartie sur une sphère.

Dans le cas d'un cation, il y a un excès de charges positives devant l'ion et un excès de charges négatives derrière celui-ci (figure AII.3). Ceci se traduit par une force de rappel de l'atmosphère ionique sur cet ion.

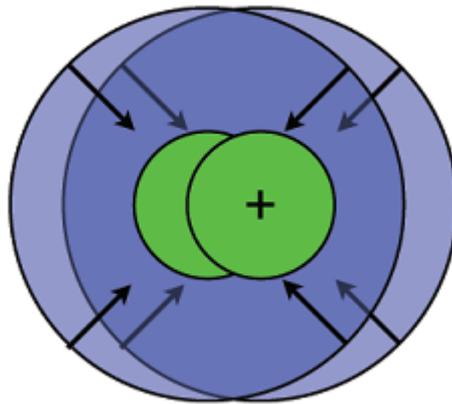


Figure AII.3. Déformation de l'atmosphère ionique

Dans le cas où une force extérieure est appliquée sur un ion « j » dans une solution, les potentiels deviennent asymétriques tel que :

$$\psi_j = \psi_j^0(r) + \psi_j'(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \quad (\text{AII.16})$$

ψ_j : potentiel d'un ion « j » et de son atmosphère hors équilibre

ψ_j^0 : potentiel d'un ion « j » et de son atmosphère à l'équilibre

ψ_j' : terme de perturbation.

Le potentiel électrique asymétrique est lié à la fonction de distribution par l'équation de Poisson :

$$\Delta\psi'_j = -\frac{4\pi}{\epsilon_r} \sum_i \frac{f'_{ji} z_i e}{n_j} \quad (\text{AII.17})$$

En combinant entre les équations (AII.12) à (AII.17), Onsager et Fuoss ont calculé le champ de relaxation par :

$$\Delta\vec{E}_j = -\overrightarrow{\text{grad}}_x \psi'_j(0) \quad (\text{AII.18})$$

AII.3.3.3 Correction électrophorétique

Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'ion central se déplace dans un sens opposé à son atmosphère ionique. Par friction, aussi bien l'ion central que l'atmosphère ionique entraînent des molécules du solvant dans leur mouvement. Ce mouvement de frottement par effet de viscosité réduit la vitesse de cet ion (figue AII.4).

En utilisant la loi de Stokes, la distribution de Maxwell-Boltzmann et la deuxième approximation de Debye-Hückel concernant le potentiel électrique, la correction de la vitesse pour un électrolyte simple est donnée par :

$$\vec{v}_e = -\frac{z_j e \kappa \vec{E}}{6\pi\eta} \quad (\text{AII.19})$$

\vec{E} : le champ électrique appliqué.

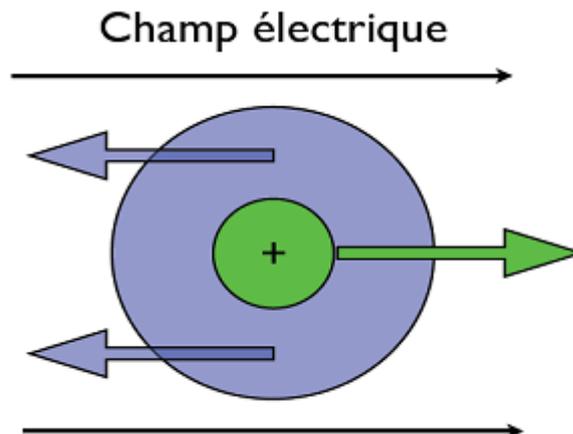


Figure AII.4. Effet électrophorétique dans le cas d'un cation

AII.3.3.4L'équation de la conductance équivalente

Selon cette théorie, la vitesse d'un ion « j » sous l'effet d'un champ électrique appliqué \vec{E} est:

$$\vec{v}_j = \vec{E} \left(Z_j e \omega_j + \frac{\Delta E_j}{E} Z_j e \omega_j - \frac{Z_j e \kappa}{6\pi\eta} \right) \quad (AII.20)$$

ω_j : mobilité d'un ion « j »

Pour un électrolyte simple, l'équation théorique de la conductance équivalente de l'ion « j » est représentée sous la forme :

$$\lambda_j = \lambda_j^0 - \left(\frac{1.971 \times 10^6}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \frac{q'}{1 + \sqrt{q'}} z_1 z_2 \lambda_j^0 - \frac{29.0 z_j}{\eta (\epsilon_r T)^{1/2}} \right) I^{1/2} \quad (AII.21)$$

avec :

$$q' = \frac{n_1 Z_1^2 \omega_1 + n_2 Z_2^2 \omega_2}{(n_1 Z_1^2 + n_2 Z_2^2)(\omega_1 + \omega_2)}$$

AII.3.4 Théorie de Pitts (1953)

En utilisant le modèle primitif des solutions d'électrolytes symétriques complètement dissociées et en suivant le même traitement théorique d'Onsager-Fuoss (1932), Pitts⁵³ a calculé la force totale agissant sur l'ion au lieu des termes de perturbation. Toutes les grandeurs nécessaires pour ce calcul sont développées en série en fonction de q_1 et y tel que :

$$q_1 = \frac{Z^2 e^2 \kappa}{\epsilon_r K T}$$

et

$$y = \kappa a$$

En appliquant un champ $\vec{E} e^{i\omega t}$, la force agissant sur un ion de charge Ze est :

$$\vec{F} = -Ze \vec{E} e^{i\omega t} \left[\frac{q_1}{3(1+\sqrt{2})(1+y)(\sqrt{2}+y)} + \frac{q_1^2}{3} (S_1 + S_2) \right] \quad (AII.22)$$

L'équation de la conductance équivalente pour des concentrations inférieures à 10^{-3} mol/l est donnée par :

$$\Lambda_0 - \Lambda =$$

$$\Lambda_0 \left[\frac{z^2 e^2 \kappa}{3 \varepsilon_r K T (1 + \sqrt{2})(1 + y)(\sqrt{2} + y)} + \frac{z^4 e^4 \kappa^2}{3 \varepsilon_r^2 K^2 T^2} S_1 \right] +$$

$$\frac{z^2 e^2 \kappa}{(1 + y)} \left(\frac{\mathcal{N} \times 10^{-11}}{27 \pi \eta} \right) \frac{z^4 e^4 \kappa^2}{3 \varepsilon_r K T} \left(\frac{\mathcal{N} \times 10^{-11}}{27 \pi \eta} \right) \left[\frac{(-1 + \sqrt{2})}{(1 + y)(\sqrt{2} + y)} + \frac{T_1}{(1 + y)} \right] \quad (AII.23)$$

S_1 , S_2 et T_1 sont des valeurs tabulées en fonction de « y ». Cette théorie a été appliquée dans plusieurs travaux de recherche pour analyser les résultats expérimentaux de la conductivité.⁵⁴⁻⁵⁷

AII.3.5 Théorie de Fuoss-Onsager (1957)

La déviation des courbes de la conductance des halogénures alcalins dans une solution aqueuse ne pouvait être interprétée par l'équation d'Onsager-Fuoss (1932). Ces deux auteurs⁵⁸ reprirent leur même procédure de calcul mais avec les considérations suivantes:

- les ions sont des sphères chargées de diamètre « a » dans un milieu continu
- le développement du potentiel électrique d'un ion « j » en fonction de la concentration dans l'équation de Poisson est pris à un ordre plus élevé.

En combinant le champ de relaxation calculé avec la correction d'électrophorèse de (1932), leur équation de la conductance pour un électrolyte symétrique est donnée par:

$$\Lambda = \left(\Lambda_0 - \frac{\beta_0 c^{1/2}}{1 + \kappa a} \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (AII.24)$$

où :

$$\Delta E = - \left(\alpha c^{1/2} (1 - \Delta_1 + \Delta_2) + \beta_0 c^{1/2} \frac{\Delta'_3}{\Lambda_0} \right) E$$

avec :

$$\Delta_1 = (1 + b)(1 + q') \kappa a / 2 b p_3$$

$$b = \frac{\beta}{a}$$

$$\beta = \frac{e^2}{\varepsilon_r K T}$$

$$\Delta_2 = \frac{b(1+q')\kappa a}{(1+\kappa a)^2} \left(\frac{11\sqrt{2}-3}{24p_2p_3} + \frac{1}{4p_2} + F(\kappa a) \right) - \frac{(1+q')\kappa a}{(2p_2(1+\kappa a))}$$

$$\Delta_3' = \frac{-b\kappa a}{(1+\kappa a)^2} \left(\frac{\sqrt{2}+5}{32p_2} + \frac{F(\kappa a)}{4} \right) + \frac{11\kappa a}{96p_2(1+\kappa a)}$$

$$F(\kappa a) = \frac{(7T_2 + p_1T_1 - 4p_1p_2T_0)}{8p_2}$$

$$T_0 = Tr(\kappa a)$$

$$T_r(x) = e^x \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$$

$$T_1 = Tr[(1+q')\kappa a]$$

$$T_2 = Tr[(2+q')\kappa a]$$

$$p_1 = 1 + \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2}$$

$$p_2 = 1 + q' \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{4}$$

$$p_3 = 1 + q' \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{6}$$

L'équation (AII.24) est connue par l'équation de Fuoss-Onsager (57), elle a été vérifiée expérimentalement pour des halogénures alcalins dans une solution aqueuse à des concentrations inférieures à 0.1 mol/l à différentes valeurs de température. Cette équation est encore utilisée pour interpréter des résultats expérimentaux de la conductivité des électrolytes.⁵⁹⁻⁶²

Une extension de cette équation a été faite par Quint et Villard afin de pouvoir l'appliquer à des électrolytes mixtes⁶³.

AII.3.6 Les corrections ajoutées à cette théorie

Plusieurs corrections ont été faites afin d'adapter cette équation théorique aux résultats expérimentaux. Parmi celles qui sont largement utilisées, nous citons:

a- Correction de Fuoss (1957)

Dans cette théorie, afin de pouvoir appliquer l'équation de Fuoss-Onsager (1957) à la conductance des électrolytes ayant des ions volumineux, Fuoss introduit la viscosité de la solution au lieu de celle du solvant pur. Cette viscosité est donnée par l'équation d'Einstein⁶⁴:

$$\eta' = \eta \left(1 + \frac{5\phi}{2} \right) \quad (\text{AII.25})$$

avec :

$$\phi = \frac{4}{3} \pi R_h^3 \left(\frac{Nc}{1000} \right) = \delta c$$

ϕ est le volume occupé par le nombre de sphères à une concentration « c ». R_h représente le rayon hydrodynamique de l'espèce ionique dans la solution

L'équation de la conductance selon cette correction s'écrit:

$$\Lambda = \left(\Lambda_0 - \frac{\beta_0 c^{1/2}}{1 + \kappa a} \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \left(1 + \frac{5\delta c}{2} \right)^{-1} \quad (\text{AII.26})$$

ΔE est le champ de relaxation calculé par Fuoss-Onsager (57). Cette équation a été appliquée dans plusieurs travaux.⁶⁵⁻⁶⁷

b. Correction de Hsia-Fuoss en 1967

Fuoss et Hsia⁶⁸ ont repris la théorie qui a conduit à l'équation de Fuoss et Onsager (57) en gardant explicitement tous les termes d'ordre $c^{3/2}$. Ces deux auteurs ont proposé un calcul numérique pour appliquer leur équation théorique aux résultats expérimentaux. Prini a modifié l'expression de cette équation pour qu'elle soit plus pratique lors de l'exécution de ce programme⁶⁹.

L'équation de la conductance selon cette correction se présente sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(\gamma c)^{1/2} + E' \gamma c \ln \gamma c + J_1 \gamma c - J_2 (\gamma c)^{3/2} - K_A \gamma c f^2 \Lambda \quad (\text{AII.27})$$

Pour un électrolyte symétrique $q = 1/\sqrt{2}$

$$E' = E_1 \Lambda_0 - E_2$$

$$E_1 = (\kappa^2 a^2 b^2 / 24c)$$

$$E_2 = (\kappa ab \beta_0 / 16c^{1/2})$$

$$J_1 = \sigma_1 \Lambda_0 + \sigma_2$$

$$J_2 = \sigma_3 \Lambda_0 + \sigma_4$$

$$\sigma_1 = \left[\frac{(\kappa ab)^2}{24c} \right] \left[1.8147 + 2 \ln \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) + \left(\frac{2}{b^3} \right) (2b^2 + 2b - 1) \right]$$

$$\sigma_2 = \alpha \beta_0 + \beta_0 \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) - \beta_0 \left[\frac{(\kappa ab)}{16c^{1/2}} \right] \left[1.5337 + \left(\frac{4}{3b} \right) + 2 \ln \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) \right]$$

$$\sigma_3 = \left[\frac{b^2 (\kappa a)^3}{(24c^{3/2})} \right] \left[0.6094 + \left(\frac{4.4748}{b} \right) + \left(\frac{3.8284}{b^2} \right) \right]$$

$$\begin{aligned} \sigma_4 = & \left[\beta_0 \frac{(\kappa ab)^2}{24c} \right] \left[\left(\frac{2}{b^3} \right) (2b^2 + 2b - 1) - 1.9384 \right] + \alpha \beta_0 \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) + \left[\beta_0 \frac{(\kappa a)^2}{c} \right] \\ & - \left[\beta_0 b \frac{(\kappa a)^2}{16c} \right] \left[1.5405 + \frac{2.2761}{b} \right] - \left(\frac{\beta_0^2 \kappa ab}{16\Lambda_0 c^{1/2}} \right) \left[\frac{4}{3b} - 2.2194 \right] \end{aligned}$$

L'équation de la conductance est résolue pour Λ_0 et K_A qui minimisent la déviation standard « σ » définie par:

$$\sigma^2 = \sum_j [\Lambda_j(\text{calcd}) - \Lambda_j(\text{obsd})]^2 / (n - 3) \quad (\text{AII.28})$$

où :

$\Lambda_j(\text{calcd})$: la valeur de la conductance calculée par l'équation (AII.27)

$\Lambda_j(\text{obsd})$: la valeur expérimentale de la conductance

n : le nombre de données expérimentales.

❖ Programme de Hsia-Fuoss

Ce programme est utilisé pour analyser des données expérimentales (c_j, Λ_j) afin d'évaluer les constantes Λ_0, K_A et la distance minimum d'approche « a ».

Au début du programme, on choisit un intervalle de valeurs de K_A qui correspondent au même ordre de grandeur de celles de l'électrolyte étudié puis en suivant la séquence des opérations suivantes :

- a- Une valeur initiale est affectée à K_A pour calculer le degré de dissociation en utilisant une série convergente des approximations successives tel que :

$$1 - \gamma_j = K_A c_j \gamma_j^2 f_j^2 \quad (\text{AII.29})$$

où le coefficient d'activité est calculé par :

$$f_j = \exp \left[- \frac{A \sqrt{(\gamma_j c_j)}}{1 + B a \sqrt{(\gamma_j c_j)}} \right]$$

Pour des distances calculées en (Å°) :

$$A = \frac{2.791 \times 10^6}{(\epsilon_r T)^{3/2}}$$

$$B = \frac{50.29}{(\epsilon_r T)^{1/2}}$$

- b- Des valeurs initiales sont affectées à $\Delta\Lambda_0$ et à « a » afin de déterminer la valeur $[\Lambda_j(\text{calcd}) - \Lambda_j(\text{obsd})]$
- c- Le calcul de $\Delta\Lambda_0$ et Δa se fait par résolution du système des équations suivantes:

$$S_{11} \Delta\Lambda_0 + S_{12} \Delta a = S_{13}$$

$$S_{21} \Delta\Lambda_0 + S_{22} \Delta a = S_{23}$$

avec :

$$S_{11} = \sum \left(\frac{\partial \Lambda_j}{\partial \Delta\Lambda_0} \right)^2$$

$$S_{12} = \sum \left(\frac{\partial \Lambda_j}{\partial \Delta\Lambda_0} \right) \left(\frac{\partial \Lambda_j}{\partial \Delta a} \right) = S_{21}$$

$$S_{22} = \sum \left(\frac{\partial \Lambda_j}{\partial \Delta a} \right)^2$$

$$S_{13} = \sum [\Lambda_j(\text{calcd}) - \Lambda_j(\text{obsd})] \left(\frac{\partial \Lambda_j}{\partial \Delta\Lambda_0} \right)$$

$$S_{23} = \sum [\Lambda_j(\text{calcd}) - \Lambda_j(\text{obsd})] \left(\frac{\partial \Lambda_j}{\partial \Delta a} \right)$$

d- Des nouvelles valeurs de:

$$\begin{aligned} \Lambda_0 &= \Lambda_0 + \Delta \Lambda_0 \\ a &= a + \Delta a \end{aligned}$$

seront calculées pour répéter les étapes de calcul précédentes (a → d) jusqu'à ce que les deux conditions suivantes soient satisfaites :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \Lambda_0}{\Lambda_0} &\leq 10^{-4} \\ \frac{\Delta a}{a} &\leq 10^{-3} \end{aligned}$$

Et ainsi, le cycle de calcul est répété pour tout l'intervalle de K_A .

A la fin de ce programme, la valeur de K_A prise est celle qui correspond au minimum de la courbe $\sigma = f(K_A)$, et les valeurs de Λ_0 et de « a » sont celles qui correspondent à ce minimum. L'équation (AII.27) est valable à basses concentrations, elle a été testée dans plusieurs travaux.⁷⁰⁻⁷⁵ Cette théorie a été adaptée à un modèle chimique proposé par Barthel et al pour le calcul de Λ_0 et de K_A ⁷⁶.

AII.3.7 Théorie de Fuoss-Onsager-Skinner des électrolytes symétriques (1965)

Fuoss et Onsager ont confirmé que la forme de la fonction précédente est correcte ; il n'existe pas des déviations systématiques entre la conductance calculée et celle observée dans le domaine de sa validité. Le problème qui se posait alors était l'interprétation des constantes calculées Λ_0 , K_A et « a ». Dans une série de travaux, Fuoss et Onsager⁷⁷ ont recalculé théoriquement le potentiel en se basant sur :

- La réécriture explicite de la fonction exponentielle du facteur de Boltzmann dans le calcul du potentiel.⁷⁸
- Les fonctions de distribution et les potentiels ioniques sont liés par l'équation de Poisson.
- La perturbation dans le potentiel de la force agissant sur l'ion de référence est proportionnelle au champ appliqué \vec{E} .
- L'application de l'équation de mouvement d'Oseen pour le calcul des termes cinétiques et hydrodynamiques⁷⁹.

L'équation de la conductance pour un électrolyte symétrique établie par Fuoss et al⁸⁰ est:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} + E' c \ln \tau^2 - 6E' K(b) c e^{-2\tau} + [E'_1 \Lambda_0 H(b) - E'_2 G(b)] c - \left[\frac{(2b-3)}{b^2} \right] \Lambda_0 \tau^3 \quad (\text{AII.30})$$

avec :

$$\tau = \frac{\beta\kappa}{2}$$

$$E' = E_1'\Lambda_0 - E_2'$$

$$E_1' = \frac{\tau^2}{6c}$$

$$E_2' = \frac{\tau\beta_0}{8c^{1/2}}$$

$$K(b) = \left[\frac{E_p(b) - \left(\frac{e^b}{b}\right)\left(1 + \frac{1}{b}\right)}{3} \right]$$

$$E_p(b) = \int_{-\infty}^b \frac{e^u}{u} du$$

$$T_1 = e^{-b}\left(1 + b + \frac{b^2}{2}\right)$$

$$T_2 = e^b\left(1 - b + \frac{b^2}{2}\right)$$

$$H(b) = 2N'(b) + \frac{1}{(1 - T_1)}$$

$$N'(b) = \frac{1.4681 - 1.2916T_1}{1 - T_1} - 3\kappa a$$

$$G(b) = 1.9055 + \frac{2}{3b^2} - 4F(b)$$

$$F(b) = \frac{2}{b} + \left(\frac{b}{4}\right)\left[\frac{1}{1 - T_1} - \frac{1}{T_2 - 1}\right] - F_1(b)$$

$$F_1(b) = MF_n(b) + AF_p(b)$$

$$F_n(b) = \left[\left(\frac{1}{2}\right)J_n(b) - 1 + \frac{(1 - e^{-b})}{b} \right]$$

$$F_p(b) = \left[\left(\frac{1}{2} \right) J_p(b) + 1 - \frac{(e^b - 1)}{b} \right]$$

$$J_n(b) = E_n(b) + \ln b + \Gamma$$

$$J_p(b) = E_p(b) - \ln b - \Gamma$$

$$E_n(b) = \int_b^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du$$

$$A = \frac{-T_1}{1 - T_1}$$

$$M = \frac{T_2}{T_2 - 1}$$

Γ est la constante d'Euler.

Cette équation a été appliquée par plusieurs auteurs.⁸¹⁻⁸³

AII.3.8 Théorie d'Onsager - Provencher (1968)

Onsager et Provencher⁸⁴ incluent l'effet cinétique de recombinaison dans le mécanisme de relaxation selon la théorie de Debye-Falkenhagen. Ils ont trouvé que les effets de relaxation diminuent si les deux conditions suivantes sont satisfaites :

- Le taux de recombinaison ionique est comparable à celui de la diffusion
- La durée de vie des espèces associées est comparable au temps de relaxation de l'atmosphère ionique

Dans le cas où un champ électrique alternatif est appliqué à une solution d'électrolytes binaires associés, le champ de relaxation d'un ion « j » est représenté par :

$$\frac{\Delta E_j}{E} = - \left(\frac{4}{3} \right) \kappa q \chi(\mu, \omega \tau_m) \quad (\text{AII.31})$$

où :

$$\chi(\mu, \omega \tau_m) = \frac{1/2}{1 + (\mu + 1/2 + 1/2i\omega \tau_m)^{1/2}}$$

avec :

$$\mu = A n_j \tau_m$$

$$A = f^2 K_a$$

$$\tau_m = \frac{2}{\kappa^2 K T (\omega_i + \omega_j)}$$

n_j : concentration des ions « j »

ω : fréquence angulaire du champ électrique appliqué

f^2 : produit des coefficients d'activité ioniques

Ka : taux d'association (particules⁻¹cm³s⁻¹)

τ_m : temps de relaxation de Maxwell de l'atmosphère ionique

μ : taux limite de Langevin pour la recombinaison

En combinant ce champ de relaxation avec le terme électrophorétique de Debye-Hückel, la conductivité de l'ion « j » est :

$$\sigma_j(\mu, \omega\tau_m) = n_j e^2 \left[\omega_j - (4/3) \omega_j \kappa q \chi_R(\mu, \omega\tau_m) - \kappa / (6\pi\eta) \right] \quad (AII.32)$$

Le symbole R dans l'équation (AII.32) désigne la partie réelle de χ .

AII.3.9 Théorie de Fuoss (1978)

Le traitement théorique de la conductance des électrolytes avant 1975⁸⁵ se basait sur le modèle primitif et un postulat d'équilibre entre les ions libres, les paires d'ions non conductrices et les molécules neutres. Les équations du champ de relaxation et de la correction électrophorétique, qui représentent des effets à longue portée, contiennent la viscosité et la constante diélectrique macroscopique à « $r = a$ ». Pour éviter cette contradiction, Fuoss⁸⁶ développa un modèle chimique où les ions et les molécules ont des dimensions finies et pris en considération la nature dipolaire du solvant. Le concept de l'association ionique et la formation des CIP (paires d'ions en contact) et des SSIP (paires d'ions séparés par les molécules du solvant) sont inclus initialement dans son modèle.

II.3.9.1 Distribution des ions dans une solution selon le modèle de Fuoss (1978)

Considérons un ion isolé dans une solution diluée d'électrolytes. Les molécules du solvant autour de cet ion deviennent partiellement ou totalement alignées sous l'influence des forces ion-dipôles. Quelques molécules du solvant alignées se déplacent avec l'ion formant ainsi une couche plus ou moins diélectriquement saturée avec un nouveau rayon hydrodynamique.

Deux ions de signe opposé interagissent entre eux par les forces de Coulomb à longue portée. Quand ces deux ions sont séparés par une ou deux molécules de solvant, les forces répulsives de courte portée se manifestent, en particulier si les forces ion-dipôles deviennent dominantes les SSIP se forment. Dans le cas où les forces ion-dipôle-ion et l'effet de saturation diminuent, les ions entrent en contact en formant des CIP où les interactions du noyau dur deviennent prédominantes.

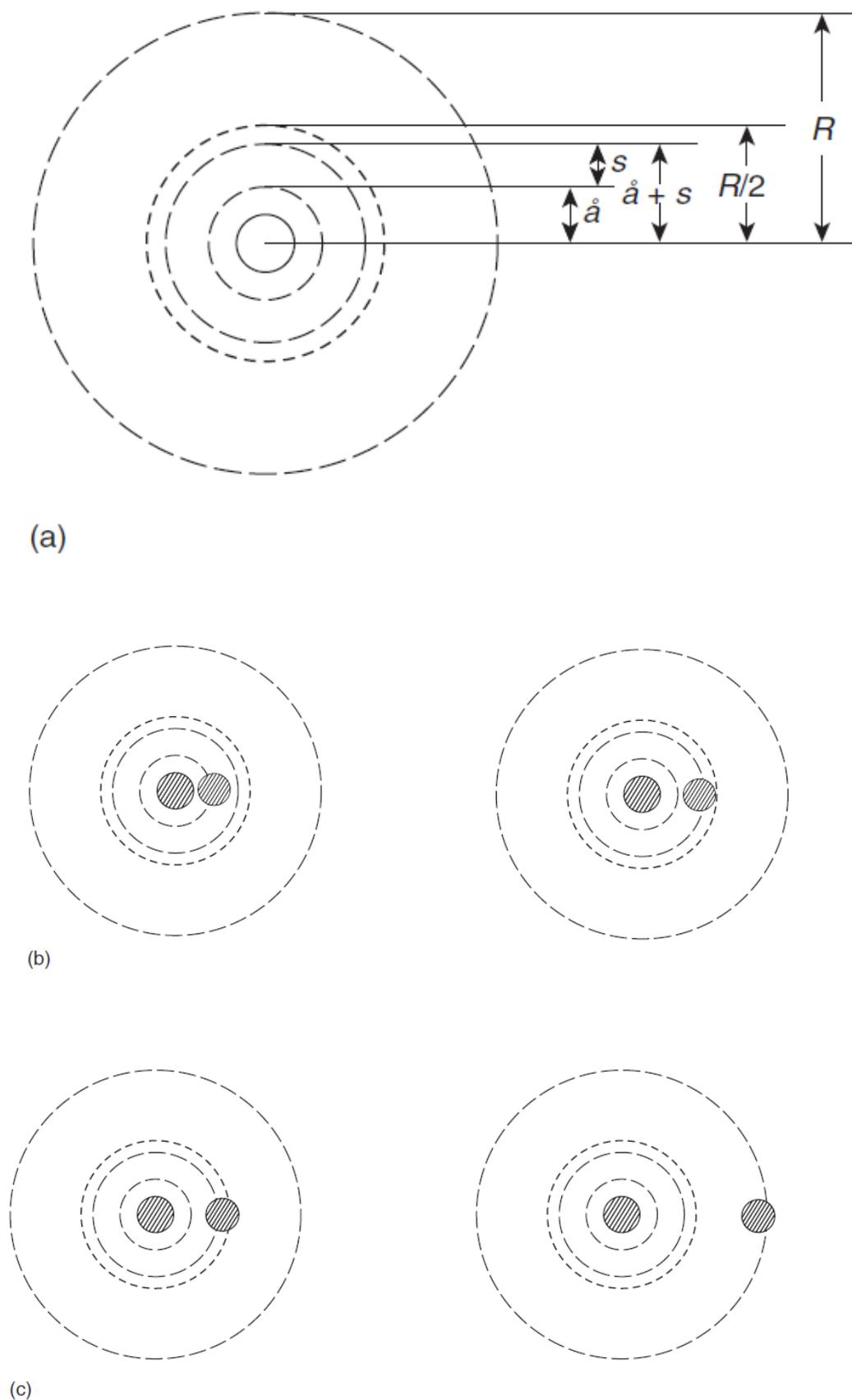


Figure AII.5. a) distances impliquées dans le contact spécifiant les CIP et les SSIP ; b) les paires d'ions en contact, c) les paires d'ions séparées par le solvant

La figure (AII.5)¹¹ représente les distances impliquées dans le contact spécifiant les CIP et les SSIP telles que :

a : la distance minimum d'approche

S : diamètre de la molécule du solvant

R : distance entre les centres d'ions ayant des cosphères en contact (diamètre de la cosphère).

II.3.9.2 Equation de la conductance équivalente de Fuoss (1978)

Fuoss considère que le courant de conductance est la somme des contributions des ions libres et des paires séparées par les molécules du solvant. Il représente le processus de diffusion comme :



où :

(A⁺ B⁻) sont les paires d'ions séparés par les molécules du solvant (SSIP)

(A⁺B⁻) : les paires d'ions en contact (CIP)

(AB) : les molécules neutres

Les constantes d'équilibre de ce processus sont données par:

$$K_R = (1 - \alpha)(1 - \gamma) / c\gamma^2 f^2 \quad (\text{AII.33})$$

et

$$K_S = \alpha / (1 - \alpha) \quad (\text{AII.34})$$

K_R : la constante qui décrit la formation et la séparation des SSIP par diffusion à l'intérieur et à l'extérieur des sphères de diamètre R autour d'un ion

K_S : la constante qui décrit le processus à courte portée par lequel les CIP se forment et se dissocient.

α : fraction des paires en contact

La constante d'équilibre déterminée par voie conductimétrique est:

$$K_A = K_R(1 + K_S) \quad (\text{AII.35})$$

Selon cette théorie, la conductance équivalente pour un intervalle de concentration bien déterminée est donnée par:

$$\Lambda = [1 - \alpha(1 - \gamma)][\Lambda_0(1 + RX) + \Delta\Lambda_e] \quad (\text{AII.36})$$

$$RX = \frac{\Delta X_0}{X} + (\tau^2/3) \ln t + 4\tau^2(FH2) + 8\tau^3(FH3) + (\beta_0 c^{1/2} \gamma^{1/2} / \Lambda_0) (\tau/8) [H_2(t) - 2 \ln t]$$

avec :

$$t = \kappa R$$

$$\tau = \frac{\beta \kappa}{2}$$

$$\frac{\Delta X_0}{X} = \frac{-\tau}{3(1+q')(1+t)(1+q't)}$$

Dans le cas d'un électrolyte symétrique :

$$\Delta \Lambda_e = -\beta_0 c^{1/2} \gamma^{1/2} [1/(1+t) + (\tau/4) \ln t + \tau H_1(t)]$$

FH2, FH3, H₁ et H₂ sont les polynômes d'interpolation introduits par Fuoss afin de faciliter la résolution de l'équation de la conductance où :

$$FH2 = 0.13842 - 0.25289t + 0.16281t^2 - 0.044868t^3$$

$$0 \leq t \leq 0.4$$

$$FH2 = 0.13558 - 0.23739t + 0.14034t^2 - 0.041583t^3$$

$$0.4 \leq t \leq 0.8$$

$$FH3 = 0.0084869 - 0.029776t + 0.045001t^2 - 0.026344t^3$$

$$0 \leq t \leq 0.4$$

$$FH3 = 0.0067047 - 0.017767t + 0.018269t^2 - 0.0068686t^3$$

$$0.4 \leq t \leq 0.8$$

$$H_1 = 0.19295 - 0.18508t - 0.32106t^2 + 0.40243t^3$$

$$0 \leq t \leq 0.4$$

$$H_1 = 0.20742 - 0.31145t + 0.06461t^2$$

$$0.4 \leq t \leq 0.8$$

$$H_2 = -2.6851 + 18.438 t - 35.735 t^2 + 28.476 t^3$$

$$0 \leq t \leq 0.3$$

$$H_2 = -2.0722 + 12.452 t - 15.804 t^2 + 6.0045 t^3$$

$$0.3 \leq t \leq 0.6$$

$$H_2 = -1.0425 + 6.9012 t - 5.8121 t^2$$

$$0.6 \leq t \leq 0.8$$

Fuoss utilisera les équations précédentes et l'équation de la conductance pour écrire un programme Fortran portant son nom afin de calculer les constantes α , Λ_0 et R. Il utilisera les équations suivantes pour déterminer les grandeurs nécessaires pour ce calcul tel que :

$$\gamma = \frac{1 - k_R c \gamma^2 f^2}{1 - \alpha}$$

$$K_R = \left(\frac{4\pi N R^3}{3000} \right) e^{\beta/R}$$

$$-\ln f = \frac{\beta \kappa}{2(1 + \kappa R)}$$

$$\kappa^2 = \frac{\pi \beta N \gamma c}{125}$$

Nous prenons une série de valeurs de R pour déterminer des valeurs de α et Λ_0 qui donnent le minimum de la déviation standard définie par :

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^n [\Lambda_j(\text{calculée}) - \Lambda_j(\text{experimentale})]^2 / (n - 2) \quad (\text{AII.37})$$

« n » représente le nombre de données expérimentales.

Pour une valeur donnée de R l'équation de la conductance sera :

$$\Lambda = f(\Lambda_0, \alpha) \quad (\text{AII.38})$$

Les dérivées partielles de cette fonction par rapport à ces deux paramètres sont calculées par :

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \Lambda_0} = \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) [1 - \alpha(1 - \gamma)] \quad (\text{AII.39})$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \alpha} \approx \{ \Lambda[\alpha(1 + \delta\alpha)] - \Lambda[\alpha(1 - \delta\alpha)] \} / 2\alpha\delta\alpha \quad (\text{AII.40})$$

Pour des données expérimentales ($c_j, \Lambda_j; j=1, \dots, n$), les trois paramètres Λ_0, R et α sont obtenues par approximations successives pour avoir des valeurs qui minimisent la déviation standard. Ce programme a été appliqué par plusieurs auteurs.⁸⁶⁻⁹²

Le programme tel qu'il a été fait par Fuoss est représenté à la fin de ce manuscrit.

AII.3.10 Théorie de Lee-Wheaton

Lee et Wheaton⁹³⁻⁹⁵ ont utilisé la fonction d'Ebeling et Krienke pour décrire la distribution des charges à l'équilibre et ont calculé la vitesse du solvant au voisinage d'un ion comme il a été défini par Pitts. En prenant en considération toutes les forces à courte portée pour calculer le champ de relaxation et la vitesse électrophorétique, leurs équations de la conductance équivalente dans le cas d'un électrolyte symétrique sont décrites selon:

a- *Le modèle de Gurney par :*

$\Lambda =$

$$\Lambda_0 [1 + C_1(\kappa R)(\beta\kappa) + C_2(\kappa R)(\beta\kappa)^2 + C_3(\kappa R)(\beta\kappa)^3] - \frac{(\rho\kappa)}{(1+\kappa R)} [1 + C_4(\kappa R)(\beta\kappa) + C_5(\kappa R)(\beta\kappa)^2 + \kappa R/12] \quad (AII.41)$$

où :

$$C_1 = - \frac{(1 - 1/\sqrt{2})[1 + (1 + 1/\sqrt{2})t/2]}{3(1+t)(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4)}$$

$$C_2 = - \frac{1}{24(1+t)(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4)} \left[\frac{2 \left(Tr\{(2 + 1/\sqrt{2})t\} + \frac{1}{2} \right)}{(1+t)} + \frac{H'_1(t)}{(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4)} \right]$$

$$H'_1(t) = \left(-1.91421356 - 1.35355 t - 0.198 t^2 - 3 \left(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4 \right) \right. \\ \times Tr\{(1 + 1/\sqrt{2})t\} + 4 \left(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4 \right) (1 + t/\sqrt{2}) Tr\{t\} \\ \left. - (1 + t + t^2/2)(1 + t/\sqrt{2}) Tr\{t/\sqrt{2}\} \right)$$

$$C_3 = \frac{(3 + 1/\sqrt{2}) Tr\{(3 + 1/\sqrt{2})t\}}{36(1+t)^3 \left(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4 \right)}$$

$$C_4 = - \left(\frac{H'_2(t)}{2} + \frac{[1 + (1 + 1/\sqrt{2})]t/2}{6(1+t) \left(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4\right) (1 + 1/\sqrt{2})} \right)$$

$$C_5 = - \frac{Tr\{3t\}}{2(1+t)^2}$$

$$H'_2(t) = \left(- \frac{Tr\{t\}}{2} + \frac{3Tr\{(1 + 1/\sqrt{2})t\}}{4 \left(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + t^2/4\right)} + 0.436886 - 0.3085 t \right)$$

$$\rho = \frac{\mathcal{F}e|z|}{900\pi\eta}$$

b- Le modèle primitif par:

$$\Lambda = \Lambda_0 [1 + C_1(\kappa a)(\beta\kappa) + C_2(\kappa a)(\beta\kappa)^2 + C_3(\kappa a)(\beta\kappa)^3] - \frac{(\rho\kappa)}{(1+\kappa a)} [1 + C_4(\kappa a)(\beta\kappa) + C_5(\kappa a)(\beta\kappa)^2] \quad (AII.42)$$

$$C_1 = - \frac{(1 - 1/\sqrt{2})}{3(1 + \kappa a)(1 + \kappa a/\sqrt{2})}$$

$$C_2 = - \frac{1}{24(1 + \kappa a)(1 + \kappa a/\sqrt{2})} \left[\frac{2Tr\{(2 + 1/\sqrt{2})\kappa a\}}{(1 + \kappa a)} + H(\kappa a) \right]$$

$$H(\kappa a) = [-1.41421356 - 3Tr\{(1 + 1/\sqrt{2})\kappa a\} + 4(1 + \kappa a/\sqrt{2})Tr\{\kappa a\} - (1 + \kappa a)Tr\{\kappa a/\sqrt{2}\}]$$

$$C_3 = \frac{(3 + 1/\sqrt{2})Tr\{(3 + 1/\sqrt{2})\kappa a\}}{36(1 + \kappa a)^3(1 + \kappa a/\sqrt{2})}$$

$$C_4 = - \left(\frac{H'(\kappa a)}{2} + \frac{1}{6(1 + \kappa a)(1 + \kappa a/\sqrt{2})(1 + 1/\sqrt{2})} \right)$$

$$H'(\kappa a) = - \left(\frac{Tr\{\kappa a\}}{2} + \frac{3Tr\{(1 + 1/\sqrt{2})\kappa a\}}{4(1 + \kappa a/\sqrt{2})} + 0.332720 - 0.24137 \kappa a \right)$$

$$C_5 = - \frac{Tr\{3\kappa a\}}{2(1 + \kappa a)^2}$$

AII.4 Influence des conditions expérimentales sur la conductance équivalente

Lors de la mesure ou de l'étude de la conductibilité électrique, il est important de connaître l'influence des paramètres tel que : l'intensité du champ électrique, la fréquence, la température et la pression.

II.4.1 Effet de l'intensité du champ électrique

La théorie des effets de l'intensité du champ électrique appliqué sur les propriétés des électrolytes forts est connue comme l'effet Wien. Sous l'influence d'un champ électrique élevé, l'effet de relaxation disparaît. Onsager et Wilson¹⁶ ont montré que l'effet d'électrophorèse diminue et la conductance des électrolytes forts augmente à une valeur proche de leur conductance à dilution infinie. Dans le cas des électrolytes faibles, Onsager¹⁶ a montré que la dissociation augmente avec l'intensité du champ appliqué, ce qui donne une conductance plus élevée. Patterson⁹⁶ confirma les deux théories précédentes en étudiant la variation de la conductance des électrolytes symétriques de valence 2-2 et de 3-3 dans des solutions aqueuses à 25°C.

AII.4.2 Effet de la fréquence

Cet effet a été traité théoriquement par Debye et Falkenhagen. Sous l'effet d'un champ alternatif, les ions possèdent un mouvement oscillatoire. A basses fréquences, l'atmosphère ionique a une asymétrie causée par le champ appliqué extérieur, mais si la fréquence est élevée ou la période des oscillations est de l'ordre du temps de relaxation, l'asymétrie de l'atmosphère disparaît et la conductance de la solution augmente avec la fréquence¹⁶.

AII.4.3 Effet de la température

Kohlrausch proposa une équation empirique pour décrire la variation de la conductivité électrique des solutions diluées avec la température¹²:

$$\Lambda_T = \Lambda_{T=0}(1 + \alpha_1 T - \beta_1 T^2) \quad (\text{AII.43})$$

Λ_T et $\Lambda_{T=0}$: les conductances équivalentes à une température T et à 0° respectivement

α_1 et β_1 : coefficients empiriques

Les mesures de la conductivité électrique à différentes températures permettent de déterminer des grandeurs thermodynamiques qui décrivent l'association des paires d'ions telle que :

L'énergie de Gibbs :

$$\Delta G_A = -RT \ln K_A \quad (\text{AII.44})$$

L'entropie :

$$\Delta S_A = - \left(\frac{\partial \Delta G_A}{\partial T} \right)_P \quad (\text{AII.45})$$

et l'enthalpie libre:

$$\Delta H_A = \Delta G_A + T \Delta S_A \quad (\text{AII.46})$$

AII.4.4 Effet de la pression

Les mesures de la conductivité électrique des solutions d'électrolytes à différentes pressions ont confirmé que la densité, la viscosité et la constante diélectrique contribuent au changement de la conductance avec la pression. Skinner et Fuoss⁹⁷ interprétèrent leurs résultats expérimentaux en utilisant les équations suivantes :

$$1 - \frac{\varepsilon(1)}{\varepsilon(P)} = A' \log[(B + P)/(B + 1)] \quad (\text{AII.47})$$

$$1 - \frac{\rho(1)}{\rho(P)} = A \log[(B + P)/(B + 1)] \quad (\text{AII.48})$$

$$\eta(P) = 0.502 + 0.228 \times 10^{-3}P + 0.005 \times 10^{-6}P^2 \quad (\text{AII.49})$$

P : une pression donnée

A', B et A sont des constantes empiriques.

Ils ont étudié expérimentalement la conductance de différents sels dans le méthanol en variant la pression entre 1 Kg/cm² à 500 Kg/cm², leurs courbes ont été analysées par l'équation de la conductance de Fuoss-Onsager-Skinner(1965).

Custer et Fuoss⁹⁸ ont étudié la conductance de quelques sels dans le méthanol et l'éthanol à une température de 30° pour des concentrations $3 < c \cdot 10^4 < 20$ mol/l jusqu'à une pression de 500 atm, ils ont constaté que l'augmentation de la viscosité avec la pression cause une diminution de la conductance équivalente.

AII.5 Règle de Walden

Si les ions d'une solution d'électrolytes sont représentés par des sphères et le solvant par un milieu continu décrit par sa viscosité macroscopique η , la relation entre la vitesse d'un ion de charge $Z_i e$ et le champ électrique appliqué \vec{E} selon la loi de Stokes conduit à l'équation suivante :

$$\lambda_i^0 \eta = \frac{F Z_i e}{6\pi R_i} \quad (\text{AII.50})$$

$\lambda_i^0 \eta$: produit de Walden ionique

R_i : rayon hydrodynamique de l'ion « i »

L'équation (AII.50) prévoit que le produit de Walden $\lambda_i^0 \eta$ pour un électrolyte doit être indépendant de la température et de la pression. Fuoss attribua l'inconstance de ce produit à l'interaction électrostatique des champs des ions en mouvement et ceux des dipôles du solvant entourant ces ions⁹⁹. Plusieurs théories ont été élaborées pour étudier les variations de ce produit.⁴⁶

AII.6 Quelques applications des mesures de la conductivité électrique

L'utilité de la conductivité provient de sa relation avec la concentration ionique et de sa toute spéciale sensibilité aux concentrations des ions H^+ et OH^- . Il existe un grand nombre d'applications des mesures de conductivité pour étudier des phénomènes physiques et chimiques tel que :

AII.6.1 Etude de l'effet isotopique

En mesurant la conductivité électrique des paires isotopiques ($XCH_2 COOH$, $XCD_2 COOH$) et en calculant leurs constantes d'équilibre, Barnes et al¹⁰⁰ ont étudié la variation de l'effet isotopique avec le substituant « X » et l'influence de cet effet sur l'équilibre de ces acides dans une solution aqueuse.

AII.6.2 Etude des complexes

Les mesures de conductivité électrique à différentes températures donnent un complément d'informations sur la structure des différents composés des complexes. A titre d'exemple:

Ces mesures permettent de réaliser avec de bons rendements des opérations telle que : l'oligomérisation des oléfines ou leur métathèse comme il a été montré par Pankowski¹⁰¹.

Temel et al¹⁰² ont calculé la constante de stabilité et des valeurs thermodynamiques pour la complexation entre les sels : $ZnCl_2$, $CU(NO_3)_2$ et $AgNO_3$ et N, N'-Ethylene -bis (salicylideneimine) par des mesures conductimétriques dans un mélange (dioxane-eau). Rounaghi et al¹⁰³ ont fait la même étude sur la complexation entre (DB18C6) avec Cu^{+2} , Zn^{+2} , Tl^+ et Cd^{+2} dans (diméthylsulfoxyde-éthylacétate)

AII.6.3 Détermination de la constante d'équilibre et de la conductance équivalente limite :

Les valeurs de la constante de dissociation et de la conductance équivalente limite et leurs variations sont souvent calculées à partir des données de la conductance quelque soit son origine théorique. Boris et Krungal¹⁰⁴ a exposé en détail toutes les méthodes indirectes utilisées pour la détermination de la conductance équivalente ionique limite avant 1983.

Plusieurs méthodes, qui sont disponibles dans la littérature^{105,106}, sont proposées pour déterminer la constante de dissociation et la conductance équivalente limite.

Parmi ces méthodes nous citons :

AII.6.3.1 Méthode de Fuoss

Fuoss¹⁰⁷ a combiné l'équation (AII.51) de la conductance électrique des électrolytes binaires non complètement dissociés avec l'équation de l'action de masse pour déterminer la constante de dissociation K_D :

$$\Lambda = \gamma(\Lambda_0 - A\sqrt{\gamma c}) \quad (\text{AII.51})$$

où :

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(z)}$$

Il a obtenu l'équation suivante :

$$\frac{\Lambda}{F} = \Lambda_0 - \frac{1}{\Lambda_0 K_D} \left(\frac{c \Lambda^2 f^2}{F^2} \right) (\text{AII.52})$$

où :

f : coefficient d'activité moyen

F est une fonction d'un paramètre z définie par:

$$F(z) = \left(\frac{z}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{z}{2} \right)^2} \right)^2$$

avec :

$$z = \frac{A\sqrt{c\Lambda}}{\Lambda_0^{3/2}}$$

A basses concentrations, l'équation (AII.52) est une fonction linéaire de $c\Lambda^2 f^2 / F^2$. La valeur de l'intersection représente Λ_0 et la valeur de la pente donne celle de K_D .

AII.6.3.2 Méthode de Shedlovsky

Shedlovsky¹⁰⁸ a remarqué que la pente de la fonction $\Lambda = f(c^{1/2})$ dans l'équation d'Onsager diminue quand la concentration augmente. Il a proposé l'équation suivante:

$$\Delta S = \Lambda_0 - \frac{S^2 f^2 \Lambda^2 c}{\Lambda_0 K_D} \quad (\text{AII.53})$$

où S est une fonction d'un paramètre z tel que :

$$S(z) = \left(\frac{z}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{z}{2} \right)^2} \right)^2$$

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} S(z)$$

$$z = A\Lambda_0^{-3/2} \sqrt{c\Lambda}$$

La fonction (AII.53) est une fonction linéaire de $S^2 f^2 \Lambda^2 c$ avec une pente égale à $(1/K_D \Lambda_0)$. Une comparaison entre ces deux méthodes a été faite en 1949 par ces deux auteurs¹⁰⁹ où ils concluent que les deux méthodes sont équivalentes pour K_D inférieure à 10^{-3} alors que la méthode de Shedlovsky est recommandée pour $10^{-3} \leq K_D \leq 1$.

AII.6.3.3 Méthode de Denison et Ramsey

Une approche thermodynamique a été proposée par Denison et Ramsey¹¹⁰, ils ont utilisé le cycle de Born pour calculer l'énergie libre des deux ions de signe opposé dans une solution. Ils ont montré que dans des solvants de basse constante diélectrique, la constante d'association peut être calculée par :

$$K_A \approx e^b \quad (\text{AII.54})$$

En incluant les termes d'entropie, l'équation précédente s'écrit :

$$K_A = \exp\left(b + \frac{\Delta S}{R^*}\right) = K_{A0} e^b \quad (\text{AII.55})$$

Dans le cas où d'autres forces que les forces électrostatiques sont impliquées, la constante d'association s'écrit sous la forme :

$$K_A = K_{A0} \exp\left(b + \frac{\mu}{KT}\right) \quad (\text{AII.56})$$

μ : le potentiel de la force moyenne considérée.

AII.6.3.4 Méthode de Fuoss et Krauss

Dans le cas des électrolytes associés, Fuoss et Krauss¹¹¹ ont utilisé l'équation de la conductance de Fuoss-Onsager de 1957 pour étudier la variation de la constante d'association avec la constante diélectrique et la viscosité du solvant. Par une simple analyse mathématique, ils ont défini les grandeurs suivantes :

$$\Delta\Lambda = \Lambda + S(\gamma c)^{1/2} - E' \gamma c \log(\gamma c) - \Lambda_0 \quad (AII.57)$$

$$y = \frac{\Delta\Lambda}{\gamma c(1-\alpha(\gamma c)^{1/2})} \quad (AII.58)$$

$$x = \frac{\Lambda f^2}{(1-\alpha(\gamma c)^{1/2})} \quad (AII.59)$$

$$y = J_1 - K_A x \quad (AII.60)$$

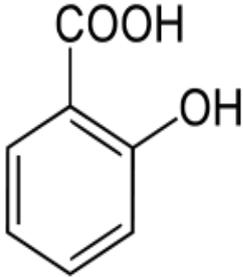
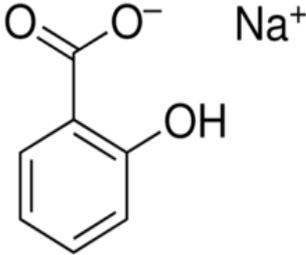
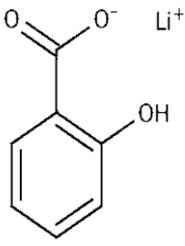
La pente de la courbe $y=f(x)$ détermine la constante d'association.

Matériels et mesures

B.1 Propriétés des produits utilisés

Nous avons travaillé dans toutes nos expériences avec des produits de la société « SIGMA-ALDRICH » que nous avons utilisés sans purification. Le tableau B.1 indique quelques propriétés de ces produits.

Tableau B.1. Propriétés des produits utilisés

Produits utilisés	Acide salicylique « HSal »	Salicylate de sodium « NaSal »	Salicylate de lithium « LiSal »
Nom IUPAC	Acide-2-hydroxybenzoïque	Sodium 2-hydroxybenzoate	Lithium 2-hydroxybenzoate
Formule brute	$C_7H_6O_3$	$C_7H_5O_3Na$	$C_7H_5O_3Li$
Masse molaire	138.12 g/mol	160.11 g/mol	144.06 g/mol
Point de fusion	158°C	300°C	> 350°C
Pureté	Puriss.pa. $\geq 99.5\%$	Puriss.pa. $\geq 99.5\%$	> 99.99%
Forme	Cristaux solides fins blancs	Cristaux solides fins incolores	Cristaux solides fins légèrement marrons
Structure chimique			
Solubilité dans l'eau à 25°C	0.257g/ 100 ml	125g/100ml	132.1g/100g

B.2 Propriétés des solvants utilisés à 25°C

Dans notre étude nous avons choisi comme solvants :

- ❖ L'eau désionisée de conductivité électrique inférieure à $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- ❖ Le méthanol de pureté égale à 99.5% et de conductivité électrique variant de 1.00 à $2.11 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- ❖ Un mélange (eau-méthanol) que nous avons préparé en ajoutant différentes masses de méthanol à l'eau où chaque pourcentage massique est numéroté comme il est indiqué sur le tableau B.2.

Pour tous les solvants utilisés, nous avons déterminé les propriétés physiques suivantes :

B.2.1 Masse volumique

Nous avons déterminé la masse volumique de nos solvants en utilisant un pycnomètre (BLAUBRAND DURAN Type Gay Lussac). Ce pycnomètre est constitué d'un petit ballon de 10 cm^3 sur lequel vient s'adapter un bouchon rôdé creux surmonté d'un tube capillaire couplé à un thermomètre afin de contrôler la température. L'incertitude absolue du volume mesuré de chaque solvant est de 10^{-3} cm^3 . La masse du solvant est mesurée par une balance « OHAUS » standard analytique d'incertitude absolue de 10^{-4} g .

La masse volumique de chaque solvant est calculée par :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{B.1})$$

m : masse du solvant

V : volume du solvant

Les masses volumiques de nos solvants sont indiquées sur le tableau B.2.

B.2.2 Viscosité dynamique

Les mesures de la viscosité sont effectuées par un viscosimètre GILMONT à chute de bille de diamètre de (1/4 inch) et de reproductibilité allant de 0.2% à 1%. Elle est calculée par l'équation :

$$\eta = K'(\rho_b - \rho_s)t \quad (\text{B.2})$$

η : viscosité du solvant en centipoises

ρ_b : masse volumique de la bille en g/ml

ρ_s : masse volumique du solvant en g/ml

t : temps de chute en minutes

K' : constante du viscosimètre

La constante K' du viscosimètre est déterminée par l'utilisation d'un liquide standard de viscosité connue.

La nomenclature des solvants ainsi que leurs propriétés physiques à 25°C sont présentées sur le tableau B.2.

Tableau B.2. Propriétés physiques des solvants utilisés à 25°C

solvant	%massique du méthanol	ρ (g/cm³)	η (centipoise)	ϵ_r
Eau	0	0.996	0.891	78.48
Mélange 1	19.79	0.971	1.526	69.85
Mélange 2	37.54	0.935	1.572	61.50
Mélange 3	49.97	0.919	1.569	55.76
Mélange 4	72.55	0.869	1.356	45.32
Mélange 5	90.59	0.822	1.033	36.63
Méthanol	100	0.789	0.551	32.60

Les constantes diélectriques de nos solvants ont été déterminées par interpolation de celles calculées par XueetTraina.¹¹²

B.3 Calcul de la conductance équivalente limite

B.3.1 Préparation des solutions

Nous avons préparé la solution initiale par la dissolution d'une masse mesurée « m » de chaque produit dans une masse « m₀ » du solvant. Cette solution est diluée en ajoutant avant chaque mesure de la conductivité électrique une quantité du solvant afin d'avoir un intervalle de concentrations. La concentration en mol/l dans notre cas est calculée par:

$$c = \rho m_s \quad (B.3)$$

c : concentration de la solution en mol/l

m_s : molalité de la solution en mol/kg

B.3.2 Mesure de la conductivité électrique

Les mesures de la conductivité électrique de nos solutions ont été effectuées par un conductimètre CDM230 avec une cellule de conductivité CDC641T composée de deux électrodes de platine platinées. Cette cellule est munie d'une sonde de température intégrée. D'après la spécification technique de cet appareil, l'erreur relative de ces mesures est de 0.2%.

Nous avons calibré la cellule à plusieurs reprises durant les mesures en utilisant une solution standard de KCl. A chaque mesure de conductivité, la température de nos solutions a été fixée à 25°C en utilisant un bain thermostat d'incertitude absolue de 0.05°C.

La conductivité électrique « σ » en S.cm⁻¹ est calculée par :

$$\sigma = \sigma_s - \sigma_0 \quad (\text{B. 4})$$

σ_s : conductivité électrique mesurée de la solution

σ_0 : conductivité électrique mesurée du solvant

Dans le cas de 90.59% du méthanol, la valeur de la conductivité électrique était instable, pour cela nous avons essayé de prendre la valeur moyenne de plusieurs mesures.

B.3.3 Conductance équivalente molaire

La conductance équivalente molaire de chaque électrolyte était calculée par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{1000c} \quad (\text{B. 5})$$

σ : conductivité électrique mesurée à une concentration « c »

Λ : conductance équivalente molaire en S.cm².mol⁻¹

Dans ce qui suit, nous allons présenter les données expérimentales de la conductance équivalente pour chaque électrolyte et ce dans chaque solvant ainsi que les variations de Λ avec la racine carrée de la concentration correspondante. Nous notons que les concentrations indiquées sur ces tableaux présentent celles utilisées dans l'application numérique.

Les tableaux : B.3→B.8 représentent les valeurs de Λ correspondantes à l'acide salicylique.

Les tableaux : B.9→B.14 représentent les valeurs de Λ correspondantes au salicylate de sodium.

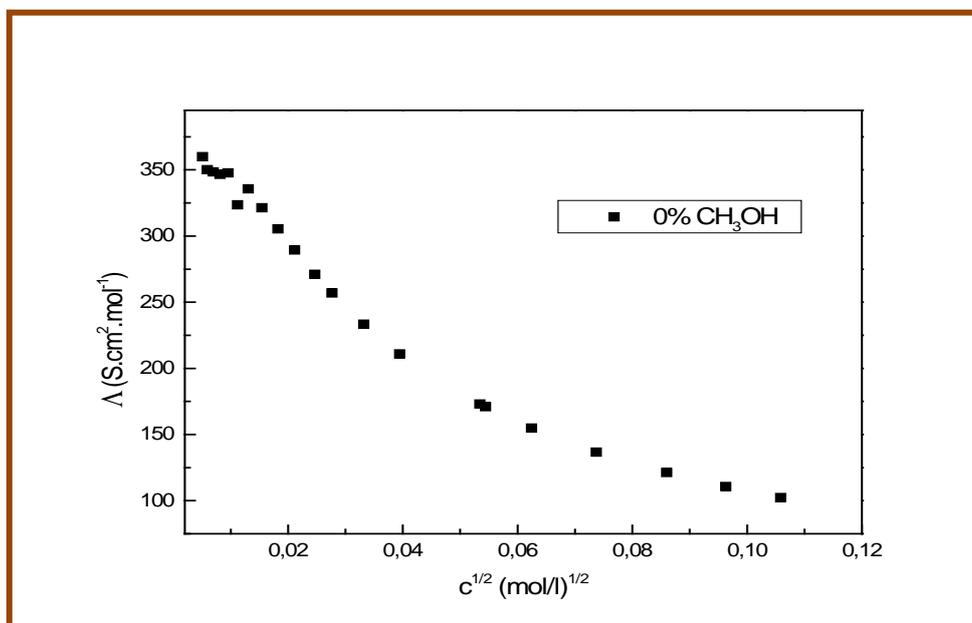
Les tableaux : B.15→B.20 représentent les valeurs de Λ correspondantes au salicylate de lithium.

a) Acide salicylique :

➤ Dans l'eau :

Tableau B.3. Conductance équivalente de l'acide salicylique dans l'eau à 25°C

$10^4 c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
112.07	102.32
92.73	110.61
73.99	121.13
54.33	136.66
39.02	154.76
29.61	170.96
28.54	173.02
15.59	210.84
11.02	233.31
7.65	256.91
6.09	271.01
4.47	289.33
3.33	305.27
2.39	321.36
1.70	335.67

Figure B.1. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour l'acide salicylique dans l'eau à 25° C

➤ Dans le mélange 1 :

Tableau B.4. Conductance équivalente de l'acide salicylique dans le mélange 1 à 25°C

$10^4 c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
96.42	56.51
63.94	67.16
40.34	80.91
25.98	95.77
15.30	115.84
8.32	140.87
4.80	163.89
3.02	182.46
1.85	199.87
0.92	219.41
0.65	226.70
0.45	233.02
0.31	237.53
0.20	241.84
0.16	243.25

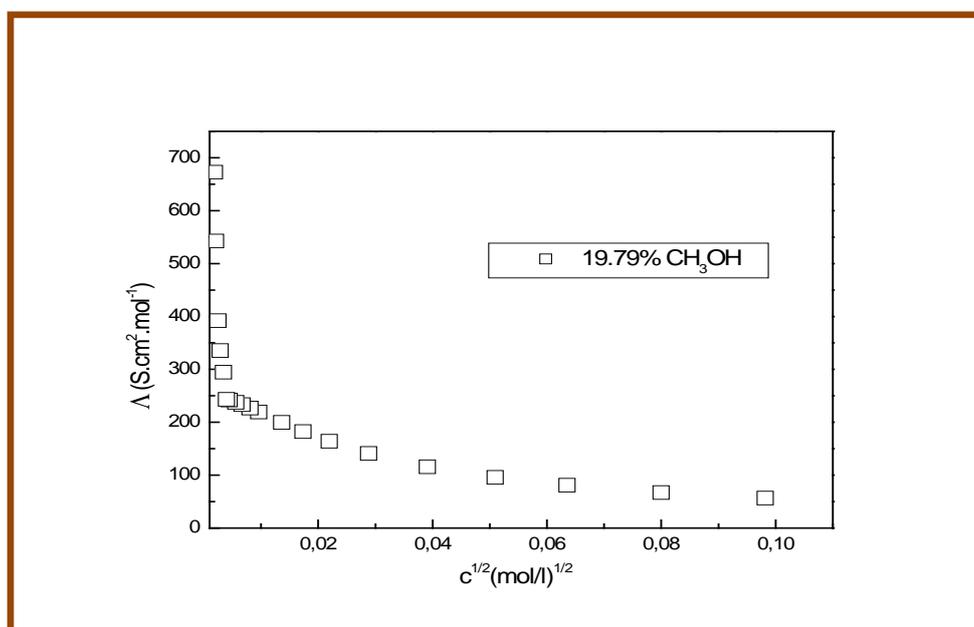


Figure B.2. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour l'acide salicylique dans le mélange 1 à 25°C

➤ Dans le mélange 2 :

Tableau B.5. Conductance équivalente de l'acide salicylique dans le mélange 2 à 25°C

$10^4 c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
88.52	27.22
29.55	43.79
12.87	61.18
5.99	80.69
2.38	106.90
1.15	126.69
0.51	144.56
0.20	158.01
0.15	160.83
0.09	163.94
0.06	165.79
0.04	167.35
0.02	168.33

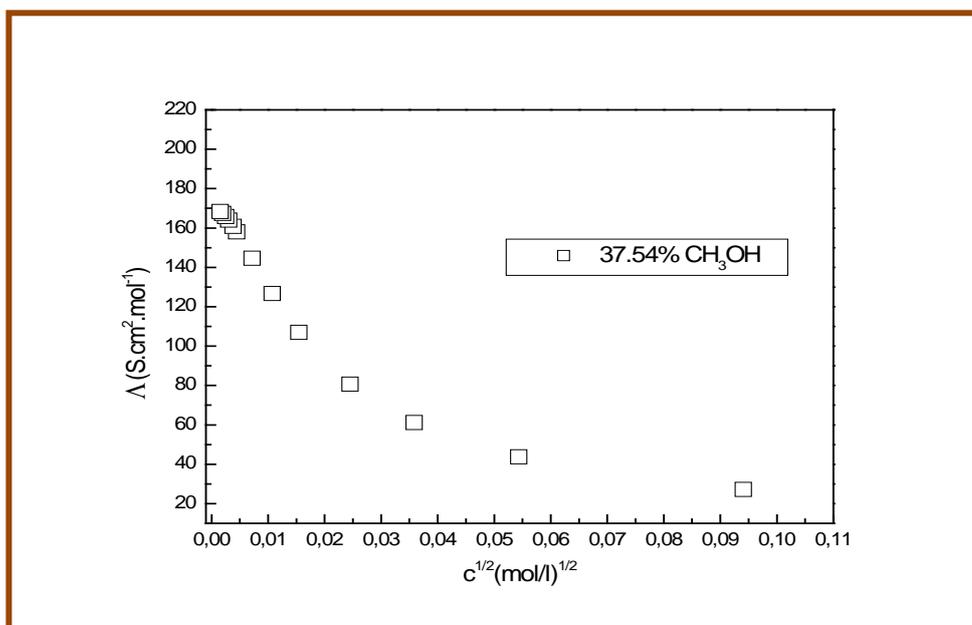


Figure B.3. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour l'acide salicylique dans le mélange 2 à 25°C

➤ Dans le mélange 3 :

Tableau B.6. Conductance équivalente de l'acide salicylique dans le mélange 3 à 25°C

$10^4 c$ (mol. l ⁻¹)	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)
94.77	19.36
65.04	22.94
37.07	29.43
23.52	35.81
15.26	42.89
9.12	52.66
4.72	67.19
3.15	77.02
1.9	88.78
1.26	100.16
0.92	107.56
0.63	116.54
0.45	122.72
0.27	130.94
0.21	134.65

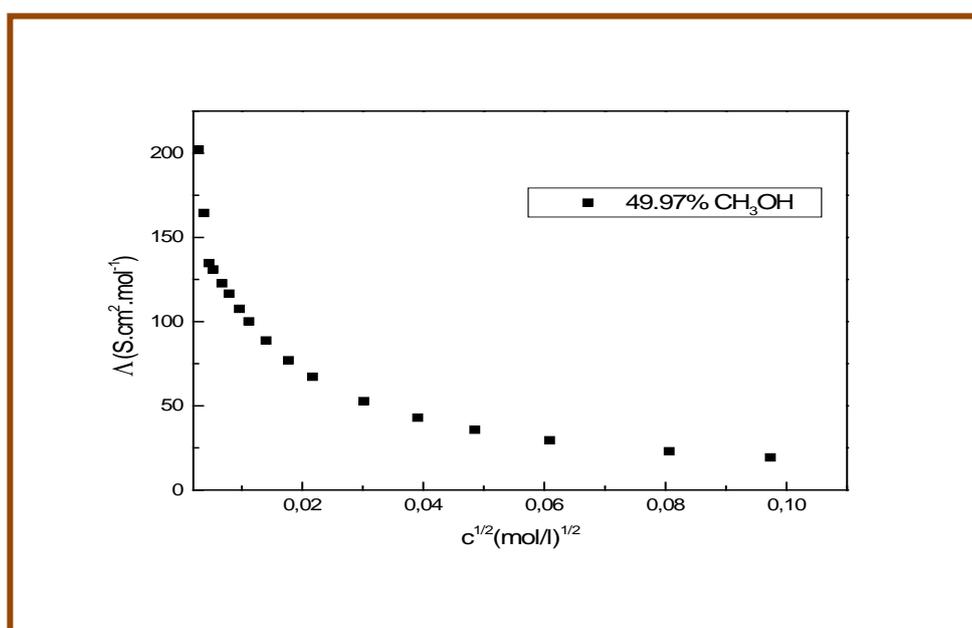


Figure B.4. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour l'acide salicylique dans le mélange 3 à 25°C

➤ Dans le mélange 4 :

Tableau B.7. Conductance équivalente de l'acide salicylique dans le mélange 4 à 25°C

$10^4 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
89.47	8.08
61.10	9.66
45.83	11.04
32.61	12.91
24.77	14.63
18.85	16.56
14.26	18.76
10.35	21.59
7.57	24.72
5.59	28.09
4.01	32.23
2.69	37.93
1.67	45.12
1.14	51.56
0.77	58.36

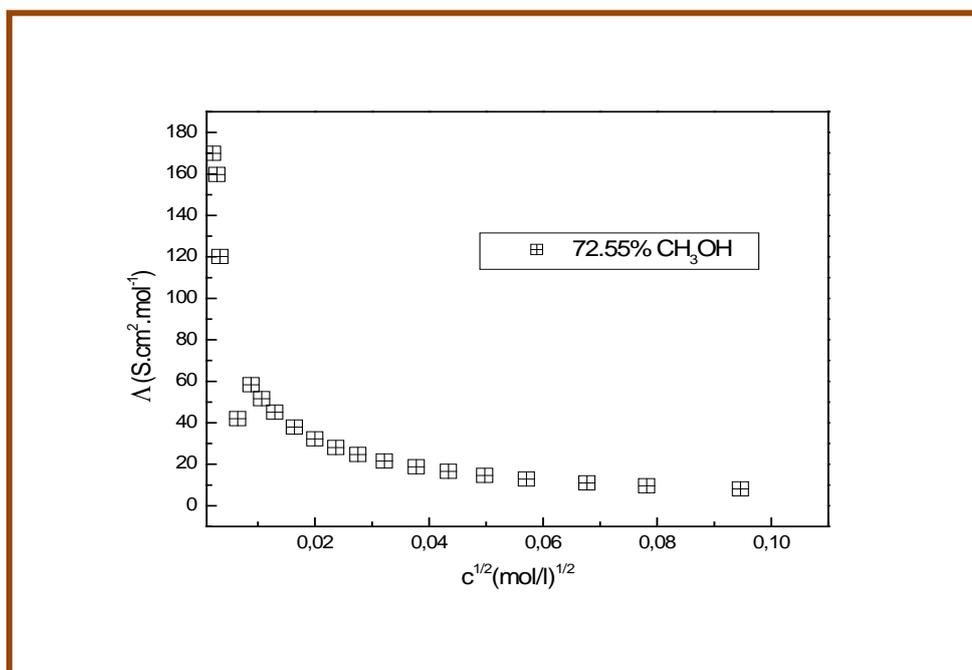


Figure B.5. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour l'acide salicylique dans le mélange 4 à 25°C

➤ Dans le mélange 5 :

Tableau B.8. Conductance équivalente de l'acide salicylique dans le mélange 5 à 25°C

$10^4 c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
94.98	0.77
59.83	0.96
37.59	1.21
20.69	1.62
11.52	2.16
6.02	2.97
2.77	4.34
1.32	6.17
0.70	8.34
0.29	12.66
0.17	15.95
0.11	19.34
0.08	21.61

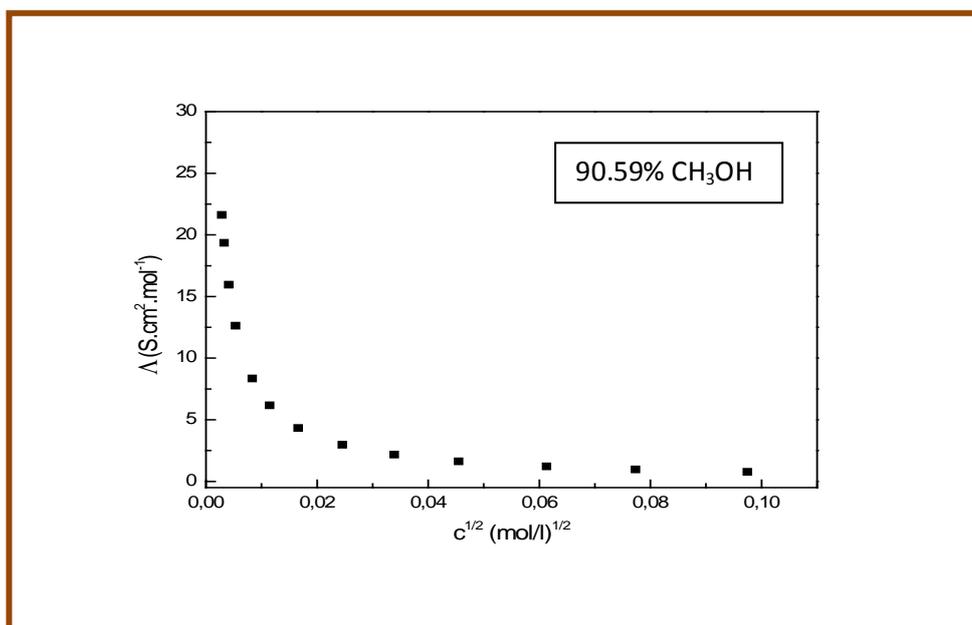


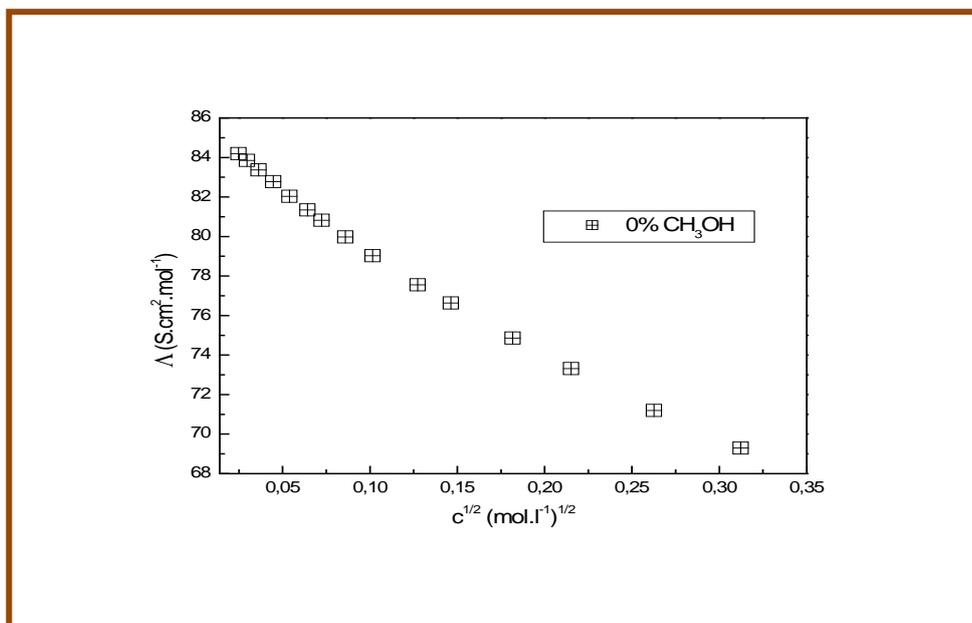
Figure B.6. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour l'acide salicylique dans le mélange 5 à 25°C

b) Salicylate de sodium :

➤ Dans l'eau :

Tableau B.9. Conductance équivalente de salicylate de sodium dans l'eau à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
33.03	72.49
21.40	74.83
16.21	76.14
10.32	77.94
7.37	78.99
5.23	79.99
4.12	80.72
2.92	81.49
1.99	82.22
1.31	83.37
0.88	83.84
0.61	84.19

Figure B.7. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de sodium dans l'eau à 25° C

➤ Dans le mélange 1:

Tableau B.10. Conductance équivalente de salicylate de sodium dans le mélange 1 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
11.01	45.44
6.69	47.43
4.20	49.29
2.48	50.88
1.58	51.88
1.01	52.64
0.67	53.15
0.32	53.82
0.23	54.04
0.17	54.19
0.11	54.37
0.08	54.45

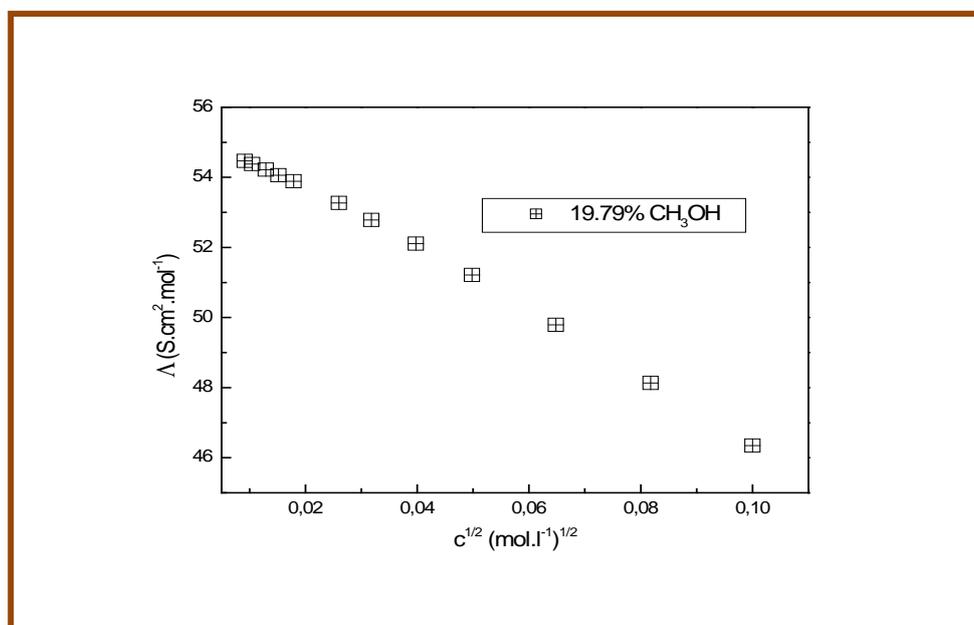


Figure B.8. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de sodium dans le mélange 1 à 25° C

➤ Dans le mélange 2:

Tableau B.11. Conductance équivalente de salicylate de sodium dans le mélange 2 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
9.51	39.89
6.62	41.61
3.78	43.75
2.32	45.15
1.39	46.26
0.83	47.08
0.50	47.64
0.22	48.34
0.15	48.48
0.09	48.65
0.06	48.78
0.04	48.88

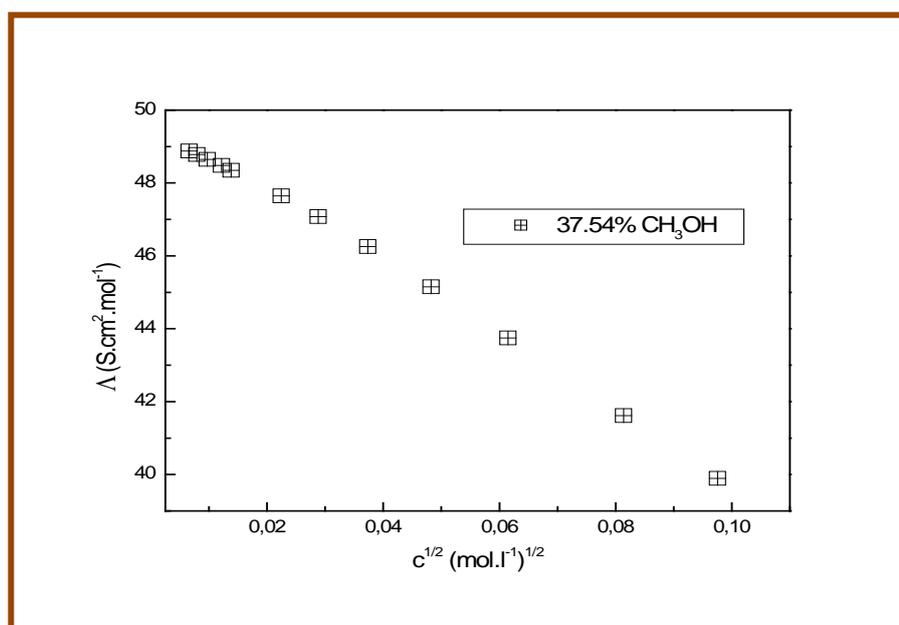


Figure B.9. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de sodium dans le mélange 2 à 25° C

➤ Dans le mélange 3:

Tableau B.12. Conductance équivalente de salicylate de sodium dans le mélange 3 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
8.67	37.39
6.08	38.87
4.27	40.29
2.89	41.52
2.04	42.41
1.54	43.01
0.99	43.76
0.77	44.12
0.55	44.52
0.48	44.65
0.35	44.92
0.29	45.06

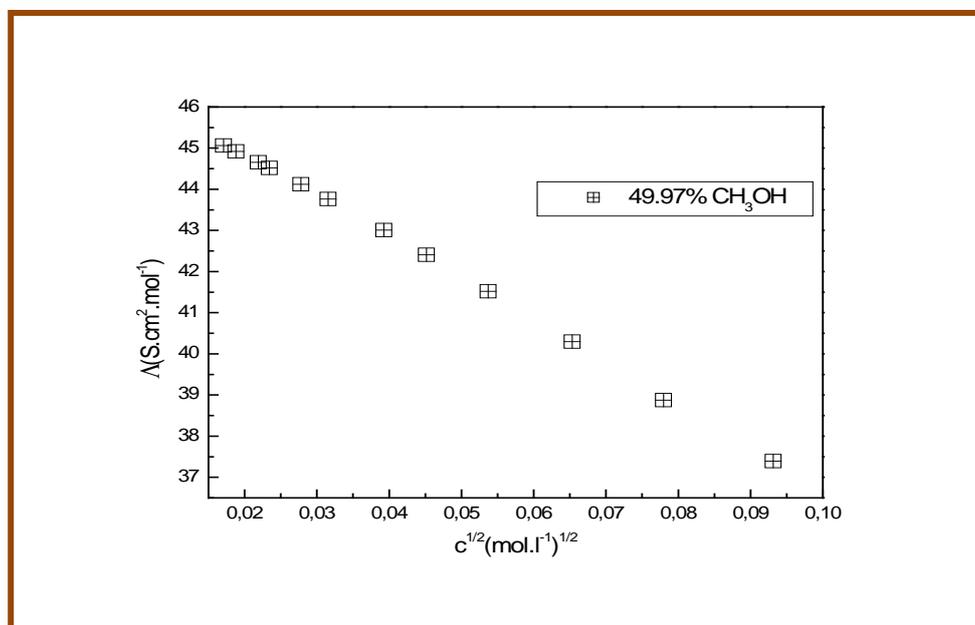


Figure B.10. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de sodium dans le mélange 3 à 25°C

➤ Dans le mélange 4:

Tableau B.13. Conductance équivalente de salicylate de sodium dans le mélange 4 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
9.85	38.38
4.79	41.76
3.69	42.74
1.93	44.75
1.19	45.84
0.68	46.79
0.37	47.55
0.26	47.88
0.18	48.17
0.12	48.39
0.07	48.64
0.05	48.74

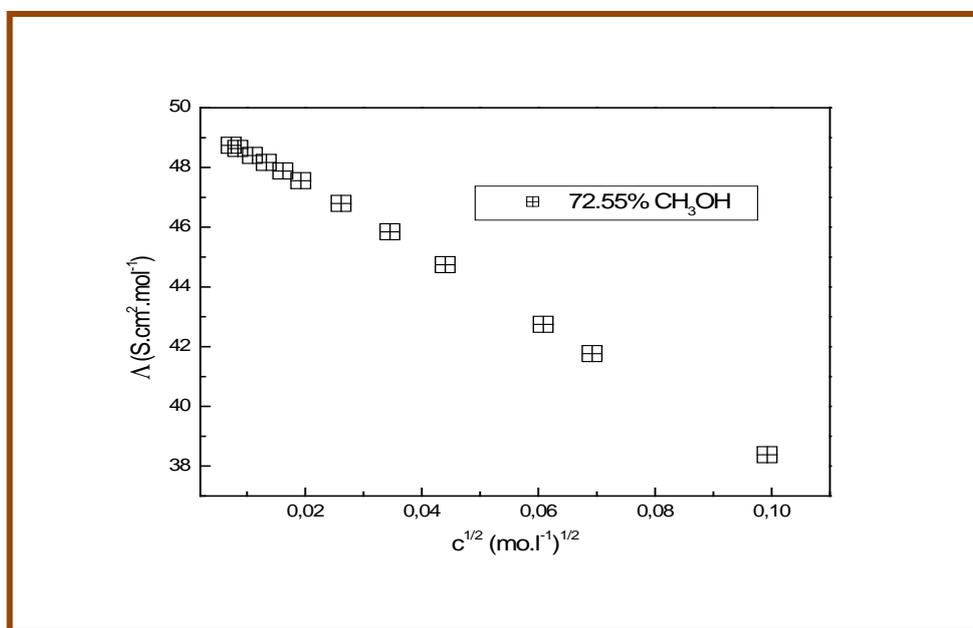


Figure B.11. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de sodium dans le mélange 4 à 25°C

➤ Dans le mélange 5:

Tableau B.14. Conductance équivalente de salicylate de sodium dans le mélange 5 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^{-2}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
8.18	48.79
4.69	50.99
3.07	52.49
1.53	54.29
0.86	55.48
0.54	56.19
0.37	56.69
0.24	57.15
0.16	57.49
0.11	57.69
0.07	57.99

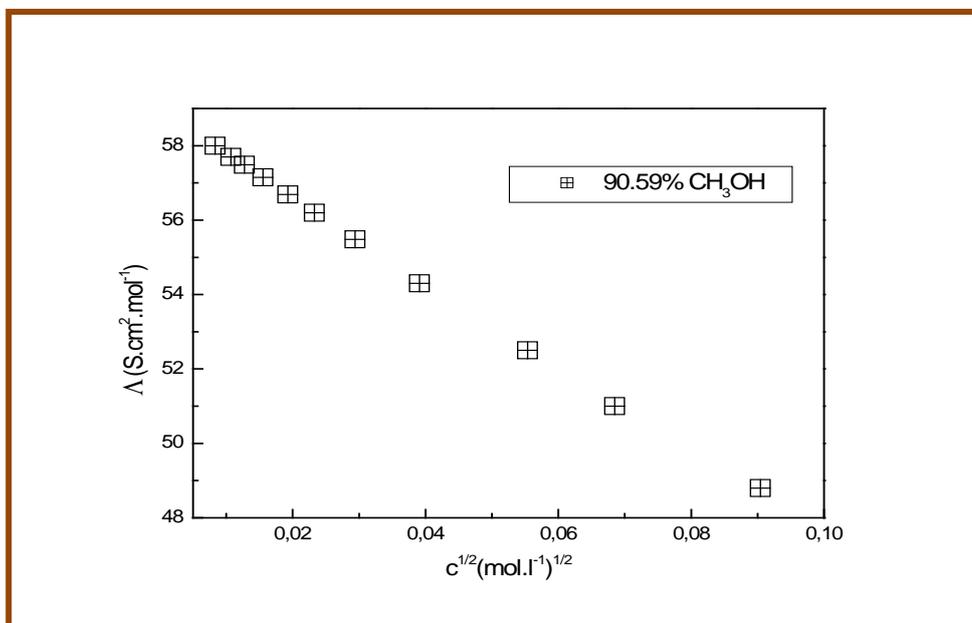


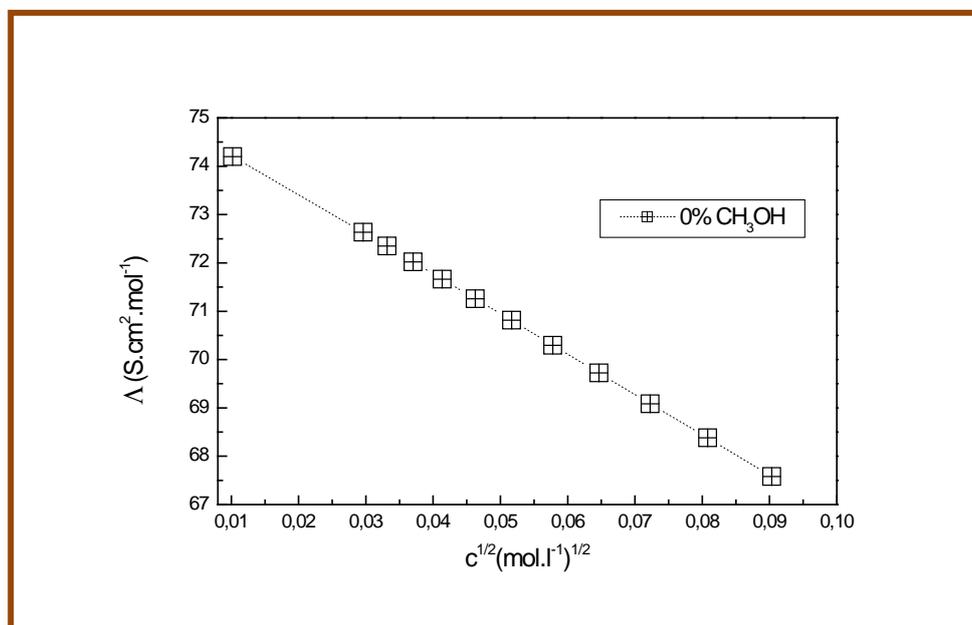
Figure B.12. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de sodium dans le mélange 5 à 25°C

c) Salicylate de lithium

➤ Dans l'eau :

Tableau B.15. Conductance équivalente de salicylate de lithium dans l'eau à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
8.16	67.58
6.53	68.38
5.22	69.09
4.18	69.72
3.34	70.29
2.67	70.81
2.14	71.26
1.71	71.66
1.37	72.02
1.10	72.35
0.88	72.63
0.11	74.20

Figure B.13. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de lithium dans l'eau à 25°C

➤ Dans le mélange 1 :

Tableau B.16. Conductance équivalente de salicylate de lithium dans le mélange 1 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
9.71	37.10
3.43	40.68
2.38	41.52
1.64	42.22
1.12	42.79
0.76	43.25
0.52	43.70
0.24	44.11
0.16	44.29
0.11	44.41
0.07	44.53
0.05	44.61

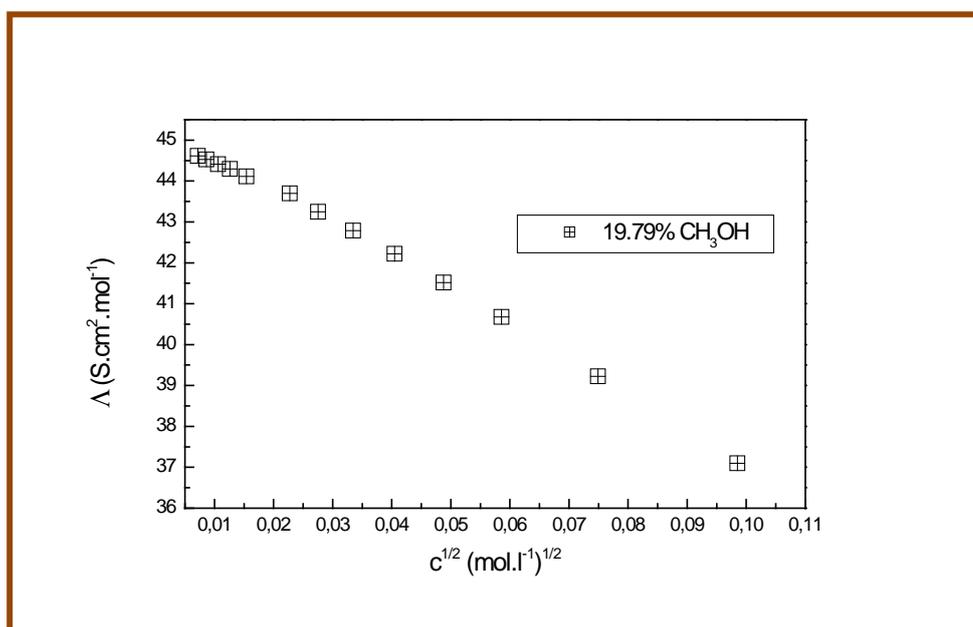


Figure B.14. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de lithium dans le mélange 1 à 25°C

➤ Dans le mélange 2 :

Tableau B.17. Conductance équivalente de salicylate de lithium dans le mélange 2 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
9.45	30.71
5.75	32.67
3.72	34.08
2.32	35.28
1.54	36.09
1.01	36.76
0.43	37.65
0.29	37.92
0.21	38.11
0.16	38.25
0.09	38.44
0.07	38.52

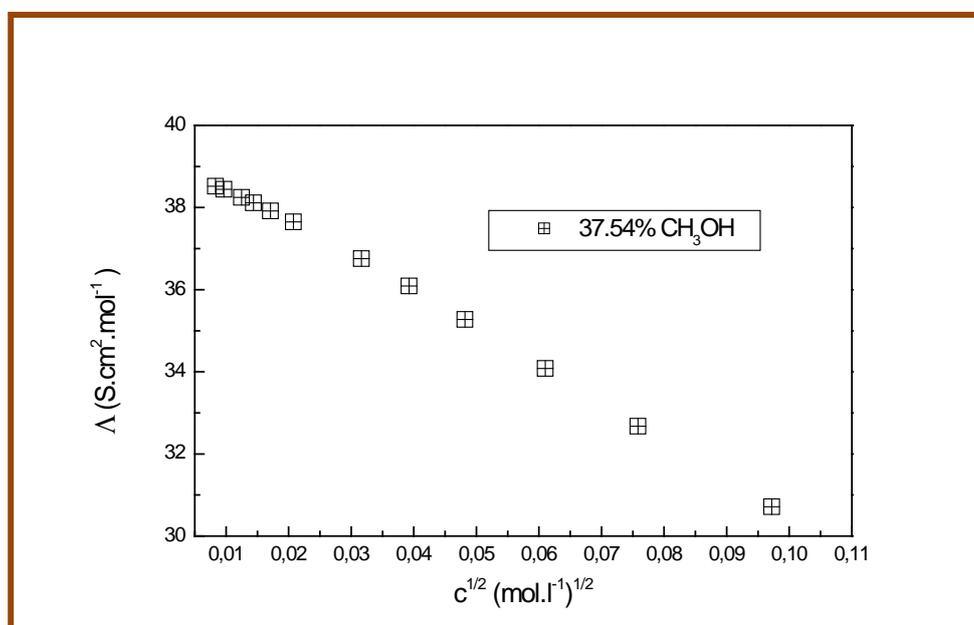


Figure B.15. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de lithium dans le mélange 2 à 25°C

➤ Dans le mélange 3 :

Tableau B.18. Conductance équivalente de salicylate de lithium dans le mélange 3 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
8.86	28.60
6.51	29.86
4.28	31.32
2.75	32.59
1.94	33.43
1.27	34.22
0.92	34.70
0.35	35.72
0.25	35.95
0.18	36.11
0.13	36.27
0.09	36.40

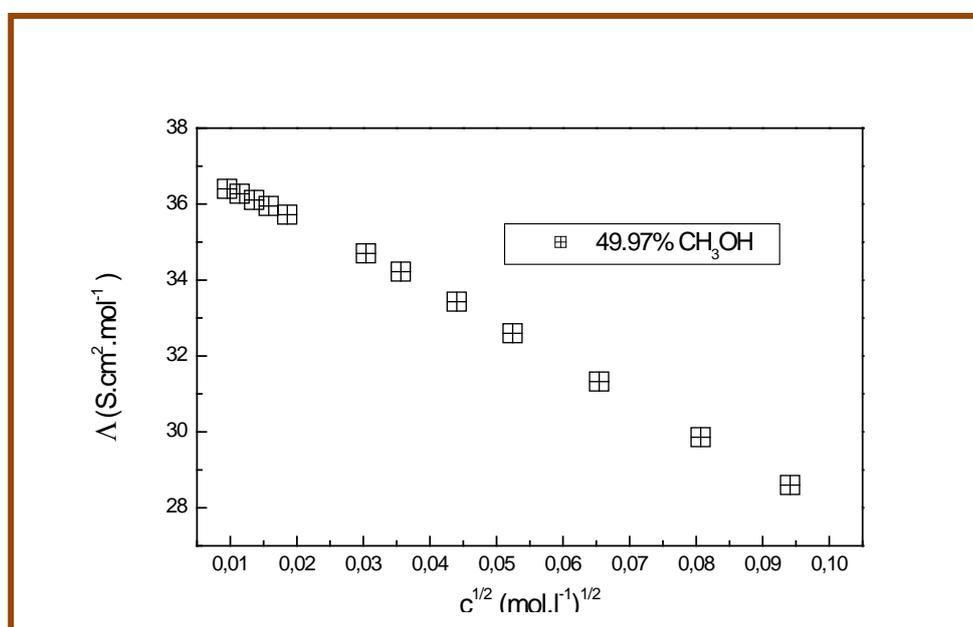


Figure B.16. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de lithium dans le mélange 3 à 25°C

➤ Dans le mélange 4 :

Tableau B.19. Conductance équivalente de salicylate de lithium dans le mélange 4 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
8.98	31.76
6.11	33.54
3.75	35.45
2.24	37.07
1.28	38.42
0.77	39.32
0.44	40.05
0.27	40.56
0.16	40.91
0.09	41.22
0.04	41.48
0.03	41.58

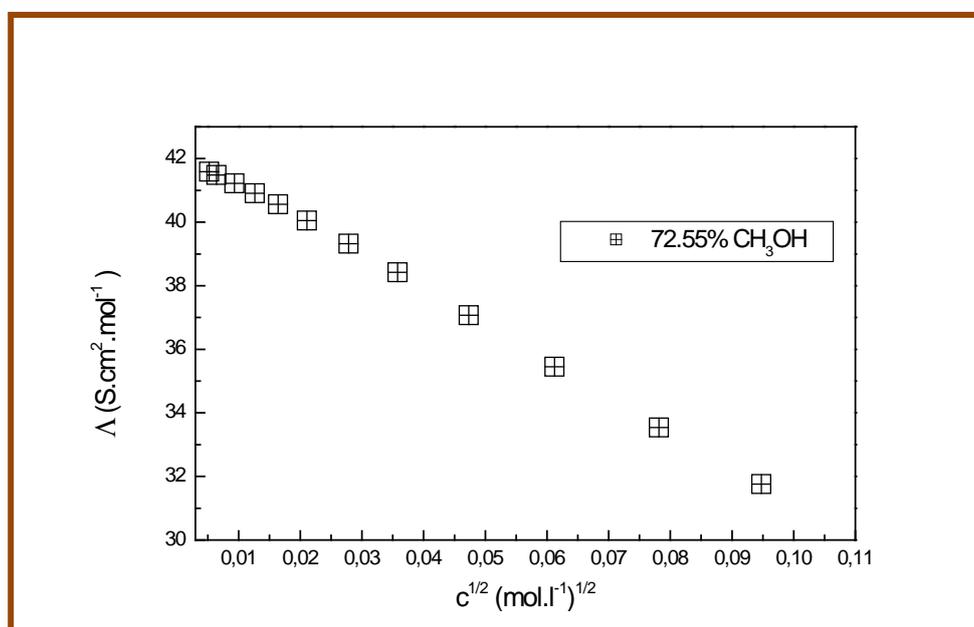


Figure B.17. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de lithium dans le mélange 4 à 25°C

➤ Dans le mélange 5 :

Tableau B.20. Conductance équivalente de salicylate de lithium dans le mélange 5 à 25°C

$10^3 c \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
7.85	40.76
4.26	43.05
2.70	44.42
1.31	46.13
0.67	47.25
0.32	48.17
0.16	48.76
0.76	49.21
0.32	49.57
0.14	49.78
0.06	49.93
0.02	50.03

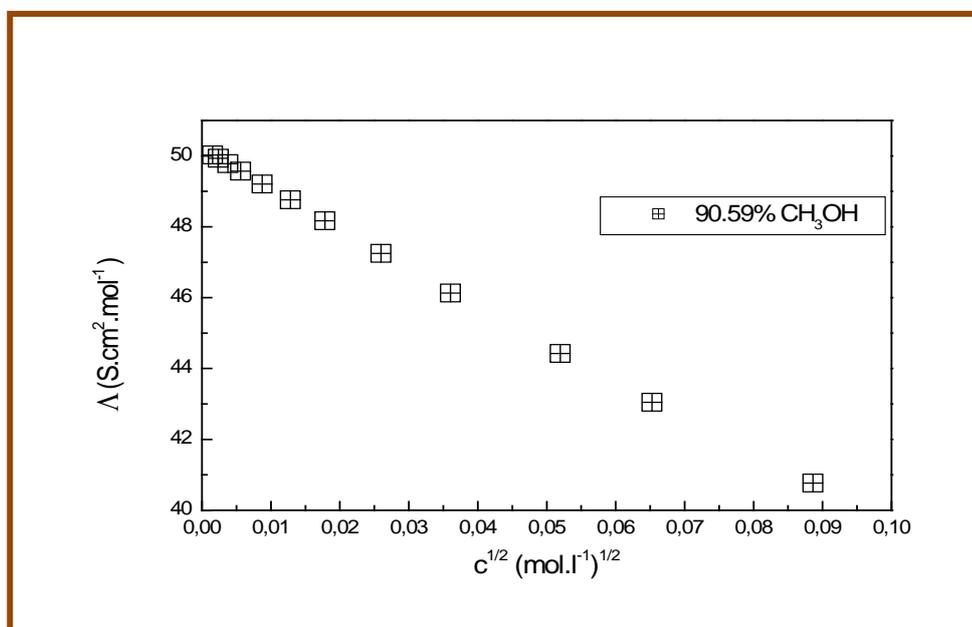


Figure B.18. Variation $\Lambda = f(c^{1/2})$ pour salicylate de lithium dans le mélange 5 à 25°C

Chapitre CI

Etude des paramètres conductimétriques de l'acide salicylique, salicylates de sodium et de lithium

Introduction

Dans notre étude, nous avons travaillé avec des solutions à faibles concentrations afin que les propriétés physiques du solvant ne soient pas affectées et pour pouvoir analyser les données expérimentales de la conductance électrique équivalente de nos solutions par l'équation Hsia-Fuoss (H-F) :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(\gamma c)^{1/2} + E' \gamma c \ln \gamma c + J_1 \gamma c - J_2 (\gamma c)^{3/2} - K_A \gamma c f^2 \Lambda \quad (C. 1)$$

et l'équation de Fuoss (1978) (F78) :

$$\Lambda = [1 - \alpha(1 - \gamma)][\Lambda_0(1 + RX) + \Delta\Lambda_e] \quad (C. 2)$$

Les différents symboles des équations (C.1) et (C.2) sont indiqués en détail dans le chapitre AII.

Lors de l'application de F78, nous avons travaillé avec les formes explicites de RX et $\Delta\Lambda_e$ et non avec les polynômes proposés par Fuoss.

Les valeurs initiales de la conductance équivalente limite Λ_0 et de la constante d'association K_A de HSal, nécessaires pour l'exécution des deux programmes H-F et F78, ont été calculées par application de la loi de Krauss-Bray¹¹³:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda c}{K_D \Lambda_0^2} \quad (C. 3)$$

où K_D représente la constante de dissociation.

$1/\Lambda = f(\Lambda c)$ représente une droite. Nous avons estimé la valeur de Λ_0 à partir de son intersection avec l'axe des « Y », K_A est calculée à partir de sa pente.

Quant aux NaSal et LiSal, nous avons estimé les valeurs de Λ_0 par la méthode d'extrapolation de la courbe $\Lambda = f(c^{1/2})$ et celles de K_A par application de l'équation (C.3).

CI.1 Acide salicylique :

CI.1.1 Calcul des paramètres conductimétriques

Les paramètres conductimétriques obtenus en appliquant les deux méthodes d'analyse à l'acide salicylique « HSal » sont:

Partie CRésultats et discussion

- la conductance équivalente limite Λ_0
- la déviation standard $\sigma\%$ basée sur les valeurs calculées et observées de Λ
- la constante d'association K_A .

En appliquant les deux méthodes, aucun minimum dans la courbe $\sigma\% = f(R)$ n'est observé ce qui est en accord avec la conclusion de Fuoss⁸⁶ dans le cas des acides faibles. Pour cela, nous avons pris la distance minimum de Bjerrum « q » comme valeur de « R » tel que ça a été proposé par Justice¹¹⁴.

Les résultats de l'application des deux programmes H-F et F78 à l'acide salicylique dans le mélange eau-méthanol sont présentés sur le tableau (C.1).

Tableau C.1. Paramètres conductimétriques de HSal dans le mélange eau-méthanol à 25°C

Equation	Λ_0 (S.cm ² .mol ⁻¹)	$10^{-3} K_A$ (dm ³ .mol ⁻¹)	$\sigma\%$	R (A°)
% massique CH₃OH				
0% CH₃OH				
H-F	384.17	0.962	0.100	3.57
F78	386.06	1.004	0.024	3.57
19.79% CH₃OH				
H-F	249.64	1.653	0.099	4.01
F78	249.99	1.699	0.002	4.01
37.54% CH₃OH				
H-F	169.92	3.921	0.094	4.56
F78	170.03	4.000	0.022	4.56
49.97% CH₃OH				
H-F	149.72	5.847	0.103	5.02
F78	150.16	6.013	0.054	5.02
72.55% CH₃OH				
H-F	103.84	18.015	0.049	6.18
F78	105.45	19.126	0.042	6.18
90.59% CH₃OH				
H-F	70.12	891.130	0.079	7.65
F78	70.29	900.887	0.076	7.65

Plusieurs valeurs de R autour de « q » donnaient la même valeur de $\sigma\%$, ainsi que des valeurs proches de Λ_0 et de K_A correspondantes, les intervalles de ces valeurs ne sont pas symétriques et changent d'un solvant à l'autre.

Les valeurs de $\sigma\%$ dans le tableau (C.1) indiquent que le modèle de F78 décrit mieux la conductance équivalente de l'acide salicylique dans la solution aqueuse et dans la région riche en eau, tandis qu'elle est comparable avec celle de H-F dans la région riche en méthanol.

Les conductances équivalentes limites étaient calculées à une incertitude maximale de $0.02 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, alors que celle de K_A était de $140 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

CI.1.2 Conductance équivalente molaire et degré de dissociation

La variation de la conductance équivalente molaire expérimentale de l'acide salicylique avec la composition du mélange eau-méthanol est représentée sur la figure (C.1). Ces courbes indiquent que Λ de l'acide diminue avec l'augmentation du pourcentage massique du méthanol. Ceci résulte de la réduction dans le pouvoir dissociant du solvant lié à sa constante diélectrique.

La fonction $\Lambda=f(c^{1/2})$ montre que la loi limite d'Onsager n'est pas valide dans le cas de HSal dans une solution aqueuse ainsi que dans le mélange eau-méthanol. La figure (C.1) montre que la variation conductance-concentration devient moins prononcée avec l'addition du méthanol. Nous pensons que ceci est lié au fait que cet acide est un électrolyte faible. Le phénomène de dissociation devient négligeable devant celui de l'association quand la constante diélectrique diminue.

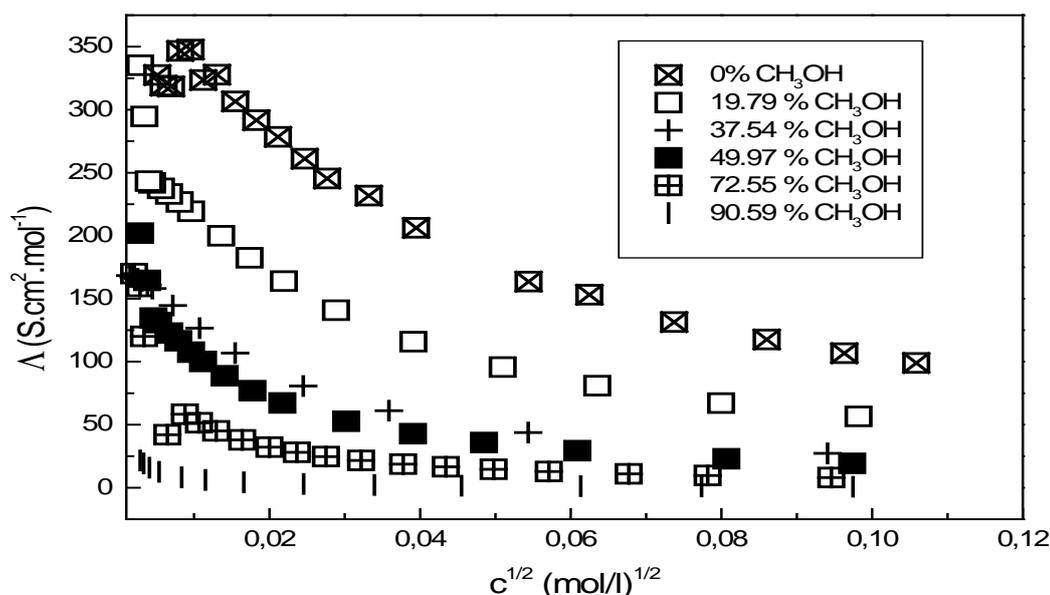


Figure C.1. Variation de la conductance équivalente molaire de HSal avec le pourcentage massique du méthanol à 25°C

Sur la figure (C.2), nous avons choisi de représenter la variation du degré de dissociation calculé par F78 avec la racine carrée de la concentration, à différentes compositions massiques du CH₃OH. Cette figure montre que pour chaque composition du méthanol, le nombre des ions libres augmente avec la dilution et son augmentation contribue à celle de la conductance équivalente molaire.

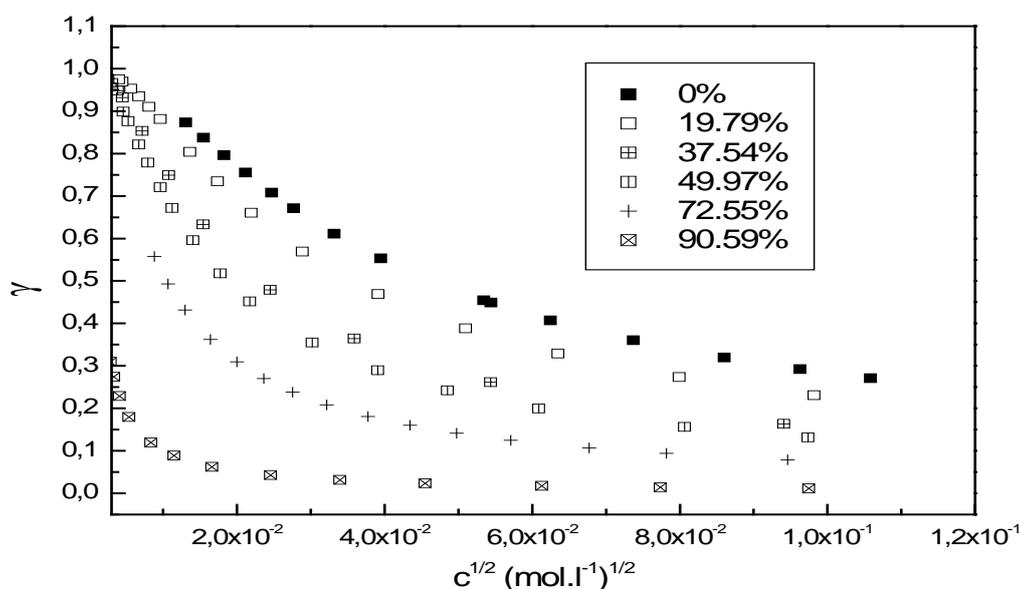


Figure C.2. $\gamma(F78)=f(c^{1/2})$ de HSal avec la composition massique du CH₃OH

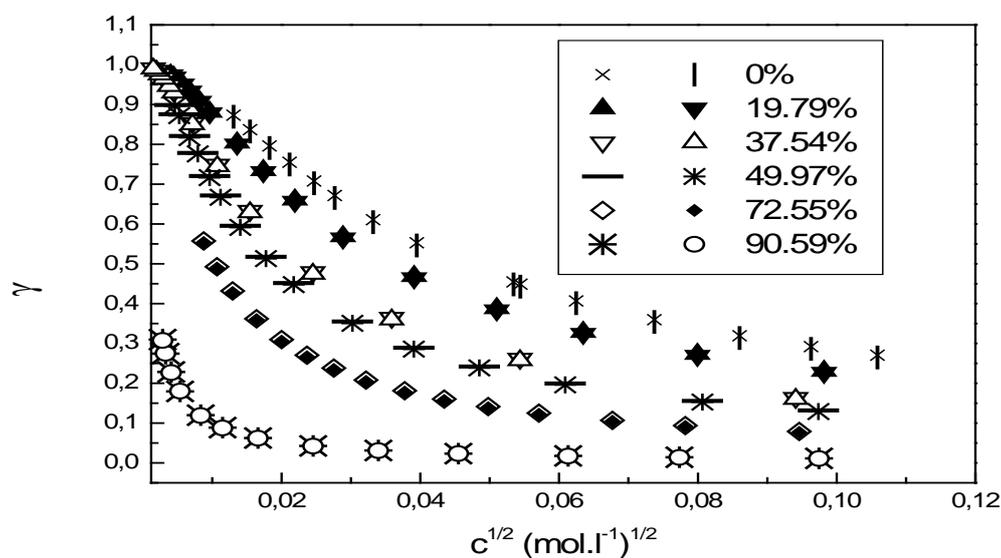


Figure C.3. $\gamma(F78)=f(c^{1/2})$ et $\gamma(\text{Arrhenius})=f(c^{1/2})$ de HSal avec la composition massique du CH₃OH

Sur la figure (C.3), nous comparons les valeurs de γ (F78) avec celles données par la loi d'Arrhenius. Ces courbes indiquent que la méthode F78 et la loi d'Arrhenius donnent les mêmes valeurs de degré de dissociation dans le cas de l'acide salicylique dans une solution aqueuse et dans un mélange eau-méthanol à 25°C.

CI.1.3 Conductance équivalente limite et constantes d'association

Le tableau (C.1) montre que les valeurs de Λ_0 déterminées par l'application des deux méthodes sont similaires. Λ_0 de l'acide salicylique dans l'eau, calculée par la méthode H-F est en bon accord avec les valeurs déterminées par Sadiq et Khan¹¹⁵ (384.2) et celles de Sadiq et al¹¹⁶ (384.23) en utilisant d'autres méthodes d'analyse.

La variation de Λ_0 avec le pourcentage massique du méthanol comparée à celle trouvée par la méthode de Lee-Wheaton¹¹⁶ est montrée sur la figure (C.4). Cette figure montre que la valeur de Λ_0 ne dépend pas de la méthode d'analyse appliquée.

La décroissance de Λ_0 avec l'addition du méthanol peut être interprétée en termes d'interactions de nature électrostatique : ion-ion et ion-solvant qui augmentent avec la diminution de la constante diélectrique du milieu.

Nos valeurs de la constante de dissociation thermodynamique de l'acide « Pk_a » dans une solution aqueuse sont en accord avec celles calculées en utilisant d'autres méthodes d'analyse^{116,117}.

Quant aux valeurs de K_A (tableau C.1), on remarque que la différence entre les valeurs de la constante d'association calculées par les deux méthodes augmente quand la constante diélectrique du solvant diminue en restant dans le même ordre de grandeur. Ceci nous indique que la différence entre les constantes d'association déterminées par les deux équations ne peut être un critère d'efficacité de la méthode d'analyse.

Nous avons présenté sur la figure (C.5) la dépendance de PK_a , calculée par la méthode de H-F, F78 et Lee-Wheaton¹¹⁶, avec l'inverse de la constante diélectrique des solvants. Ces courbes montrent que la décroissance de la constante diélectrique avec l'addition du méthanol augmente la constante d'association et que la fonction $PK_a = f(1/\epsilon_r)$ n'est pas linéaire. Cette non linéarité montre la défaillance du modèle primitif pour ce système, particulièrement dans la région riche en méthanol.

Dans la littérature, une variation similaire de PK_a avec la constante diélectrique a été observée en utilisant d'autres cosolvants tels que : l'acétone¹¹⁶, 1-Propanol¹¹⁸ et l'éthanol¹¹⁹.

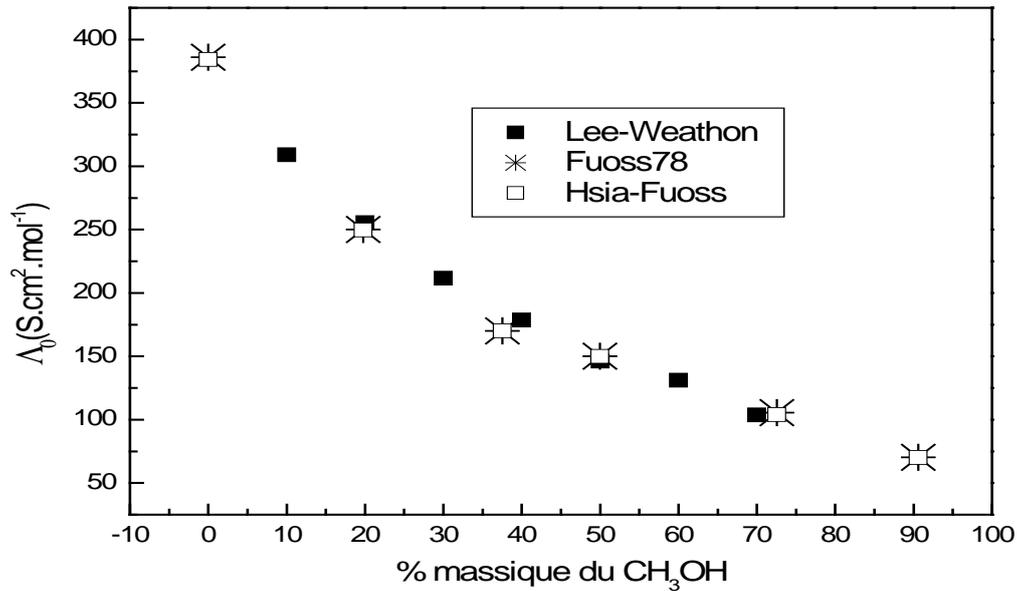
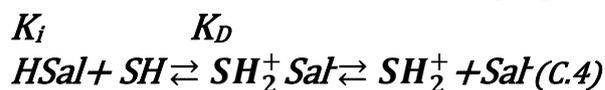
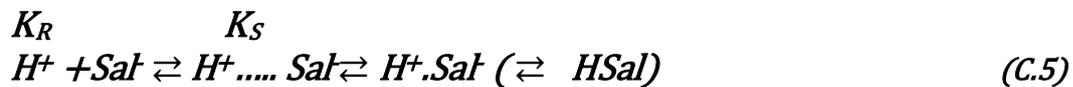


Figure C.4. Variation de la conductance équivalente limite de HSal avec la composition du méthanol

D'après Papadoupolis et Avarans¹¹⁸, dans le cas d'un acide faible comme « HSal » et un solvant « SH », le processus d'interaction complique le processus d'association et l'interprétation des valeurs élevées de K_A devient difficile quand la constante diélectrique du solvant diminue comme il est indiqué par l'équation (C.4):



K_I représente la constante d'ionisation, elle varie moins avec ϵ_r que la constante K_D . Selon la théorie de F78, l'équation (C.4) est représentée comme suit:



La constante d'association K_A déterminée par les mesures de la conductivité électrique est donnée par:

$$K_A = K_R(1 + K_S) \quad (C.6)$$

K_R : la constante qui décrit la formation et la séparation par diffusion des paires d'ions séparées par les molécules du solvant dans et en dehors de la cosphère de Gurney.

K_S : la constante qui décrit la formation et la séparation des paires d'ions en contact.

Nous avons présenté dans le tableau (C.2) les valeurs de K_R et de K_S déterminées par la méthode F78.

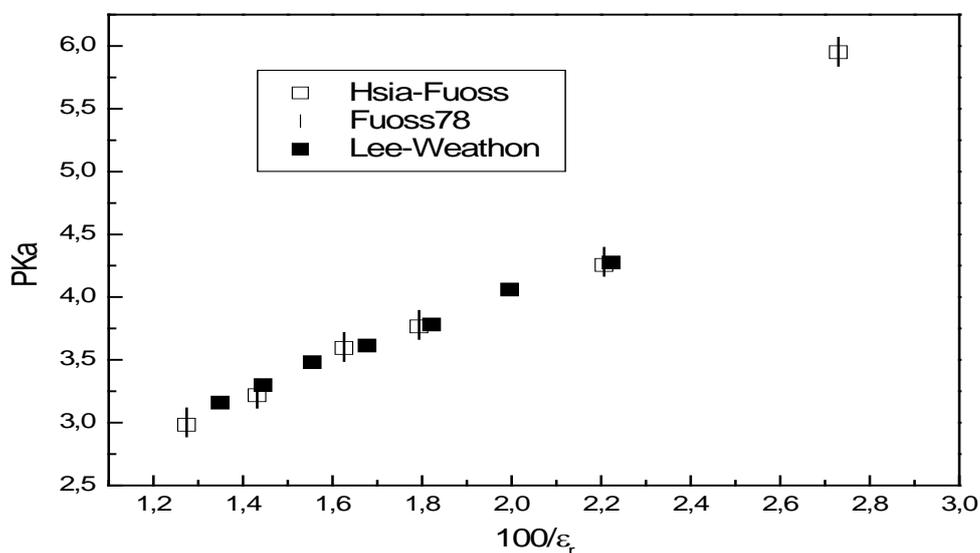


Figure C.5. Variation de Pk_a de HSal avec l'inverse de la constante diélectrique

Les valeurs de K_R et de K_S montrent que la configuration des ions séparés par les molécules de solvant est négligeable devant celle des paires d'ions en contact malgré la diminution de ϵ_r . Nous avons attribué ceci à la nature de cet acide et à la forte attraction électrostatique entre le carboxylate localisé et le proton solvaté.

Tableau C.2. Les valeurs des constantes K_R et de K_S de l'acide salicylique

% massique CH_3OH	$K_R(dm^3 \cdot mol^{-1})$	$K_S(dm^3 \cdot mol^{-1})$
0	0.85	1182.16
19.79	1.20	1411.22
37.54	1.76	2268.03
49.97	2.36	2541.00
72.55	4.95	3860.27
90.59	8.27	108942.01

CI.1.4 Conductance et coefficient de diffusion ionique limites

La séparation de la valeur « Λ_0 » en ses composantes ioniques est particulièrement intéressante pour obtenir des informations sur les interactions ion-solvant.

Quant aux valeurs des coefficients de diffusion limites du proton solvaté dans le mélange eau-méthanol à 25°C, nous les avons déterminées par interpolation de celles de Solntsev et al.¹²⁰.

Nous avons appliqué l'équation de Nernst-Einstein pour estimer les valeurs des conductances équivalentes ioniques limites :

$$D_+^0 = \frac{R^*T}{F^2} \lambda_+^0 \quad (C.7)$$

La conductance limite du salicylate a été calculée en appliquant la loi de Kohlrausch:

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (C.8)$$

Les valeurs de ces paramètres ioniques sont illustrées sur le tableau (C.3).

Tableau C.3. Conductances ioniques limites en ($S.cm^2.mol^{-1}$) et coefficients de diffusion limites en ($10^{-5} cm^2.s^{-1}$) du proton solvaté et du salicylate

% massique CH ₃ OH	λ_+^0	λ_-^0	D_+^0	D_-^0
0	349.92	36.14	9.34	0.96
19.79	226.94	23.05	6.06	0.61
37.54	151.24	18.79	4.04	0.50
49.97	132.43	17.73	3.54	0.47
72.55	87.28	18.17	2.33	0.48
90.59	48.46	21.83	1.29	0.58

L'influence de la composition du méthanol sur les conductances et les coefficients de diffusion limites des deux ions est présentée sur les figures (C.6) (C.7) (C.8) (C.9) et (C.10).

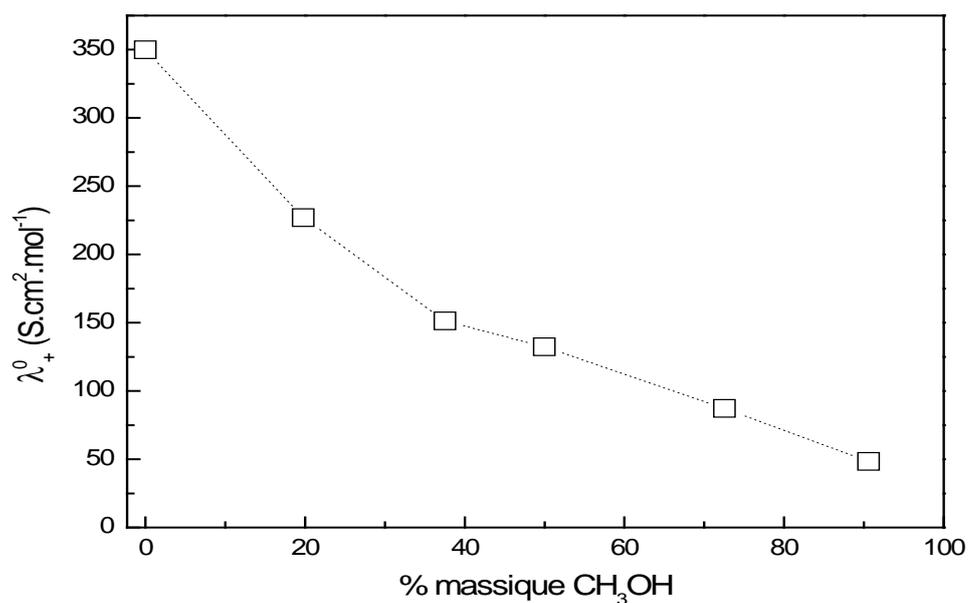


Figure C.6. Variation de la conductance ionique limite du proton solvaté avec la composition du méthanol

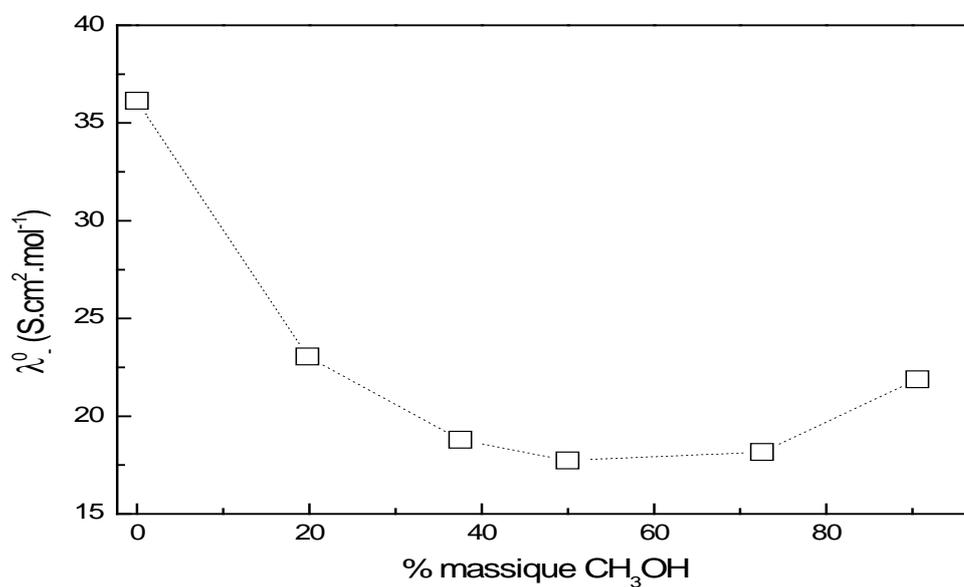


Figure C.7. Variation de la conductance ionique limite du salicylate avec la composition du méthanol

La variation des conductances équivalentes limites des deux ions avec la composition du méthanol (figures C.6 et C.7) montre que l'interaction proton - solvant et anion - solvant est différente.

La figure (C.6) montre que la conductance équivalente limite du proton solvaté diminue avec l'addition du cosolvant. Nous attribuons cette variation à une augmentation des interactions (H^+_s — solvant) et (H^+_s — salicylate) qui sont inversement proportionnelles à la constante diélectrique du solvant.

Quant à la variation de λ^0 du salicylate, nous remarquons d'après la figure (C.7), que dans la région riche en eau, l'addition du méthanol à la solution aqueuse augmente l'interaction de cet anion avec le solvant, comme elle favorise la formation des liaisons hydrogène internes formées entre les groupes carboxyliques et hydroxyles (figures C.8 et C.9). Alors que dans la région riche en méthanol, nous supposons qu'en présence d'un grand nombre de molécules du méthanol, la décroissance de la viscosité du milieu influe plus sur le mouvement de cet ion que la constante diélectrique.

Comme on note que le pourcentage correspondant au minimum de λ^0 est différent de celui qui correspond au maximum de la viscosité des solvants.

En extrapolant la courbe de la figure (C.7), nous estimons une valeur λ^0 du salicylate à $24.73 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ dans le méthanol.

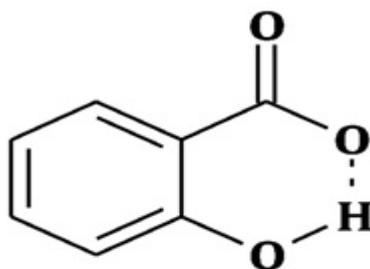


Figure C.8. Liaisons hydrogène intramoléculaires dans l'ion salicylate

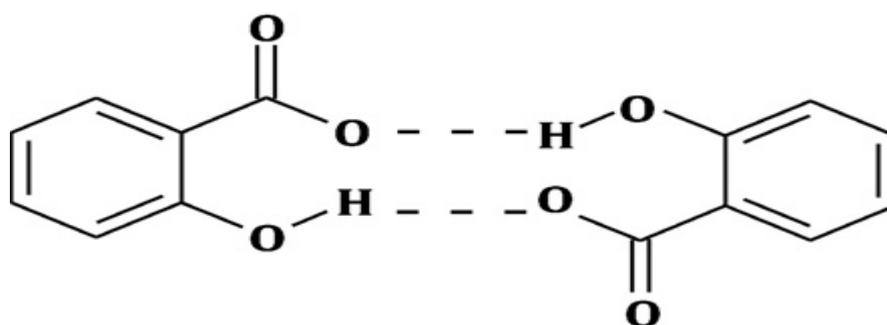


Figure C.9. Liaisons hydrogène intermoléculaires entre deux salicylates

La forte mobilité du proton fait que celui-ci a un coefficient de diffusion presque dix fois plus grand que celui du salicylate dans la région riche en eau (tableau C.3). Comme nous notons d'après les figures (C.10) (C.11) et (C.12) qu'une addition d'une petite quantité de méthanol à la solution aqueuse réduit fortement la diffusion des deux ions, ceci est dû à la formation des complexes entre les molécules d'eau et celles du méthanol¹²¹.

Après cette addition, la formation des liaisons hydrogène liée à la réduction de la constante diélectrique du milieu favorise la solvatation du proton.

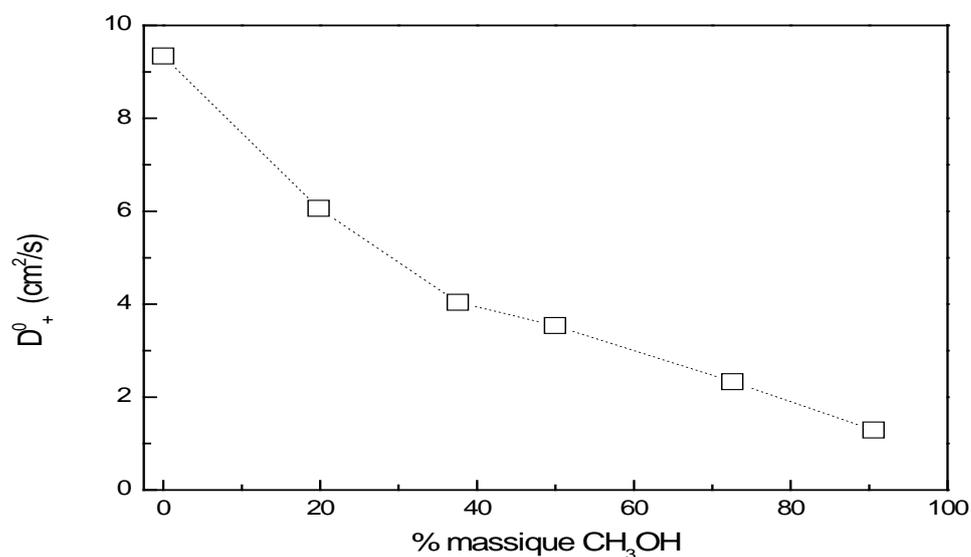


Figure C.10. Variation du coefficient de diffusion limite du proton solvaté avec la composition du méthanol

Alors que pour le salicylate (figure C.11), nous pensons que l'effet de la viscosité sur la diffusivité de cet anion est plus dominant dans la région riche en méthanol.

La différence entre les caractéristiques du proton solvaté et celles du salicylate, telles que la dimension et la mobilité, s'exhibe en comparant leurs coefficients de diffusion (figure C.12).

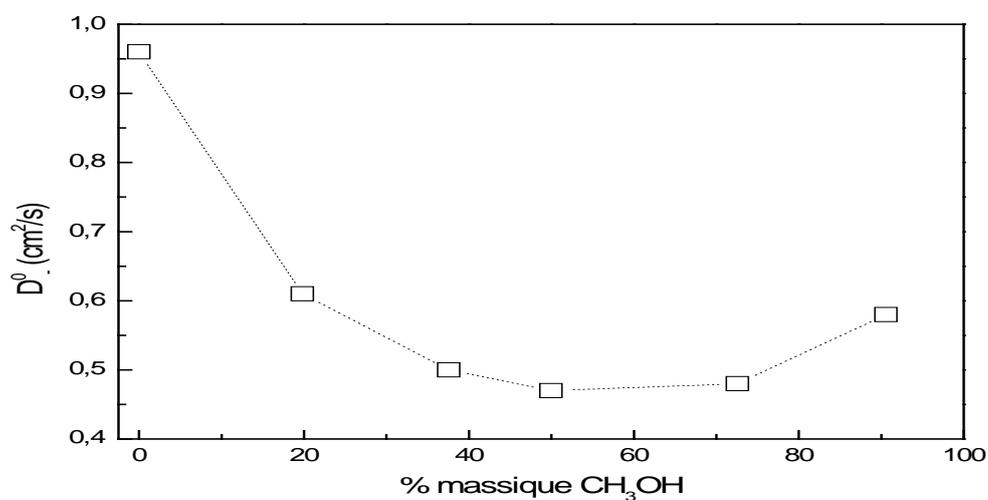


Figure C.11. Variation du coefficient de diffusion limite de Sal⁻ avec la composition du méthanol

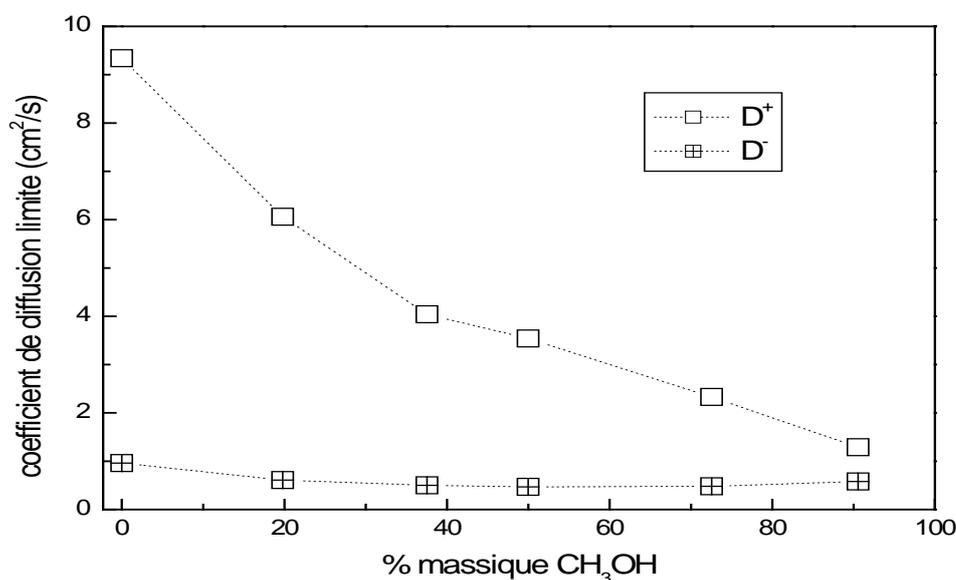


Figure C.12. Variation des deux coefficients de diffusion du proton et du salicylate solvatés avec la composition du méthanol

CI.1.5 Produits de Walden

Nous avons présenté sur la figure (C.13) la variation du produit de Walden (PW) avec la composition du méthanol. Cette courbe présente un maximum entre 12-20 mol% du cosolvant. Des résultats similaires ont été trouvés pour d'autres électrolytes dans ce même mélange de solvants^{122,123,124}.

La présence de ce maximum est due à la décroissance lente de Λ_0 comparée à la croissance rapide de la viscosité en ajoutant le méthanol à l'eau. Après ce maximum, ce produit diminue en indiquant un changement dans le rayon des espèces ioniques présentes dans la solution.

Le tableau (C.4) montre que les PW ioniques dépendent de la composition du solvant. Cette dépendance est plus accentuée dans le cas du proton solvaté. La hauteur du maximum correspondant au PW du proton solvaté est dix fois plus grande que celle de l'anion solvaté.

Les deux courbes des figures (C.14) et (C.15) montrent que les variations des PW ioniques avec la composition du méthanol sont similaires et que le pourcentage du cosolvant correspond au maximum est le même pour les trois produit de Walden (tableau C.4).

D'après la règle de Walden, la grande différence entre les deux produits ioniques est due à celle des dimensions des deux ions dans la solution.

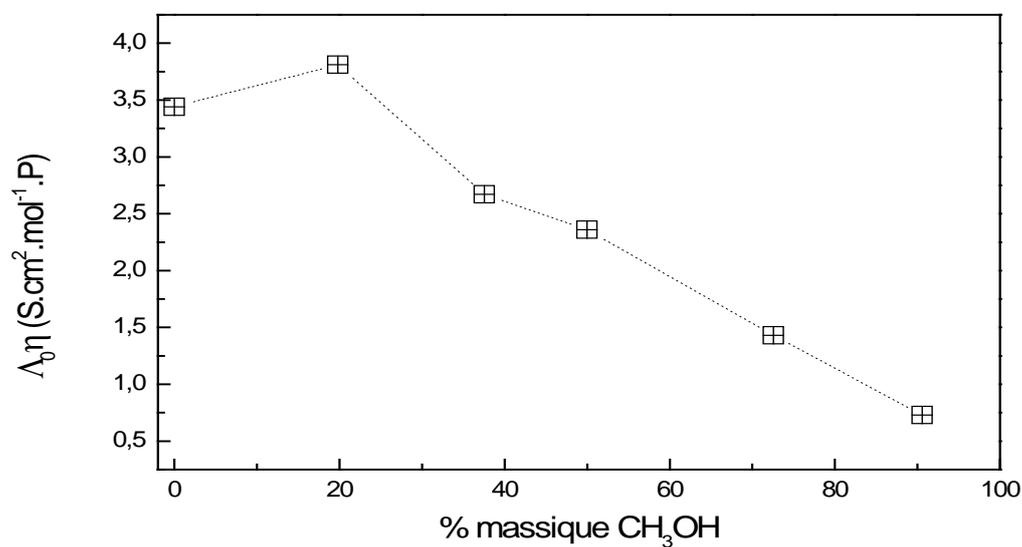


Figure C.13. Variation du produit de Walden du HSal avec la composition du méthanol

Tableau C.4. Produits de Walden de l'acide salicylique (S.cm².mol⁻¹.P)

% massique CH ₃ OH	Λ ₀ η	λ ₊ ⁰ η	λ ₋ ⁰ η
0	3.44	3,12	0,32
19.79	3.81	3,46	0,35
37.54	2.67	2,38	0,29
49.97	2.36	2,08	0,28
72.55	1.43	1,18	0,25
90.59	0.73	0,50	0,23

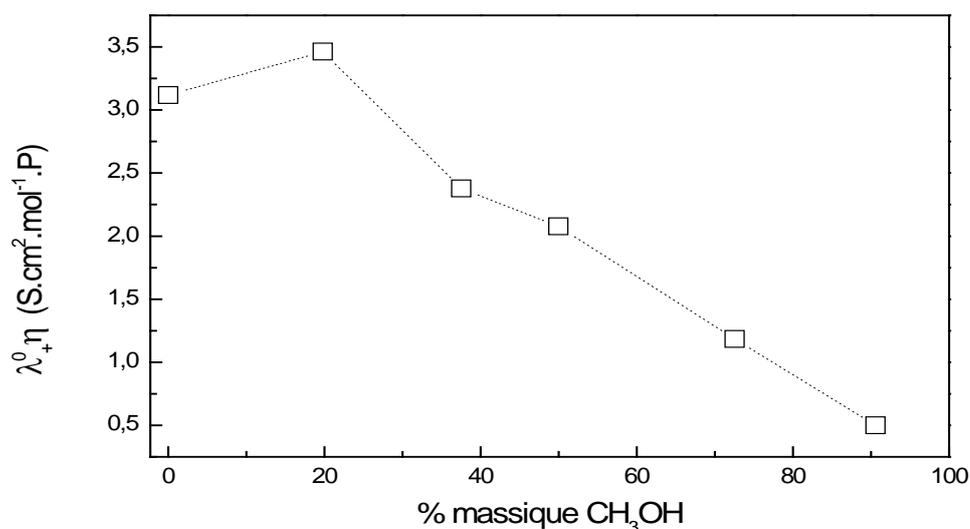


Figure C.14. Variation du produit de Walden du proton solvaté avec la composition du méthanol

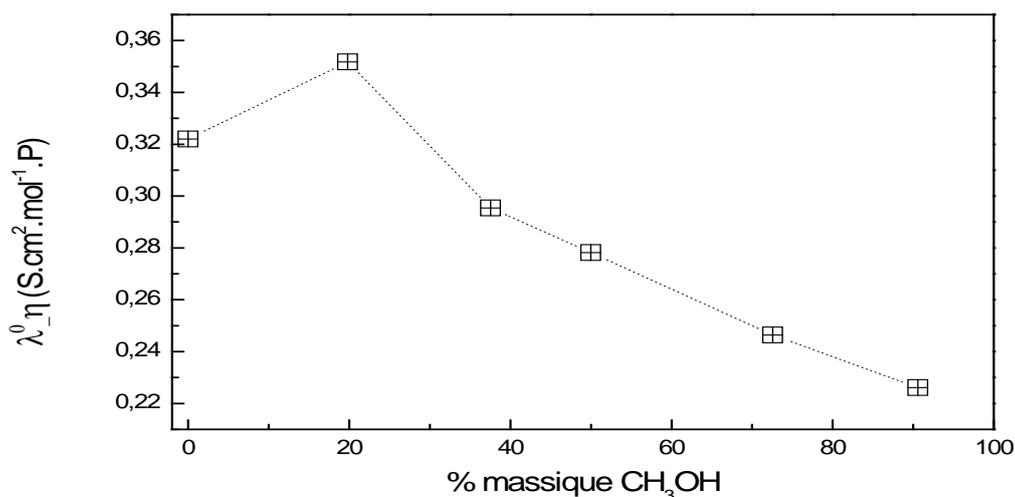


Figure C.15. Variation du produit de Walden du salicylate avec la composition du méthanol

CI.1.6 Rayons hydrodynamiques

Les théories des propriétés hydrodynamiques d'un ion, considéré sphérique dans une solution, incluent les forces de frottement dues à la viscosité et aux propriétés diélectriques du solvant pour établir une relation liant la conductance équivalente limite et le rayon de cet ion solvaté. Plusieurs équations ont été proposées pour estimer la valeur de la dimension d'un ion dans une solution.⁷¹ Dans notre travail, nous avons calculé le rayon du proton et du salicylate solvatés en appliquant l'équation de Stokes¹²⁵:

$$R^{\pm} = \frac{0.8194 \times 10^{-8}}{\lambda_{\pm}^0 \eta} \quad (C.9)$$

Tableau C.5. Rayons de Stokes et la distance de Bjerrum en Å

% massique CH ₃ OH	R (H _s ⁺)	R(Sal ⁻)	R(H _s ⁺)+R(Sal ⁻)	q
0	0.26	2.54	2.80	3.57
19.79	0.24	2.33	2.57	4.01
37.54	0.34	2.78	3.12	4.56
49.97	0.39	2.95	3.34	5.02
72.55	0.69	3.33	4.02	6.18
90.59	1.64	3.63	5.27	7.65

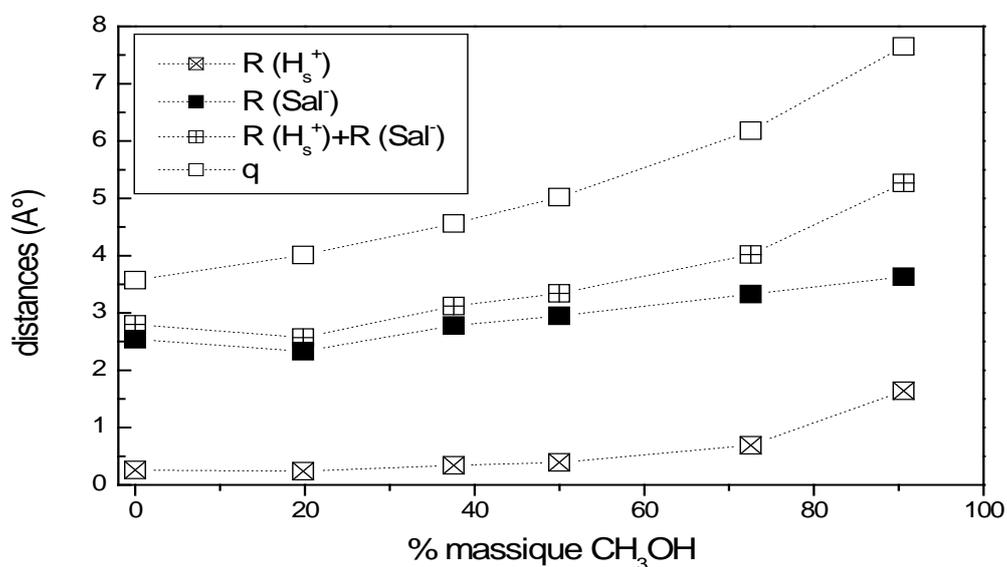


Figure C.16. Variation des distances avec la composition du méthanol

Nous avons présenté les valeurs des rayons ioniques ainsi que leurs sommes et la distance de Bjerrum sur le tableau (C.5). Les rayons hydrodynamiques du proton et du salicylate solvatés dans l'eau cités dans la littérature et déterminés en utilisant l'équation de Fuoss-Onsager et celle du LcCM sont de 0.26⁹⁰ et de 2.67 Å¹²⁶ respectivement.

La variation des rayons hydrodynamiques des deux ions et de la distance de Bjerrum avec la composition du méthanol est illustrée sur la figure (C.16). Nous remarquons qu'une petite addition du méthanol réduit la valeur des rayons hydrodynamiques des deux ions calculés dans la solution aqueuse. Après cette addition initiale, les deux rayons croissent avec la composition massique du cosolvant indiquant une croissance dans l'interaction ion-solvant. A toutes les compositions du méthanol, la valeur de la distance de Bjerrum était plus grande que celle de la somme des deux rayons hydrodynamiques.

CI.2. Salicylate de sodium :

CI.2.1 Calcul des paramètres conductimétriques

Nous avons analysé les données expérimentales de la conductance équivalente du salicylate de sodium par les deux méthodes : H-F et F78. Les résultats de cette analyse sont présentés sur le tableau (C.6).

TableauC.6. Paramètres conductimétriques du salicylate de sodium dans le mélange eau-méthanol à 25°C

Equation	$\Lambda_0/S.cm^2.mol^{-1}K_A/dm^3.mol^{-1}$	$\sigma\%$	R/A°	
% massique CH₃OH				
0% CH₃OH				
H-F	86.42	5.48	0.184	7.32
F78	86.06	0.59	0.061	5.30
19.79 % CH₃OH				
H-F	55.01	14.24	0.026	8.20
F78	54.99	13.99	0.012	6.62
37.54 % CH₃OH				
H-F	49.27	18.99	0.029	8.15
F78	49.27	21.25	0.011	6.88
49.97 % CH₃OH				
H-F	46.29	17.67	0.060	6.00
F78	46.29	24.15	0.052	8.85
72.55 % CH₃OH				
H-F	49.39	35.09	0.055	11.25
F78	49.36	27.10	0.010	9.32
90.59 % CH₃OH				
H-F	59.19	53.53	0.180	15.60
F78	59.02	16.24	0.041	10.92

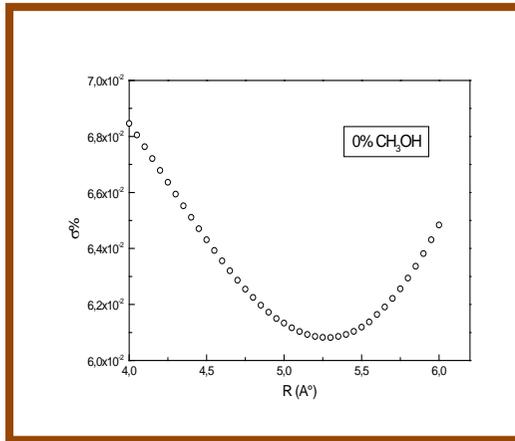
La déviation standard $\sigma\%$ représente la déviation standard minimale correspondante à chaque méthode. Que ce soit dans le cas de la solution aqueuse de NaSal ou dans le mélange eau-méthanol, $\sigma\%$ est plus faible dans le cas d'application de la méthode F78. Ce résultat indique que le modèle de F78 décrit mieux la conductance électrique du NaSal dans le cas de la solution aqueuse ainsi que dans la région riche en méthanol.

Les conductances équivalentes limites ont été calculées à une incertitude maximale de $0.05 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ alors que celle de K_A (F78) était de $2 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

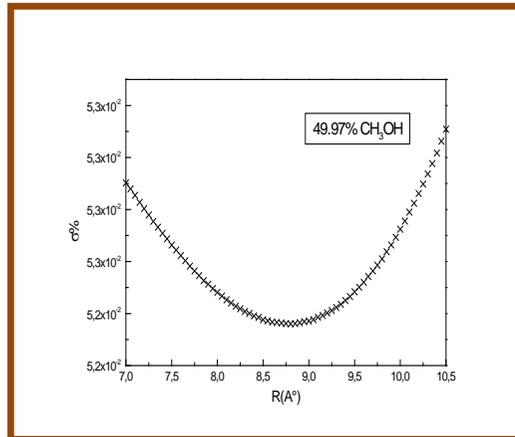
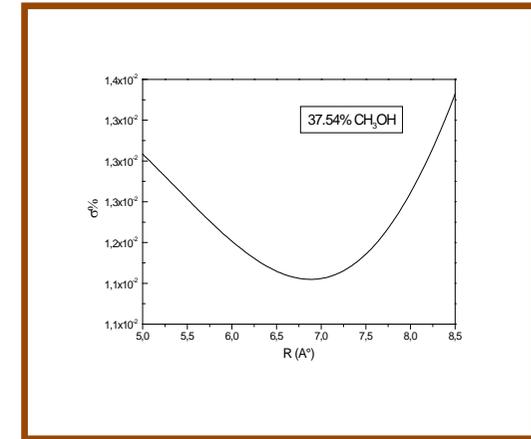
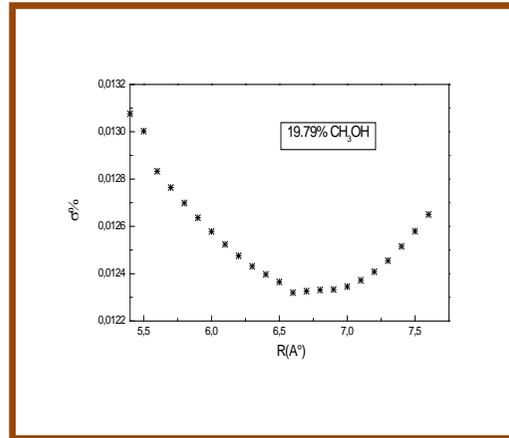
Les valeurs de R indiquées dans le tableau (C.6) sont celles qui correspondent au minimum de la déviation standard. D'après le tableau (C.6), nous pensons que R (H-F) se présente comme un paramètre qui donne le meilleur ajustement tout comme celui de F78 mais ce dernier est physiquement plus acceptable.

Dans ce qui suit, nous allons étudier les variations des paramètres conductimétriques déterminés par la méthode F78.

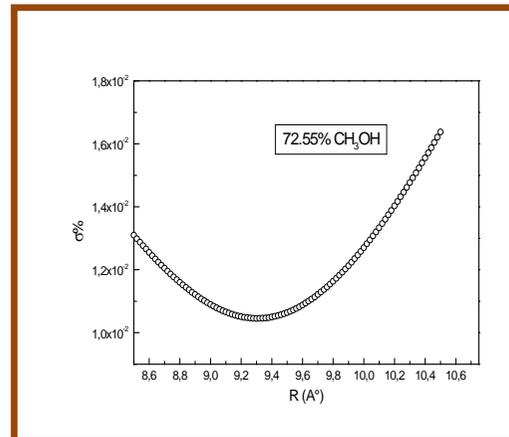
Sur la figure (C.17 : a→f), nous avons présenté la variation de la déviation standard $\sigma\%$ de F78 avec le diamètre de Gurney « R » dans les six solvants.



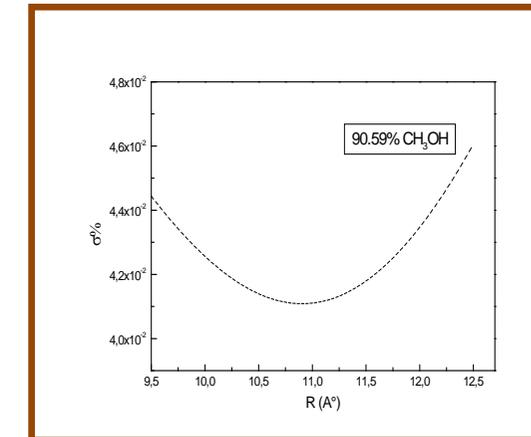
abc



d



e



f

Figure C.17(a→f). Variation de la déviation standard de F78 avec le paramètre « R » pour NaSal

Afin de comparer le paramètre de Gurney « R » déterminé par F78 et la distance de Bjerrum « q », nous avons présenté leurs variations avec l'inverse de la constante diélectrique des solvants sur la figure (C.18). Cette figure montre que ces deux grandeurs varient différemment avec l'inverse de la constante diélectrique et elle confirme que cette variable n'est pas le seul facteur influant sur « R ». La croissance de R(F78) avec l'inverse de la constante diélectrique des solvants est due à l'augmentation de l'association ionique générée par les forces électrostatiques. A toutes les compositions du méthanol, R(F78) est supérieur à « q ».

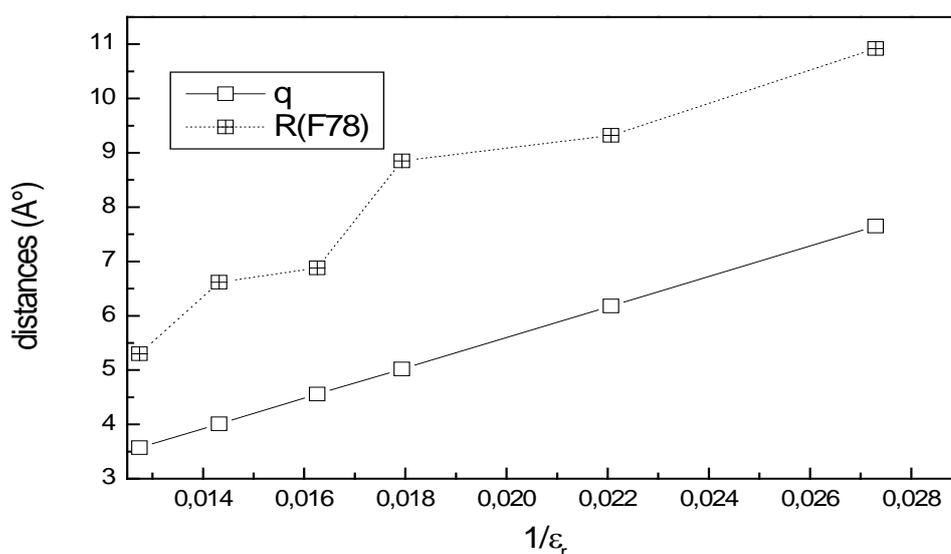


Figure C.18. Variations $R(F78)=f(1/\epsilon_r)$ et $q=f(1/\epsilon_r)$ pour NaSal

CI.2.2 Conductance équivalente molaire et degré de dissociation

La variation de la conductance équivalente du salicylate de sodium observée, en fonction de la racine carrée de la concentration et avec la composition du méthanol est représentée sur la figure (C.19). Nous constatons que pour chaque composition du méthanol, Λ décroît légèrement quand la concentration augmente, ce qui représente une caractéristique des électrolytes forts où cette variation est presque linéaire. Les mobilités des deux ions Na^+ et Sal^- sont maximales dans la solution aqueuse puis diminuent fortement en ajoutant le méthanol à l'eau jusqu'à une composition égale des deux solvants puis elles croissent dans la région riche en méthanol. Cette variation implique que l'interaction soluté-solvant dans la région riche en eau est différente dans celle riche en méthanol, tout comme ces courbes confirment que la conductance équivalente de ce système, pour une composition de CH_3OH supérieure à 50%, est inversement proportionnelle à la viscosité du solvant¹²⁷. La constante diélectrique est insuffisante pour décrire le phénomène de transport dans cet intervalle de composition.

Des variations similaires ont été trouvées dans le cas du chlorure de sodium dans le mélange eau-méthanol à 25°C¹²⁸.

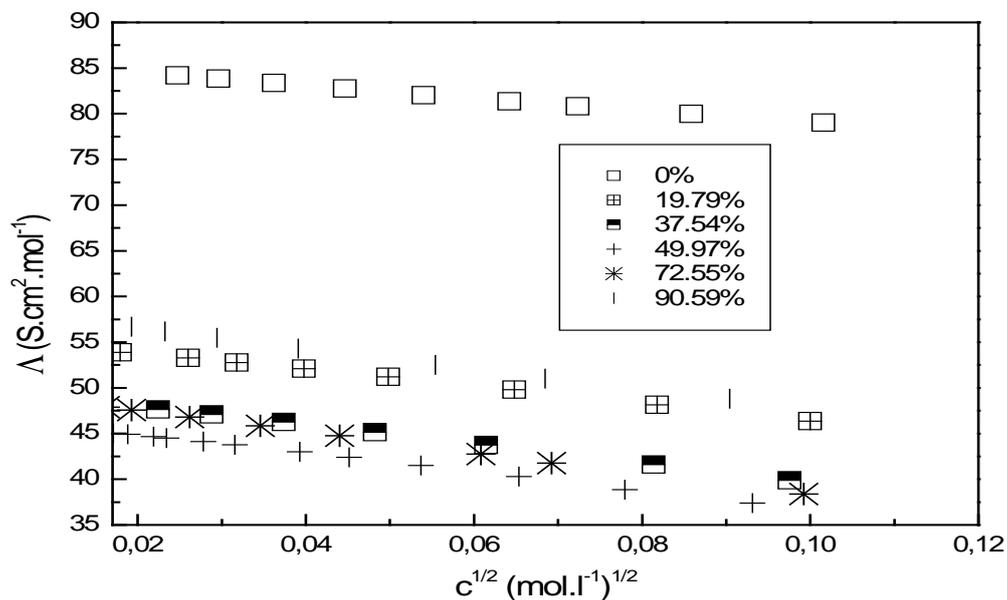


Figure C.19. Variation de la conductance équivalente molaire de NaSal avec le pourcentage massique du méthanol à 25°C

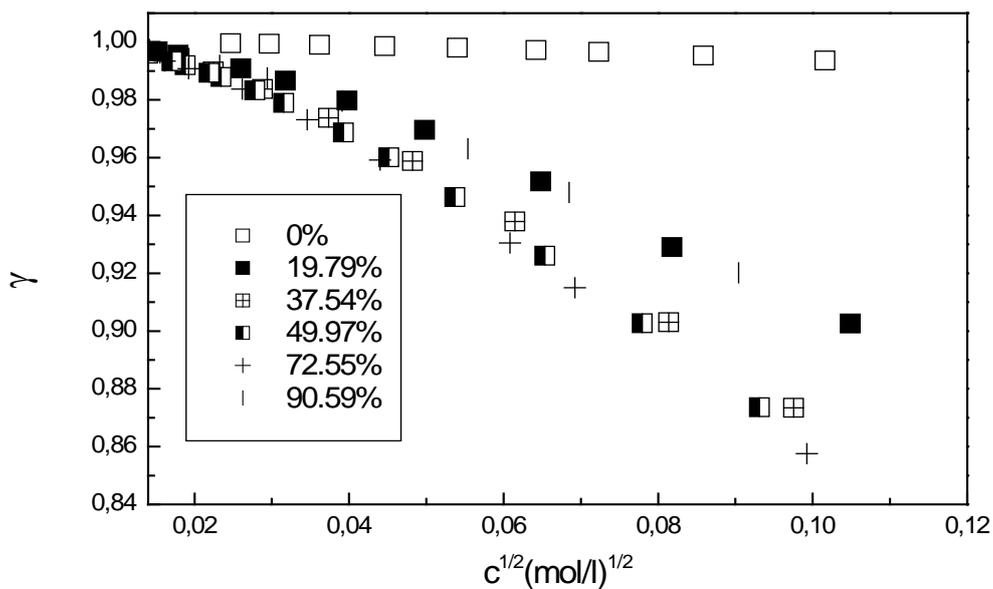


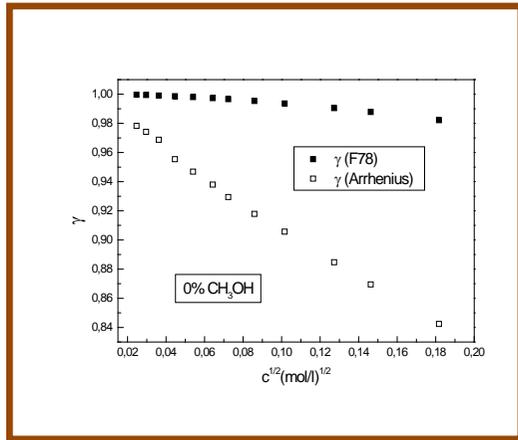
Figure C.20. Variation du degré de dissociation calculé par la méthode F78 avec la composition du méthanol pour NaSal

Sur la figure (C.20), nous avons présenté les degrés de dissociation déterminés par la méthode de F78, en fonction de la racine carrée de la concentration et avec la composition du méthanol à 25°C.

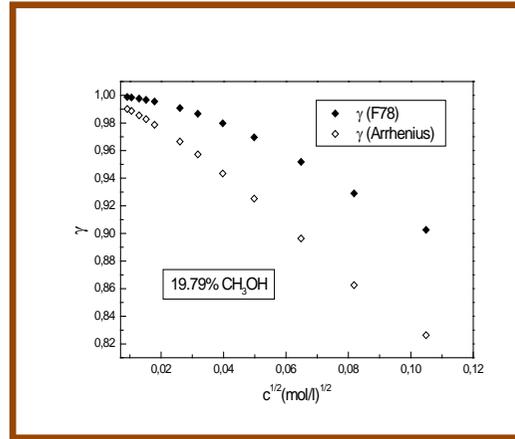
Cette figure montre que le nombre des ions libres augmente avec la dilution et ce à toutes les compositions du cosolvant. Ces courbes montrent que le salicylate de sodium est complètement dissocié dans la solution aqueuse où le degré de dissociation est très proche de l'unité, alors que l'association des ions augmente avec l'addition du méthanol ce qui réduit la valeur de $\gamma(F78)$. Comme nous remarquons que le degré de dissociation ne varie pas dans le même ordre que celui de la conductance équivalente avec la composition du cosolvant et que les déviations entre les degrés de dissociation se manifestent plus à concentrations élevées.

Nous déduisons de cette figure que la constante diélectrique des solvants n'est pas le seul paramètre qui décrit le pouvoir dissociant de ce système à des concentrations inférieures à 0.01 mol/l.

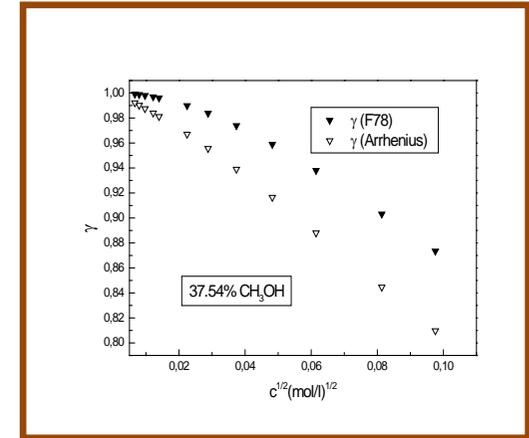
Afin de comparer ces degrés de dissociation avec ceux d'Arrhenius, nous les avons présentés sur la figure (C.21 : $a \rightarrow f$). A toutes les compositions du méthanol, nous remarquons que le degré de dissociation calculé par la loi d'Arrhenius est plus faible que celui calculé par F78 et les déviations entre $\gamma(F78)$ et $\gamma(\text{Arrhenius})$ se manifestent plus à des concentrations élevées et ce à toutes les compositions du solvant. Vu que le NaSal se présente comme un électrolyte fort dans nos solutions, et étant donné que Arrhenius ne prend pas en considération les différentes interactions présentes dans une solution, il est légitime de penser que $\gamma(F78)$ est plus fiable.



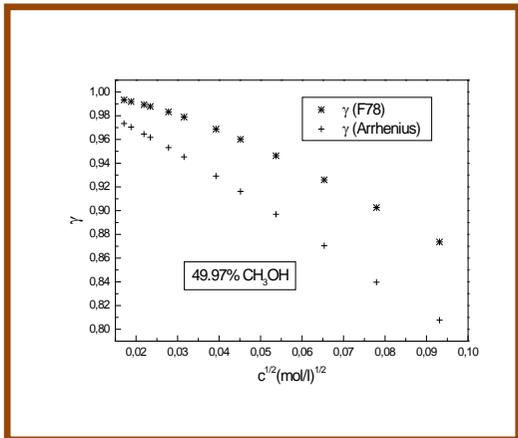
a



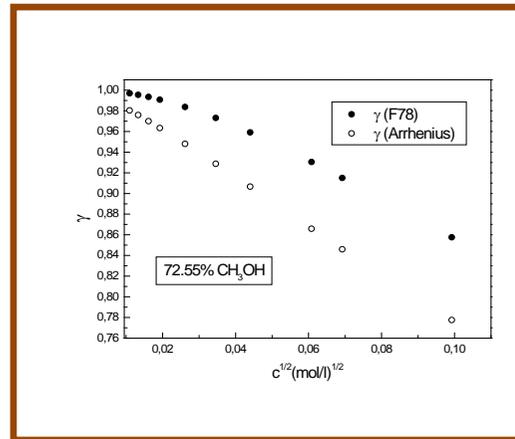
b



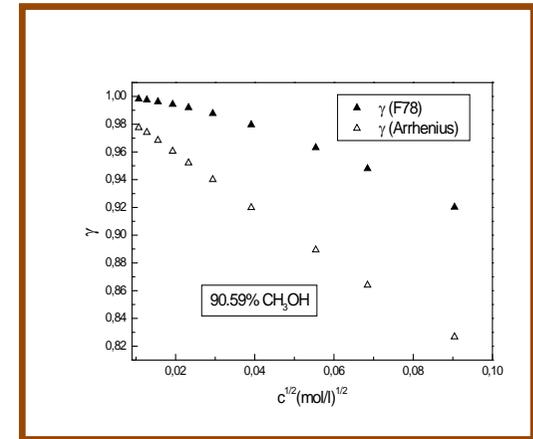
c



d



e



f

Figure C.21 (a→f). Variation du degré de dissociation $\gamma(F78)$ et $\gamma(Arrhenius)$ en fonction de $c^{1/2}$ pour NaSal

CI.2.3 Conductance équivalente limite et constantes d'associations

Le tableau (C.6) montre que la conductance équivalente limite de NaSal dans le mélange eau-méthanol déterminée par la méthode H-F est similaire à celle déterminée par F78. La valeur de Λ_0 dans une solution aqueuse, déterminée par Rogáč¹²⁶ qui a appliqué le modèle LcMC était de 84.61 ce qui confirme que cette grandeur est indépendante du modèle choisi.

La variation de Λ_0 (F78) avec le pourcentage massique du CH₃OH est présentée sur la figure (C.22). Cette figure indique que Λ_0 est maximale dans l'eau puis diminue brusquement avec l'addition d'une petite quantité de cosolvant. Elle décroît légèrement dans la région riche en eau. Des résultats similaires ont été trouvés par Dossoki en appliquant l'équation de Lee-Wheaton¹²⁹. Λ_0 (F78) admet un minimum à une composition presque égale des deux solvants ensuite elle augmente dans la région riche en méthanol. Nous attribuons la réduction de Λ_0 dans la première région à celle de la constante diélectrique macroscopique du solvant alors que pour l'augmentation de Λ_0 dans la deuxième région, nous l'attribuons à la réduction dans la solvation ionique liée à la valeur de la viscosité. Nous constatons que les propriétés diélectriques et hydrodynamiques macroscopiques d'un mélange de solvants sont insuffisantes pour interpréter la variation de Λ_0 de cet électrolyte avec la composition de CH₃OH.

Par extrapolation de cette courbe et en utilisant λ^0 de Na⁺ dans le méthanol¹⁰⁴, nous estimons λ^0 du salicylate dans ce solvant à une valeur de 23.12.

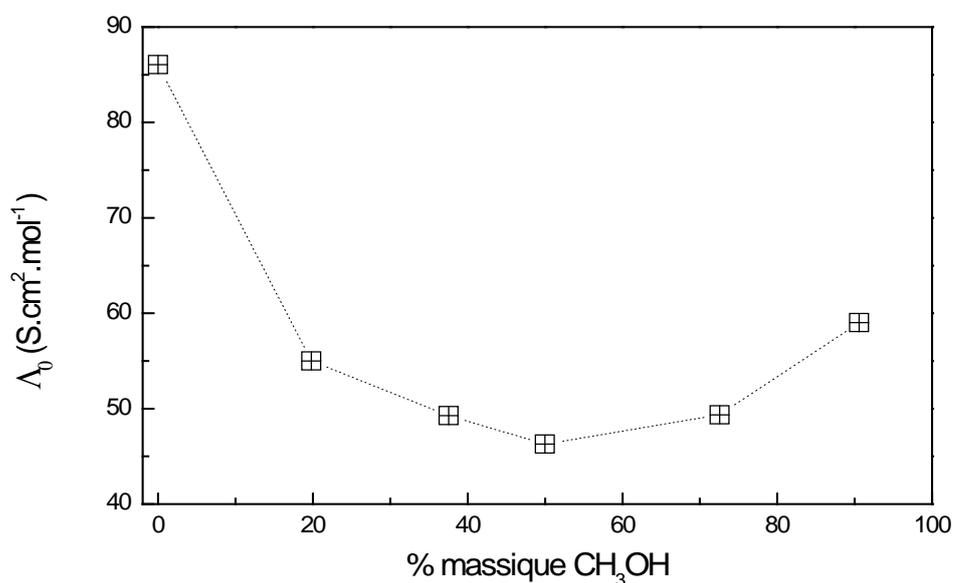


Figure C.22. Variation de la conductance équivalente limite de NaSal avec la composition massique du CH₃OH

Quant aux valeurs de la constante d'association de NaSal, nous remarquons que K_A déterminée par Hsia-Fuoss dans la solution aqueuse est dix fois plus élevée que celle de Fuoss⁷⁸. La valeur calculée par Rogac¹²⁶ est de $1.779 \text{ dm}^3/\text{mol}$, elle est proche de celle déterminée par F78.

Dans la solution aqueuse, K_A est inférieure à 10, ce qui montre que l'association est négligeable et que seuls les ions libres existent. Ceci a été aussi observé dans la variation $\gamma = f(c^{1/2})$ sur la figure (C.20).

L'influence de la permittivité relative des solvants sur la constante d'association calculée par la méthode F78 est illustrée sur la figure (C.23). Cette courbe montre que K_A augmente brusquement quand on ajoute le méthanol à l'eau puis croît légèrement jusqu'à 72.55% du méthanol et elle se réduit à 90.59%. La constante diélectrique du milieu diminue en ajoutant le méthanol. Cette diminution favorise l'attraction électrostatique entre le cation Na^+ et l'anion carboxylate localisé, ce qui se traduit par une augmentation de K_A avec le pourcentage massique du cosolvant, à l'exception de sa valeur à 90.59%. Le pouvoir associant des solvants décrit par la constante diélectrique macroscopique ne peut expliquer la faible valeur de K_A à ce pourcentage.

La variation $\log(K_A) = f(1/\epsilon_r)$ n'est pas linéaire ce qui indique que les interactions coulombiennes seules ne peuvent expliquer l'association de NaSal dans le mélange eau-méthanol et donc qu'il existe d'autres formes d'interactions à courte portée qui interviennent lors de l'association.

D'après ces valeurs de K_A , NaSal peut être considéré comme un électrolyte fort dans eau-méthanol à 25°C.

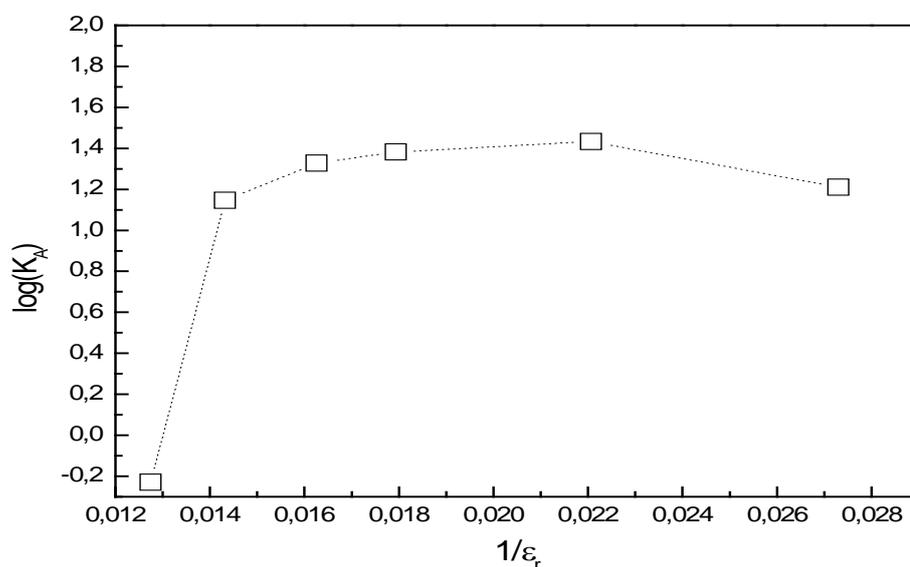


Figure C.23. Dépendance de K_A (F78) avec l'inverse de la permittivité relative des solvants à 25°C pour NaSal

Selon le modèle de F78, deux configurations des ions de signe opposé peuvent être déterminées en calculant les deux constantes K_R et K_S données par l'équation (C.6). Les valeurs de ces constantes sont présentées sur le tableau (C.7).

Tableau C.7. Les deux constantes K_R et K_S de NaSal dans eau-méthanol à 25°C

% massique CH ₃ OH	K_R (dm ³ /mol)	K_S (dm ³ /mol)
0	0.59	0
19.79	3.79	2.69
37.54	4.87	3.36
49.97	6.77	2.57
72.55	9.25	1.93
90.59	16.16	0.05

A toutes les compositions des solvants, K_R est supérieure à K_S . Ceci indique que la configuration des ions séparés par des molécules de solvants est dominante. Nous attribuons ceci à la faible association de cet électrolyte dans ce mélange. Nous remarquons aussi que K_R augmente quand la constante diélectrique diminue, alors que la variation de K_S est liée à celle de la viscosité.

CI.2.4 Conductance et coefficient de diffusion ioniques limites

Afin d'analyser nos données avec plus de détails, nous avons calculé, par interpolation, les valeurs de la conductance ionique limite de Na⁺ dans le mélange eau-méthanol à 25°C en se basant sur le travail de Xuebao¹²⁸ et de Tisser et Douhert¹³⁰. Nous avons déterminé les valeurs de λ^0 du salicylate par application de la loi de Kohlrausch. Les valeurs de ces deux grandeurs pour les deux ions sont présentées sur le tableau (C.8).

Sur la figure (C.24), nous avons présenté les variations de λ_+^0 et de λ_-^0 avec la composition massique du CH₃OH. Nous remarquons que ces deux valeurs diminuent dans la région riche en eau, nous attribuons ceci à la diminution du pouvoir dissociant lié à la constante diélectrique des solvants dans cette région. L'association entre les molécules H₂O et celles de CH₃OH formées par les liaisons hydrogènes augmente la viscosité dans cette région qui, à son tour, réduit les mobilités ioniques ainsi que Λ_0 .

Les valeurs de λ_+^0 augmentent dans la région riche en méthanol où la viscosité du milieu est plus faible. Nous remarquons que le pourcentage correspondant au minimum de Λ_0 et de λ_+^0 est différent de celui où la viscosité des solvants représente un maximum.

Tableau C.8. Conductances ioniques en ($S.cm^2.mol^{-1}$) et coefficients de diffusion limites en ($10^{-5}cm^2.s^{-1}$) de Na^+ et de Sal^-

%massique CH_3OH	λ_+^0	λ_-^0	D_+^0	D_-^0
0	50.17	35.89	1.33	0.95
19.79	35.30	19.69	0.94	0.52
37.54	30.42	18.84	0.81	0.50
49.97	28.18	18.11	0.75	0.48
72.55	31.29	18.07	0.83	0.48
90.59	36.38	22.64	0.97	0.60

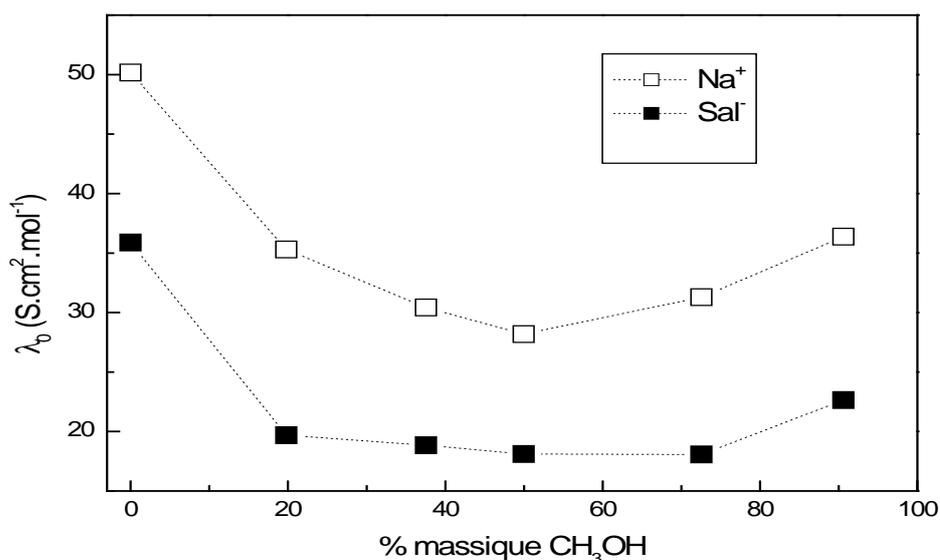


Figure C.24. Variation de la conductance équivalente limite ionique avec la composition du méthanol

Les valeurs de λ^0 du salicylate deviennent presque constantes après avoir ajouté la première quantité du méthanol à la solution aqueuse (tableau C.8). Nous avons attribué cette constance à la formation des liaisons hydrogènes intramoléculaires dans l'ionsalicylate et à celles intermoléculaires avec les molécules CH_3OH et H_2O où ces liaisons créent un environnement stable autour de cet anion.

Quant à la légère augmentation de λ_{∞}^0 à 90.59% de CH_3OH , nous l'attribuons à la décroissance dans l'interaction solvant-solvant décrite par la valeur de la viscosité et au fait que la liaison hydrogène dans le méthanol est plus faible que celle dans l'eau¹³¹ à ce pourcentage.

En comparant entre ces deux grandeurs, nous remarquons que la solvation se manifeste plus dans le cas de Na^+ . Nous attribuons ceci à la différence entre la dimension, la densité de charge de ces deux ions et aux caractéristiques de Sal^- .

Les coefficients de diffusion à dilution infinie des deux ions Na^+ et Sal^- ont été calculés par application de la loi de Nernst-Einstein. L'influence de la composition du cosolvant sur ces grandeurs est présentée sur la figure (C.25).

Cette figure montre que l'addition du méthanol réduit la valeur de D_{∞}^0 à une valeur proche de la moitié de celle dans la solution aqueuse puis elle reste presque constante indiquant qu'une autre addition du CH_3OH n'affecte pas beaucoup l'environnement chimique de l'ion salicylate. Nous suggérons que l'augmentation de sa valeur à 90.59% est attribuée à la faible valeur de la viscosité du milieu à ce pourcentage.

Quant aux valeurs de D^0 de Na^+ , nous remarquons qu'elles diminuent dans la région riche en eau, ce qui est dû à une augmentation de l'interaction ion-solvant et solvant-solvant, alors que cette valeur augmente dans la région riche en méthanol où nous pensons que l'effet structural du solvant sur cet ion est beaucoup plus dépendant de la viscosité dans cet intervalle de composition.

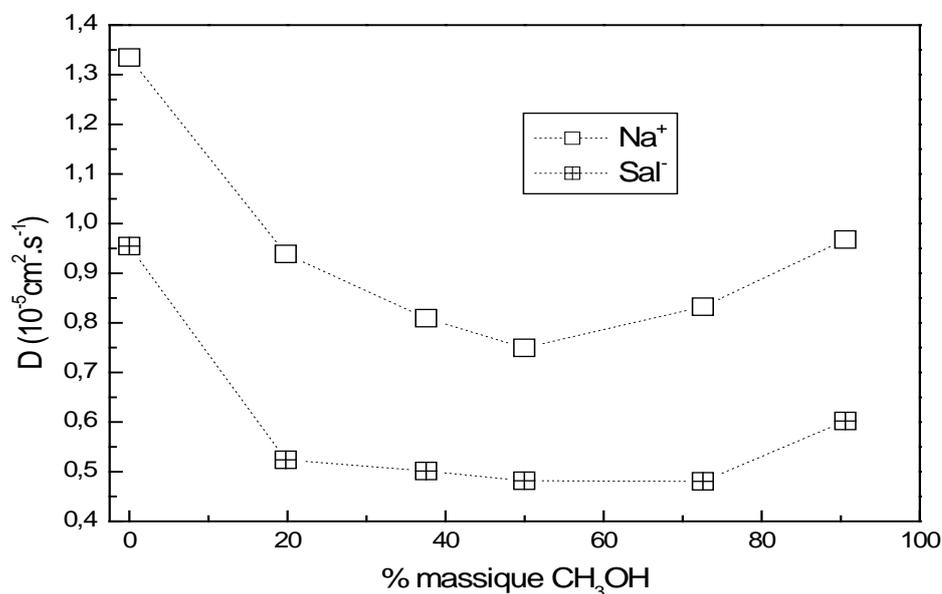


Figure C.25. Variation des coefficients de diffusion limites avec la composition du méthanol

CI.2.5. Produits de Walden

La variation du produit de Walden avec la composition du mélange (eau-méthanol) est représentée sur la figure (C.26). Cette courbe admet un maximum entre 12-20 mol % méthanol. La présence de ce maximum est due à la décroissance lente de Λ_0 de la solution contrairement à la croissance rapide de la viscosité après avoir ajouté la première quantité du méthanol. Après ce maximum, ce produit diminue en indiquant un changement dans le rayon des espèces ioniques présentes dans la solution. Les valeurs du produit de Walden ainsi que celles du PW ionique sont présentées sur le tableau (C.9).

Tableau C.9. Produits de Walden ($S.cm^2.mol^{-1}.P$) pour NaSal

% massique CH ₃ OH	$\Lambda_0\eta$	$\lambda_+^0\eta$	$\lambda_-^0\eta$
0	0,77	0.45	0.32
19.79	0,84	0.54	0.30
37.54	0,77	0.48	0.29
49.97	0,73	0.44	0.28
72.55	0,67	0.42	0.24
90.59	0,61	0.38	0.23

La figure (C.26) montre que la variation du PW de Na⁺ est similaire à celle de NaSal et que même l'apparition de leurs maximums correspondent à la même composition du cosolvant. Le PW du salicylate n'exhibe aucun maximum et il présente une certaine constance comparé à celui du cation. Ceci est probablement dû à la différence dans la solvation qui résulte des interactions (Na⁺ – solvant) et (Sal⁻ – solvant) et aux différentes liaisons hydrogène formées dans le cas de Sal⁻. Pour cela, nous supposons qu'il existe une corrélation entre le produit de Walden et la constante diélectrique du milieu et nous suggérons qu'une correction de nature électrostatique devrait être ajoutée à la loi de Stokes¹³².

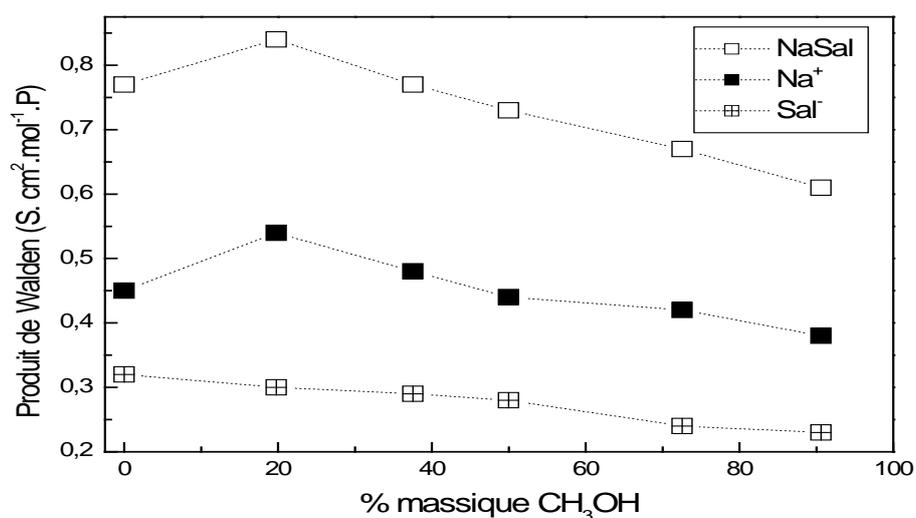


Figure C.26. Variation des produits de Walden avec la composition du méthanol

CI.2.6 Rayons hydrodynamiques

Nous avons appliqué l'équation de Stokes pour estimer les valeurs des rayons hydrodynamiques des ions Na⁺ et Sal⁻ à différentes compositions du mélange eau-méthanol. Les résultats sont présentés sur le tableau (C.10).

Tableau C.10. Rayons hydrodynamiques, distance de Bjerrum et le paramètre « R(F78) » en Å pour NaSal

% massique C H ₃ OH	R ⁺	R ⁻	R ⁺ + R ⁻	q	R(F78)
0	1.83	2.56	4,39	3.57	5.30
19.79	1.52	2.73	4,25	4.01	6.62
37.54	1.71	2.76	4,47	4.56	6.88
49.97	1.85	2.88	4,73	5.02	8.85
72.55	1.93	3.34	5,27	6.18	9.32
90.59	2.18	3.50	5,68	7.65	10.92

Le rayon de salicylate dans la solution aqueuse trouvé par Rogac¹²⁶, en utilisant le modèle LcCM, est de 2.67 Å et celui de Na⁺ est de 1.83 Å.

D'après le tableau (C.10), nous remarquons que le rayon de Na^+ dans tous les mélanges est supérieur à son rayon cristallographique (0.96 \AA), ce qui indique que le mouvement de ce cation est corrélé avec une couche de solvation. L'addition d'une petite quantité de méthanol à l'eau déforme sa structure et réduit l'épaisseur de la couche de solvant entourant ce cation qui est de nature hydrophilique. Le même résultat a été trouvé par Rogáč¹²⁶, Kuba et Hawlicka⁷¹ et Hawlicka¹³³.

A partir de 19.79% du méthanol, une augmentation presque linéaire de R^+ avec la composition du cosolvant est observée. Nous attribuons cette augmentation et celle du rayon de Sal^- (figure C.27) à l'interaction ion-solvant qui dépend de la constante diélectrique des solvants.

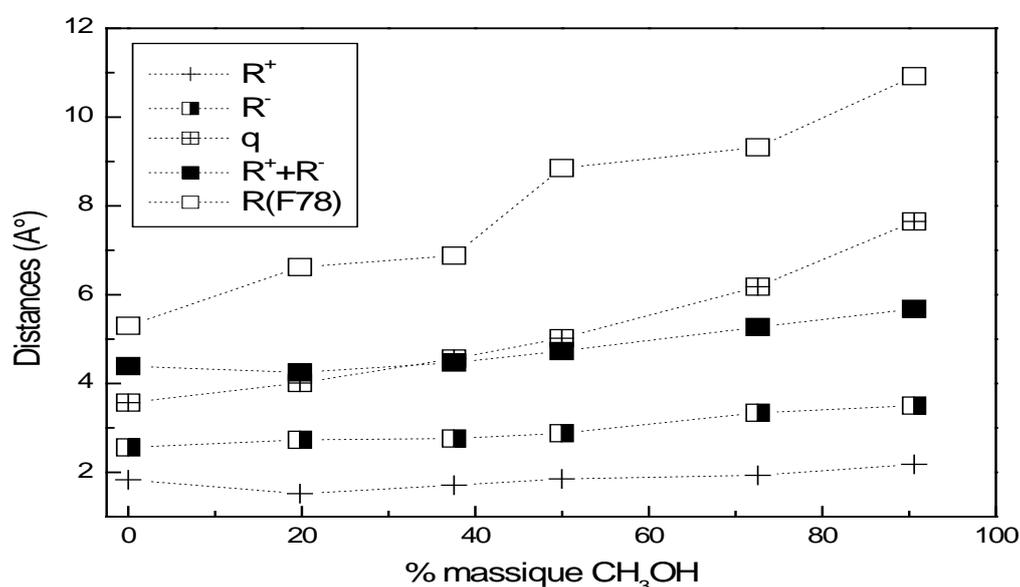


Figure C.27. Comparaison entre la variation des distances avec la composition du CH_3OH

La comparaison entre la somme des deux rayons hydrodynamiques et la distance de Bjerrum ainsi que la distance de Gurney « R » est aussi représentée sur la figure (C.27). Après l'addition du méthanol, « q » est proche de la somme des deux rayons de Stokes dans la région riche en eau ce qui implique que les distances entre les ions de signe opposé déterminées par la théorie électrostatique et celle hydrodynamique sont presque égales. Alors que dans la région riche en méthanol caractérisée par une faible valeur de la constante diélectrique et de la viscosité, les deux théories donnent des distances différentes. Nous pensons que la valeur de ces rayons reste approximative vu qu'elles ont été calculées en considérant ces ions comme des sphères rigides dans un milieu continu.

Quant à la distance $R(\text{F78})$, elle augmente avec l'association électrostatique décrite par la valeur de la constante diélectrique macroscopique des solvants. A toutes les compositions du méthanol, elle est supérieure à la distance de Bjerrum et à la somme des deux rayons hydrodynamiques. La figure (C.27) indique aussi qu'aucune interprétation rigoureuse ne peut se faire concernant la variation de $R(\text{F78})$ avec le pourcentage massique du cosolvant.

CI.3. Salicylate de lithium :

CI.3.1 Calcul des paramètres conductimétriques

Nous avons analysé les données expérimentales de la conductance équivalente du salicylate de lithium par les deux méthodes H-F et F78. Les résultats de cette analyse sont présentés sur le tableau (C.11).

Tableau C.11. Paramètres conductimétriques de LiSal dans le mélange eau-méthanol à 25°C

Equation	$\Lambda_0/S.cm^2.mol^{-1}K_A/dm^3.mol^{-1}$	$\sigma\%$	R/A°
% massique CH₃OH			
0% CH₃OH			
H-F	75.1514.77	0.04612.50	
F78	75.014.060.0066.19		
19.79 % CH₃OH			
H-F	45.0212.960.0715.49		
F78	45.0116.770.0667.29		
37.54 % CH₃OH			
H-F	39.0120.570.0286.99		
F78	39.0024.610.0128.16		
49.97 % CH₃OH			
H-F	37.0125.010.0327.29		
F78	37.0130.080.012	9.31	
72.55 % CH₃OH			
H-F	42.0339.860.07310.49		
F78	42.0234.280.0159.95		
90.59 % CH₃OH			
H-F	50.29	62.350.19015.75	
F78	50.2119.820.01212.75		

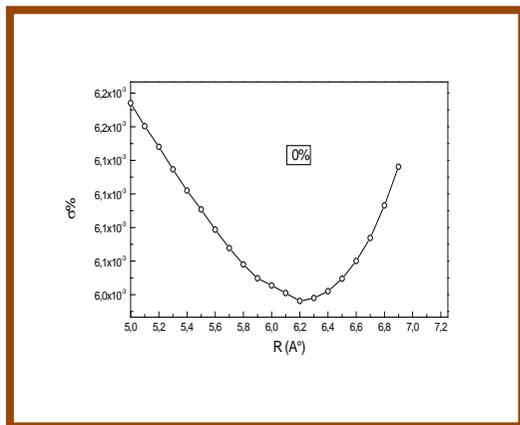
Pour LiSal dans la solution aqueuse et dans le mélange eau-méthanol, $\sigma\%$ était plus faible lors de l'application de la méthode F78. Ceci indique que le modèle de F78 décrit mieux la conductance électrique de ce sel, particulièrement dans le cas de la solution aqueuse et dans la région riche en méthanol.

Les conductances équivalentes limites ont été calculées à une incertitude maximale de $0.05 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ alors que celle de K_A (F78) était de $2 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

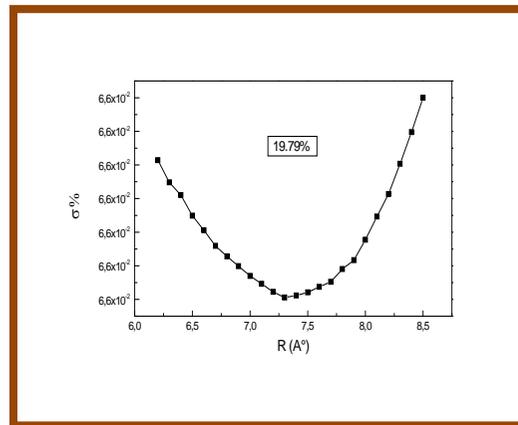
Dans ce qui suit, nous allons étudier les variations des paramètres conductimétriques déterminés par la méthode F78.

Sur la figure (C.28 : $a \rightarrow f$), nous avons présenté la variation de la déviation standard $\sigma\%$ avec le diamètre de Gurney « R » dans les six solvants.

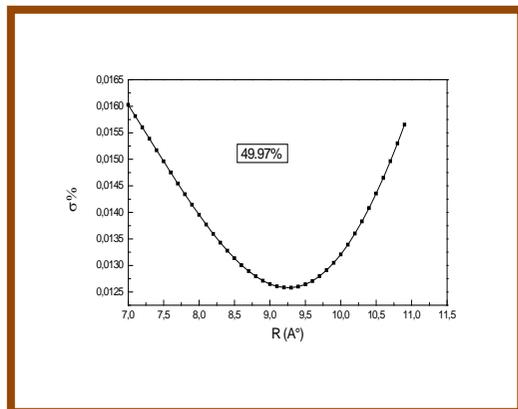
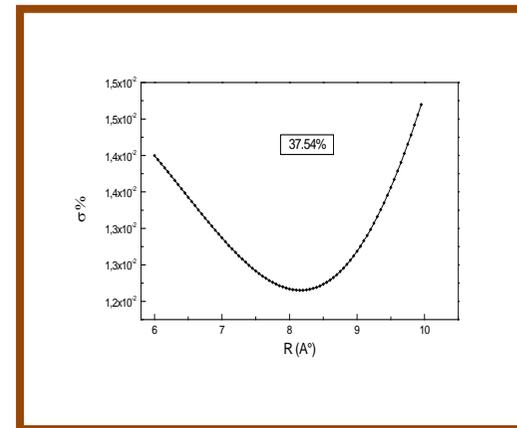
D'après le tableau (C.11), nous pensons que R (H-F) se présente comme un paramètre qui donne le meilleur ajustement tout comme celui de F78 mais ce dernier est physiquement plus acceptable. La figure (C.29) montre que R(F78) augmente quand la constante diélectrique des solvants diminue et il est supérieur à la distance de Bjerrum « q » à toutes les compositions de CH_3OH . L'augmentation de R(F78) avec le pourcentage massique du méthanol est due à l'augmentation de l'association ionique avec l'addition du cosolvant



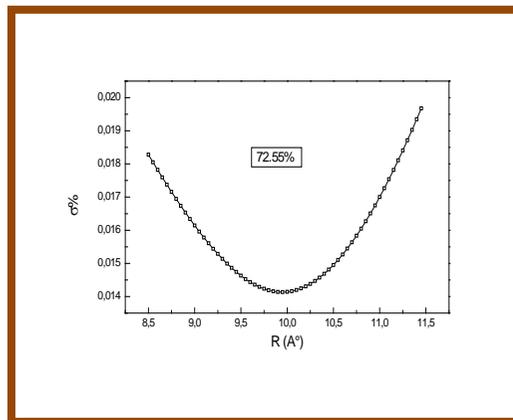
a b



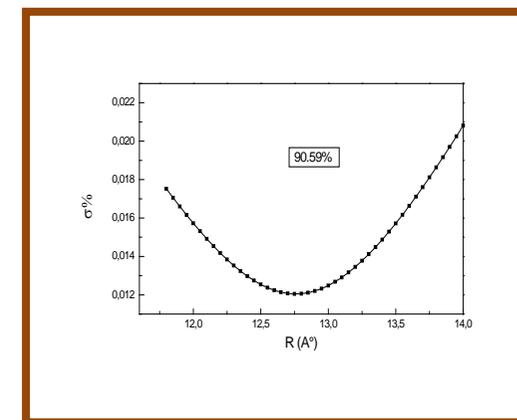
c



d



e



f

Figure C.28. (a→f). Variation de la déviation standard de Fuoss78 avec le paramètre « R » pour LiSal

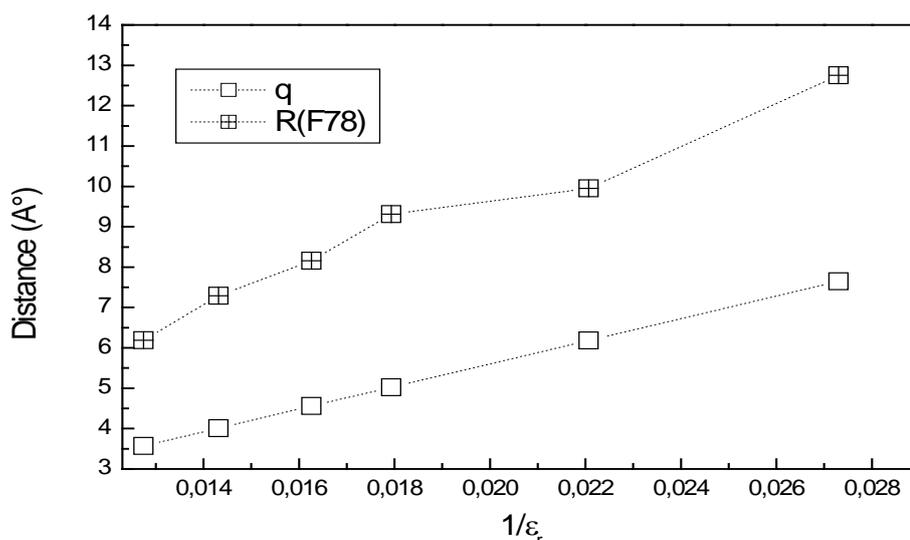


Figure C.29. Variation $R=f(1/\epsilon_r)$ et $q=f(1/\epsilon_r)$ pour LiSal

CI.3.2 Conductance équivalente molaire et degré de dissociation

Sur la figure (C.30), nous avons présenté la variation de la conductance équivalente molaire expérimentale du salicylate de lithium, en fonction de la racine carrée de la concentration, et de la composition du méthanol à 25°C.

A toutes les compositions du mélange eau-méthanol, les courbes de cette figure montrent une variation presque linéaire, ce qui représente une des caractéristiques des solutions d'électrolytes forts. Nous remarquons que les mobilités des deux ions (Li^+ et Sal^-) sont maximales dans la solution aqueuse puis elles diminuent fortement après avoir ajouté la première quantité du méthanol à l'eau. Les deux mobilités décroissent jusqu'à une composition égale des deux solvants puis elles croissent dans la région riche en méthanol. Ces variations montrent que l'interaction soluté-solvant dans la région riche en méthanol est inférieure à celle dans la région riche en eau.

Ces courbes confirment que la conductance équivalente de ce système, pour une composition du CH_3OH supérieure ou égale à 50%, est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu et donc que sa constante diélectrique macroscopique est insuffisante pour décrire le phénomène de transport. Des variations similaires ont été trouvées dans le cas du salicylate de sodium dans le mélange eau-méthanol à 25°C.

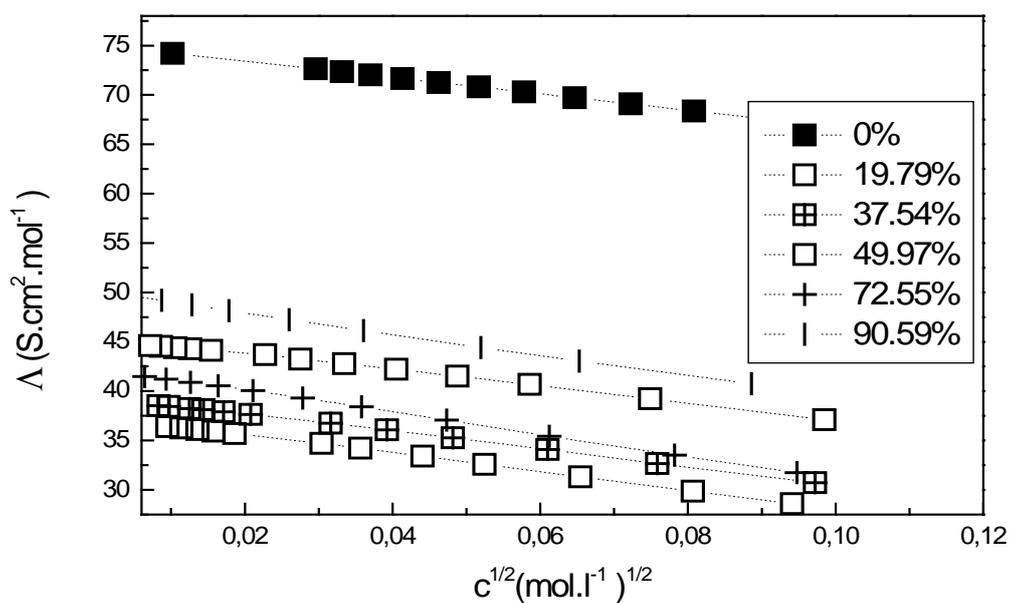


Figure C.30. Variation de la conductance équivalente molaire avec la composition du méthanol pour LiSal

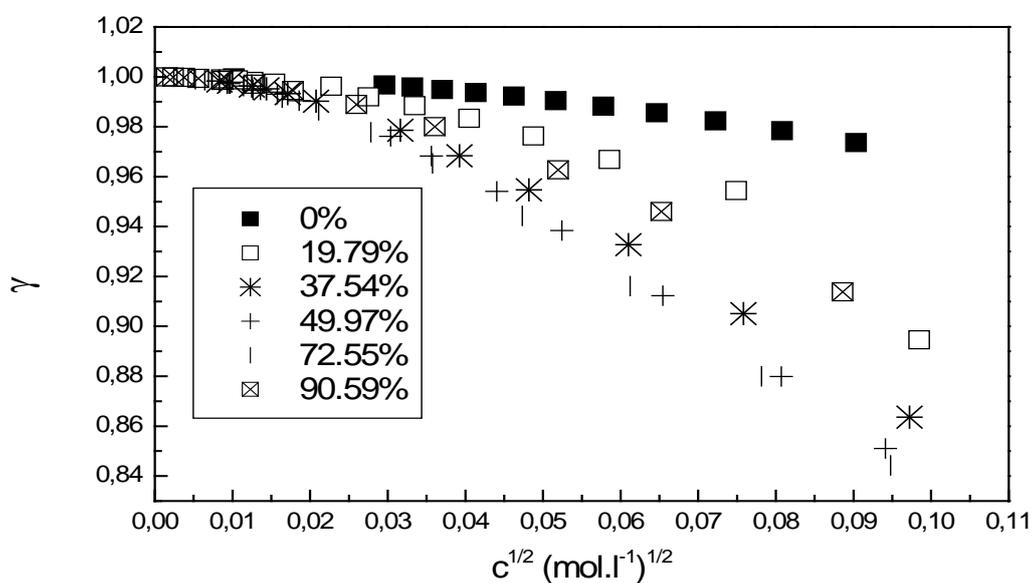


Figure C.31. Variation du degré de dissociation calculé par F78 avec la composition du méthanol pour LiSal

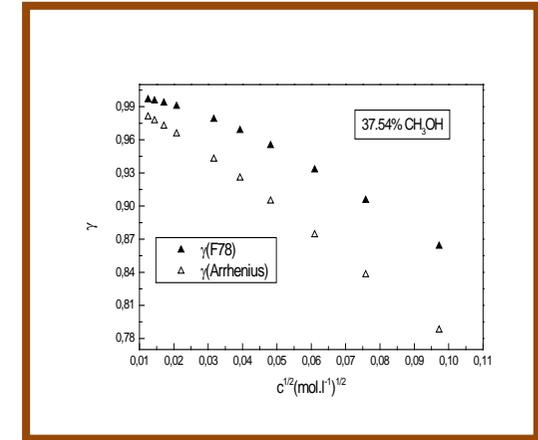
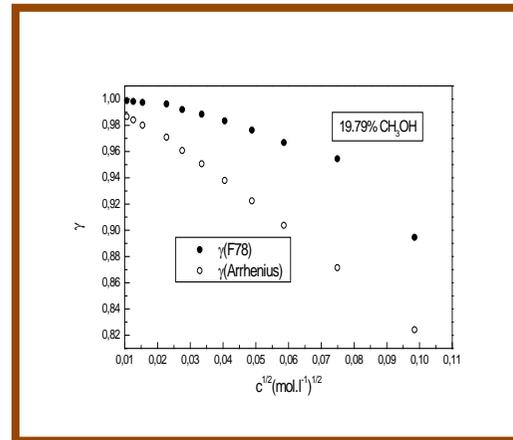
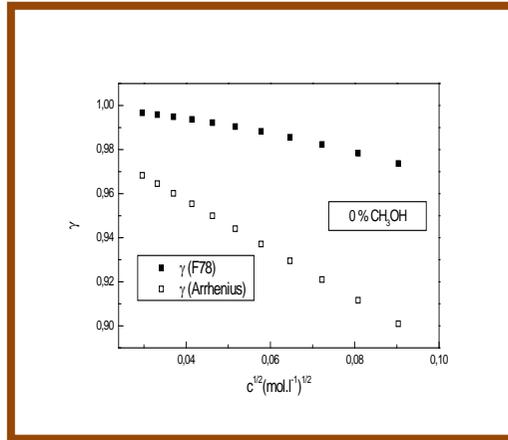
Sur la figure (C.31), nous avons présenté la variation des degrés de dissociation déterminés par la méthode F78 en fonction de la racine carrée de la concentration.

Partie CRésultats et discussion

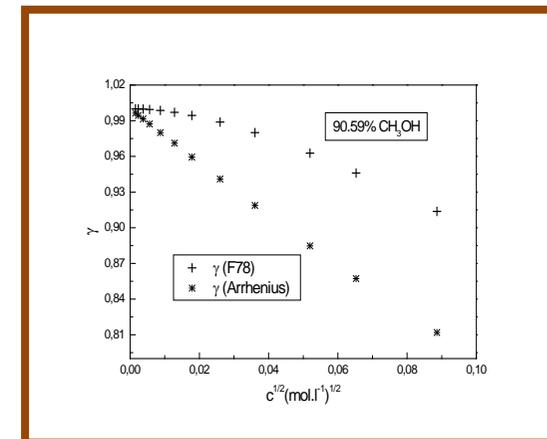
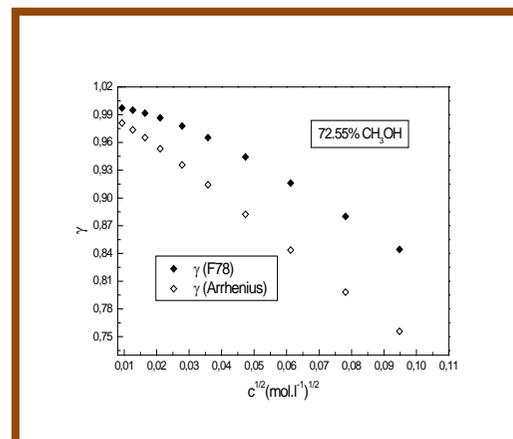
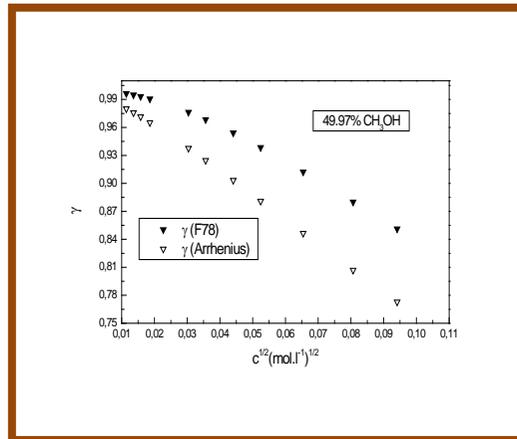
La fonction $\gamma = f(c^{1/2})$ est différente de $\Lambda = f(c^{1/2})$, comme nous remarquons que leurs variations avec la composition du méthanol ne sont pas dans le même ordre. Dans la solution aqueuse, le degré de dissociation est proche de l'unité ce qui indique que LiSal est

complètement dissocié dans l'eau. La déviation entre les degrés de dissociation est plus visible quand les interactions entre ions augmentent à des concentrations plus élevées de l'électrolyte.

Notre comparaison entre le degré de dissociation déterminé par F78 et celui d'Arrhenius est illustrée sur la figure (C.32 : $a \rightarrow f$). A toutes les compositions du méthanol, γ (F78) est plus grand que celui d'Arrhenius, des résultats similaires ont été trouvés dans le cas de NaSal dans le même mélange de solvants.



ab c



d

e

f

Figure C.32(a→f). Variation du degré de dissociation calculé par la méthode F78 et celui d'Arrhenius en fonction de $c^{1/2}$ pour LiSal

CI.3.3 Conductance équivalente limite et constantes d'associations

Le tableau (C.11) montre que la conductance équivalente limite de LiSal, dans le mélange eau-méthanol, déterminée par la méthode H-F est similaire à celle déterminée par F78.

La variation de Λ_0 (F78) avec le pourcentage massique de CH_3OH est présentée sur la figure (C.33). Cette figure indique que Λ_0 est maximale dans l'eau puis diminue brusquement après la première addition du méthanol. Après cette addition, elle décroît légèrement pour admettre un minimum à une composition égale des deux solvants puis elle augmente dans la région riche en méthanol.

Nous pensons que Λ_0 de LiSal dans ces solvants est régie par la variation de la constante diélectrique pour $\epsilon_r \geq 55.76$ alors qu'elle y est par la variation de la viscosité du milieu pour $\epsilon_r < 55.76$.

Par extrapolation de cette courbe et en utilisant λ^0 de Li^+ dans le méthanol, ¹⁰⁴ nous estimons λ^0 du salicylate dans ce solvant à une valeur de 20.82.

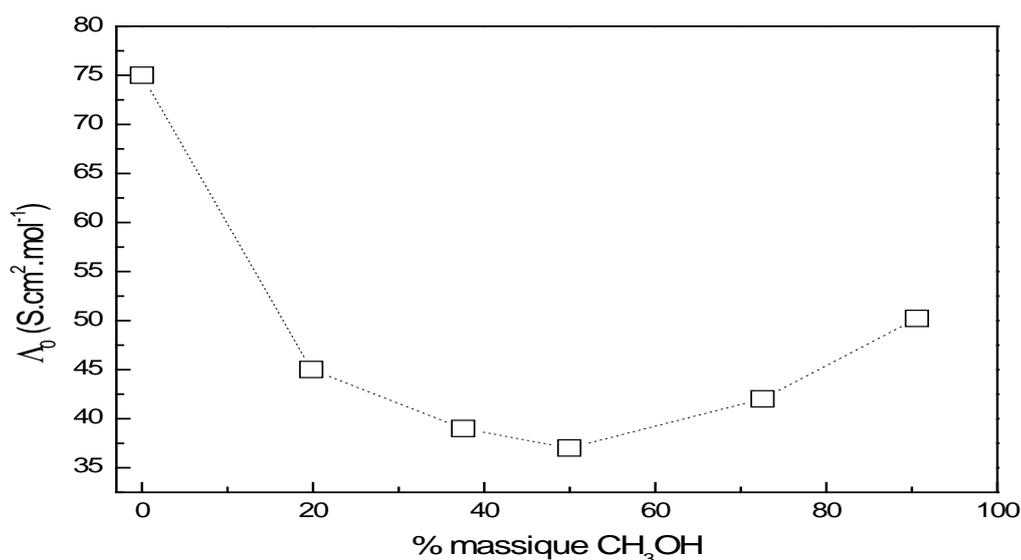


Figure C.33. Variation de la conductance équivalente limite avec la composition massique de CH_3OH pour LiSal

Quant aux valeurs de la constante d'association de LiSal, nous remarquons que la différence entre les K_A déterminées par H-F et par F78 se manifeste plus dans le cas de la solution aqueuse et à 90.59% de méthanol.

Dans la solution aqueuse, K_A (F78) est inférieure à 10, ce qui implique que l'association est négligeable et que seuls les ions libres existent. Ceci est aussi observé dans la variation de γ sur la figure (C.32. a).

La figure (C.34) montre que K_A augmente brusquement quand on ajoute le méthanol à l'eau puis elle croit jusqu'à 72.55% de CH_3OH et elle diminue à une valeur de 19.82 dm^3/mol à 90.59%.

La constante diélectrique du milieu diminue en ajoutant le méthanol. Cette diminution favorise l'attraction électrostatique entre le cation Li^+ et l'anion carboxylate localisé, ce qui se traduit par une augmentation de K_A .

Le pouvoir associant des solvants décrit par la constante diélectrique macroscopique ne peut interpréter la faible valeur de K_A à 90.59% de CH_3OH .

En général, l'association de LiSal est faible dans le mélange eau-méthanol à 25°C.

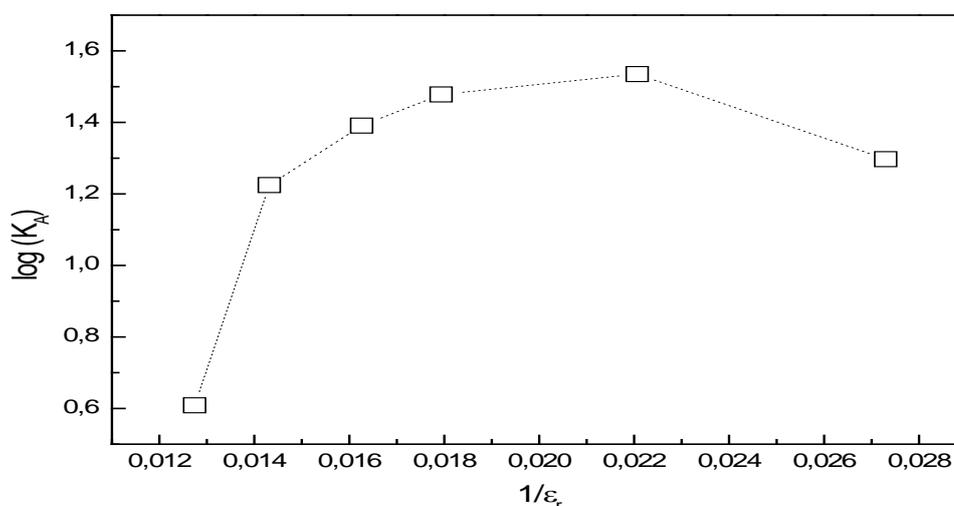


Figure C.34. Dépendance de K_A avec l'inverse de la permittivité relative des solvants pour LiSal

Afin de déterminer laquelle des configurations des ions de signe opposé citées par F78 est dominante, nous avons présenté sur le tableau (C.12) les valeurs des constantes K_R et K_S .

Tableau C.12. Les deux constantes K_R et K_S de LiSal dans (eau-méthanol) à 25°C

% massique CH_3OH	K_R (dm^3/mol)	K_S (dm^3/mol)
0	1.89	1.15
19.79	2.94	4.69
37.54	4.23	4.82
49.97	5.86	4.14
72.55	7.95	3.31
90.59	8.19	1.42

La configuration des ions de signe opposé dans le mélange eau-méthanol de LiSal varie selon la composition du méthanol. Dans la région riche en eau, les valeurs des deux constantes sont proches, on peut considérer que les deux configurations des paires d'ions coexistent. Dans la région riche en CH₃OH, K_R est supérieure à K_S, ce qui indique que la configuration des ions séparés par les molécules de solvants est dominante. Nous notons que K_R est inversement proportionnelle à la constante diélectrique, alors que la variation de K_S est liée à celle de la viscosité.

CI.3.4 Conductance et coefficient de diffusion ionique limites

Nous avons appliqué la méthode d'Apelbat¹³⁴ pour calculer les valeurs de la conductance ionique limite de Li⁺ dans le mélange eau-méthanol à 25°C et la loi de Kohlrausch pour déterminer celle du salicylate. Les valeurs de ces deux grandeurs sont présentées sur le tableau (C.13).

Tableau C.13. Conductances ioniques en (S.cm².mol⁻¹) et coefficients de diffusion limites en (10⁻⁵ cm².s⁻¹) de Li⁺ et Sal⁻

%massique CH ₃ OH	λ_+^0	λ_-^0	D ₊ ⁰	D ₋ ⁰
0	38.65	36.36	1.03	0.97
19.79	24.72	20.29	0.66	0.54
37.54	20.07	18.93	0.54	0.51
49.97	18.52	18.49	0.49	0.49
72.55	23.18	18.84	0.62	0.50
90.59	27.56	22.65	0.74	0.60

Sur la figure (C.35), nous avons présenté la variation de λ_+^0 (Li⁺) et de λ_-^0 (Sal⁻) avec la composition massique de CH₃OH. Nous remarquons que ces deux valeurs diminuent brusquement après avoir ajouté le méthanol à l'eau, nous attribuons ceci à l'augmentation de la viscosité qui résulte de la formation des complexes H₂O.CH₃OH. La diminution du pouvoir dissociant liée à la constante diélectrique des solvants peut expliquer la diminution de λ_+^0 et de λ_-^0 dans la région riche en eau. Alors que dans la région riche en méthanol, la valeur de ces deux grandeurs est inversement proportionnelle à la viscosité macroscopique du milieu.

Entre 19.79 % à 72.55%, la valeur de λ_-^0 est presque constante, il est possible que ceci soit dû à l'existence d'un environnement chimique presque stable autour de cet anion. A 50% du méthanol, les deux ions ont des conductances équivalentes proches, ce qui indique que les interactions (Li⁺ -solvant) et (Sal⁻ -solvant) sont égales à ce pourcentage.

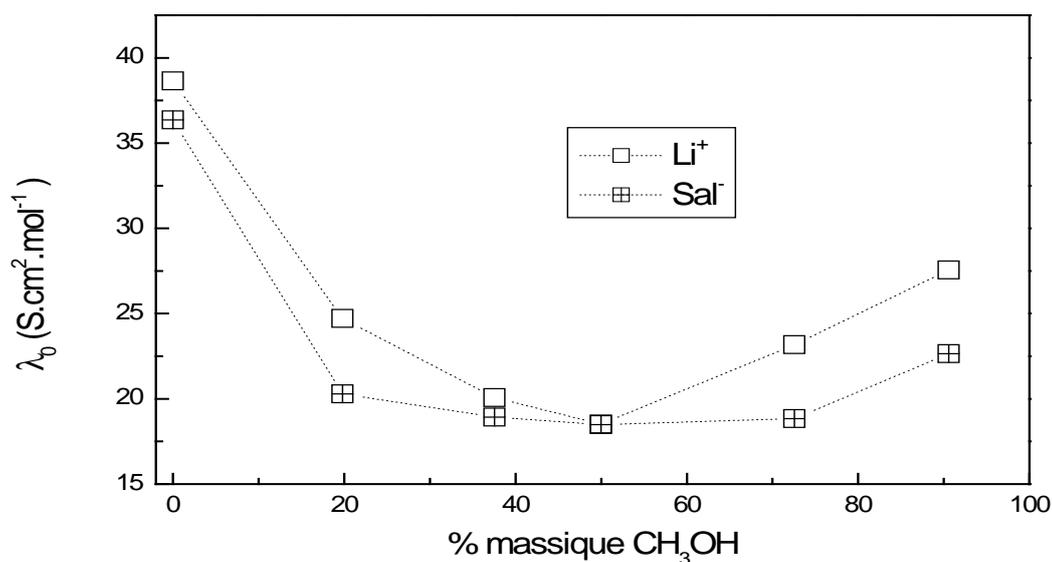


Figure C.35. Variation de la conductance équivalente limite ionique avec la composition du méthanol

Les coefficients de diffusion à dilution infinie des deux ions Li^+ et Sal^- ont été calculés en appliquant la loi de Nernst-Einstein. L'influence de la composition du cosolvant sur ces grandeurs est présentée sur la figure (C.36). Cette figure montre que l'addition du méthanol réduit les valeurs de D_-^0 et de D_+^0 à presque la moitié de celles calculées dans la solution aqueuse. D_+^0 diminue dans la région riche en eau. Nous attribuons cette décroissance à une association entre l'effet dissociant des solvants liés à leur constante diélectrique macroscopique et celui hydrodynamique lié à leur viscosité macroscopique qui freinent la diffusion de ce cation.

Nous pensons que l'augmentation de D_+^0 dans la région riche en méthanol est liée à l'effet structural du solvant décrit par la valeur de sa viscosité macroscopique.

Entre 19.79% et 72.55% D_-^0 reste presque constant indiquant que l'environnement de l'ion salicylate n'est pas très affecté par l'addition du méthanol.

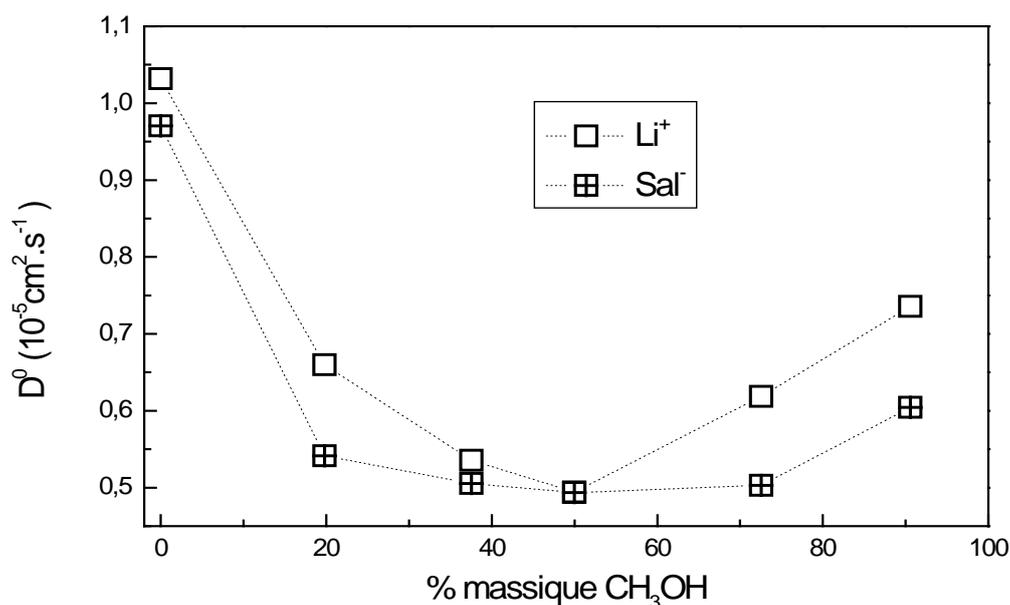


Figure C.36. Variation des coefficients de diffusion limites avec la composition du méthanol

CI.3.5. Produits de Walden

La variation des produits de Walden avec la composition du mélange sur la figure (C.37) présente un maximum à 19.79% du méthanol pour LiSal ainsi que pour Li⁺. La présence de ce maximum est due à la décroissance lente de la conductance équivalente limite contrairement à la croissance rapide de la viscosité après avoir ajouté le méthanol à l'eau. Après ce maximum, le produit de Walden de LiSal diminue en indiquant un changement dans les rayons des espèces ioniques présentes dans la solution. Le tableau (C.14) illustre les valeurs du produit de Walden total ainsi que celles ioniques.

Tableau C.14. Produits de Walden ($S.cm^2.mol^{-1}.P$) pour LiSal

% massique CH ₃ OH	$\Lambda_0\eta$	$\lambda_+^0\eta$	$\lambda_-^0\eta$
0	0.67	0.34	0.32
19.79	0.69	0.38	0.31
37.54	0.61	0.32	0.30
49.97	0.58	0.29	0.29
72.55	0.57	0.31	0.26
90.59	0.52	0.28	0.23

Le produit de Walden de salicylate ne montre aucun maximum. Il diminue avec l'addition du méthanol indiquant une augmentation de son rayon hydrodynamique.

Nous pensons que la variation du produit de Walden de Li^+ est due à la variation de l'équilibre chimique entre cet ion et les molécules de solvant avec la composition des deux solvants polaires (H_2O et CH_3OH). Le passage entre ces états d'équilibre peut avoir lieu par un phénomène discontinu à travers un espace libre disponible par le volume libre du solvant et c'est la structure discontinue de ce dernier qui doit être impliquée.

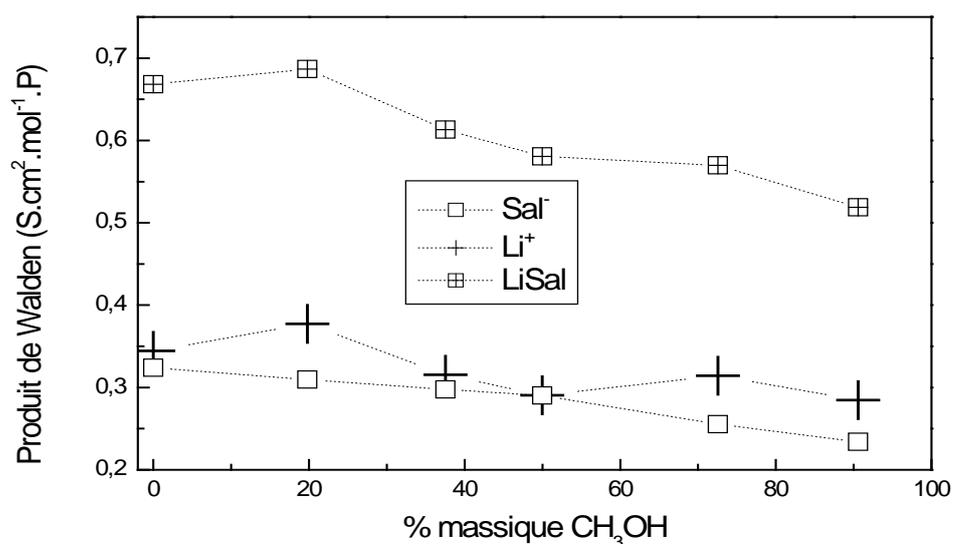


Figure C.37. Variation des produits de Walden avec la composition du méthanol

CI.3.6 Rayons hydrodynamiques

Nous avons appliqué l'équation de Stokes pour estimer les valeurs des rayons hydrodynamiques des ions Li^+ et Sal^- dans les différentes compositions du mélange eau-méthanol. Les résultats sont présentés sur le tableau (C.15).

On remarque que le rayon de Li^+ dans tous les mélanges est supérieur à son rayon cristallographique ($0,60\text{Å}$), ce qui indique que le mouvement de ce cation est corrélé avec les molécules du solvant. Le rayon hydrodynamique de lithium dans une solution aqueuse trouvé par Prini et Justice¹³⁵ était de $2,4\text{Å}$. L'addition d'une petite quantité du méthanol à l'eau réduit l'épaisseur de la couche de solvatation de cet ion, le même résultat a été trouvé dans le cas de Na^+ . Le phénomène de la solvatation et de la désolvatation de Li^+ est bien évident sur la figure (C.38) on y voit la variation $R(\text{Li}^+)$ avec le pourcentage massique du méthanol.

Le rayon du salicylate solvaté augmente avec la composition du cosolvant indiquant une croissance dans l'épaisseur de la couche de solvatation entourant cet ion.

Tableau C.15. Rayons hydrodynamiques, distance de Bjerrum et le paramètre « R(F78) » en A°

% massique CH ₃ OH	R ⁺	R ⁻	R ⁺ + R ⁻	q	R(F78)
0	2.38	2.53	4.91	3.57	6.19
19.79	2.17	2.65	4.82	4.01	7.29
37.54	2.60	2.75	5.35	4.56	8.16
49.97	2.82	2.82	5.64	5.02	9.31
72.55	2.61	3.21	5.81	6.18	9.95
90.59	2.88	3.50	6.38	7.65	12.75

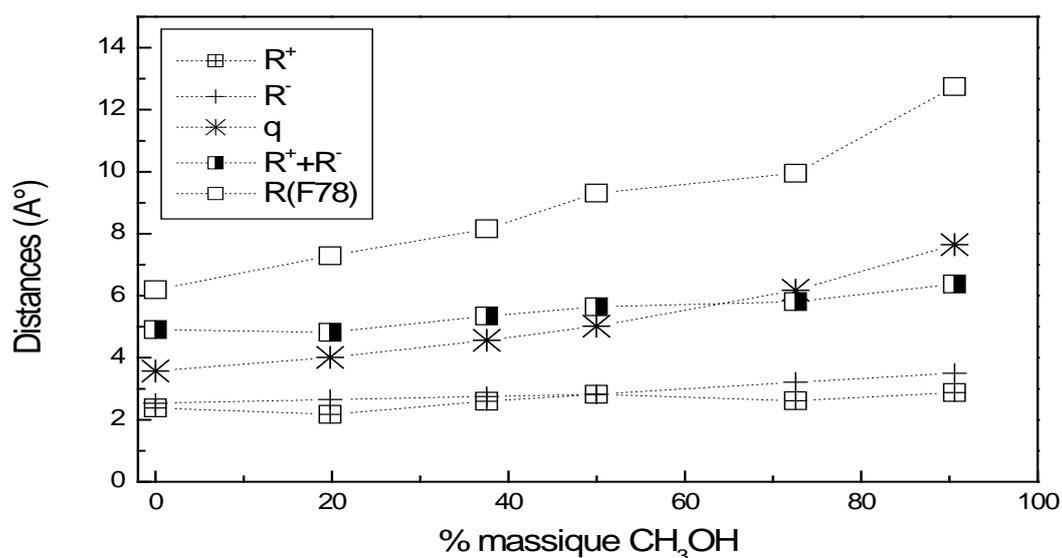


Figure C.38. Variation des différentes distances avec la composition massique de CH₃OH

La somme des deux rayons hydrodynamiques est supérieure à « q » jusqu'à une composition de 64.51% de l'alcool où elles deviennent égales puis elle devient inférieure à « q » à une composition supérieure à ce pourcentage.

Quant à la distance de Gurney, elle augmente avec la composition massique du méthanol et elle est supérieure à la distance déterminée par voie hydrodynamique et celle par voie électrostatique.

Chapitre CII

Etude comparative entre les paramètres conductimétriques de l'acide salicylique, salicylate de sodium et salicylate de lithium

Introduction

Nous avons appliqué deux méthodes d'analyse de la conductance électrique (Hsia-Fuoss et Fuoss 1978) à l'acide salicylique, salicylate de sodium et salicylate de lithium dans un mélange eau-méthanol à 25°C afin de tester leur efficacité à décrire le phénomène de transport de ces électrolytes et étudier leurs paramètres conductimétriques.

D'après la valeur de la déviation standard nous constatons que :

Dans le cas de l'acide, les résultats obtenus par les méthodes H-F et F78 sont en concordance dans la région riche en méthanol, et ne le sont pas dans la solution aqueuse et dans la région riche en eau.

Dans le cas de NaSal, les résultats obtenus par les méthodes H-F et F78 sont en concordance dans la région riche en eau, et ne le sont pas dans la solution aqueuse et dans la région riche en méthanol.

Dans le cas de LiSal, les résultats obtenus par les méthodes H-F et F78 sont en concordance dans la région riche en eau, et ne le sont pas dans la solution aqueuse et dans la région riche en méthanol.

Dans le chapitre CI et selon la valeur de la déviation standard, nous avons trouvé que la méthode de F78, qui se base sur le modèle de la cosphère de Gurney et sur deux configurations de paires d'ions, décrit mieux le phénomène de transport de ces électrolytes. Pour cela, dans ce chapitre nous allons comparer les différents paramètres déterminés par F78 de l'acide salicylique et de ses deux dérivés : salicylates de sodium et de lithium.

CII.1 Conductance équivalente limite

La variation de Λ_0 avec la composition du méthanol des trois électrolytes est présentée sur la figure (C.39). Nous notons que cette variation est similaire pour les deux sels alors qu'elle est différente de celle de l'acide. Comme nous remarquons que Λ_0 des deux sels admet un minimum au même pourcentage du cosolvant.

La décroissance continue de Λ_0 de l'acide indique que l'interaction acide-solvant augmente avec la composition de CH₃OH. Alors que la variation de Λ_0 de NaSal et de LiSal indique un changement dans l'interaction sel-solvant. La décroissance de Λ_0 pour les trois électrolytes dans la région riche en eau peut être due à la formation des liaisons hydrogène et à la décroissance de la permittivité relative lorsque le pourcentage du solvant organique augmente.

Nous pensons que la décroissance de la viscosité dans la région riche en méthanol est un des paramètres qui contribue à l'augmentation de Λ_0 des deux seldans cette région. A toutes les compositions du méthanol, nous avons Λ_0 (HSal) > Λ_0 (NaSal) > Λ_0 (LiSal).

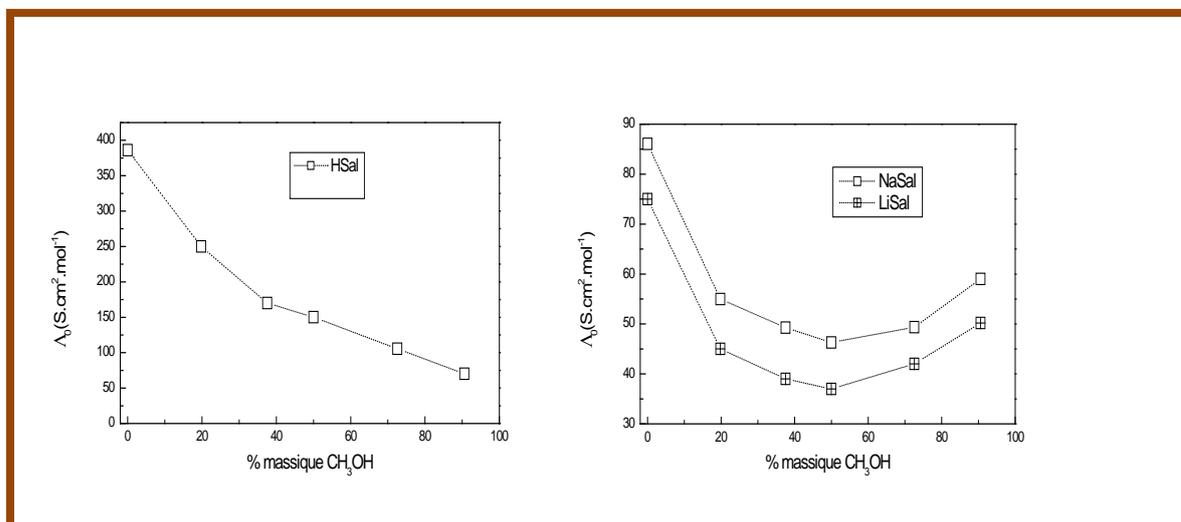


Figure C.39. Variation de la conductance équivalente limite avec le pourcentage massique du méthanol

Afin d'étudier la relation entre la conductance équivalente limite et le diamètre de Gurney, nous avons tracé sur la figure (C.40) la variation de Λ_0 des trois électrolytes en fonction de R.

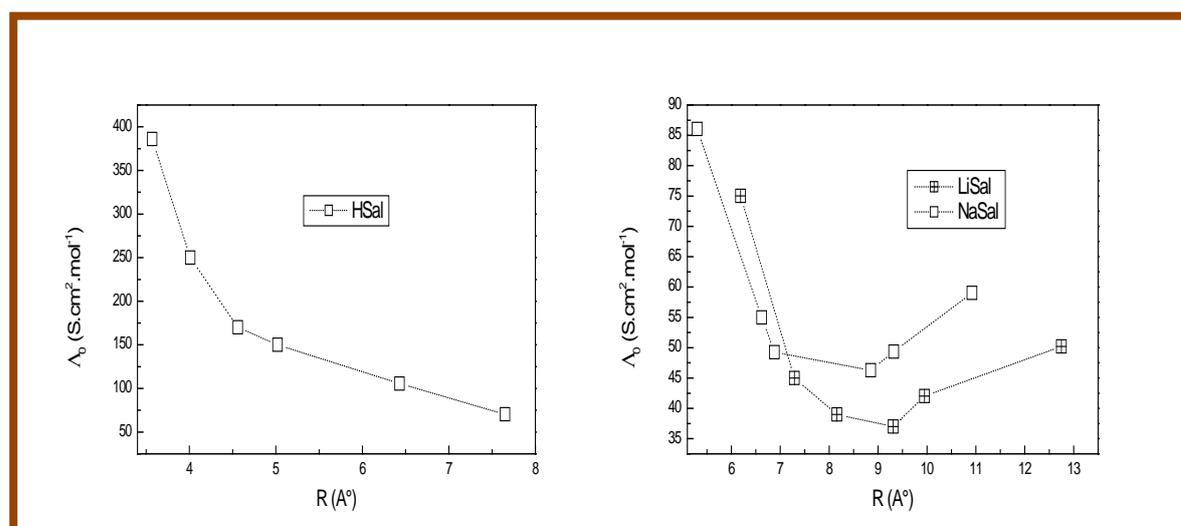


Figure C.40. Variation de la conductance équivalente limite avec la distance de Gurney

Nous remarquons que la variation $\Lambda_0 = f(R)$ de l'acide salicylique est différente de celle de ses deux dérivés. Concernant l'acide, cette variation est similaire à $\Lambda_0 = f(1/\epsilon_r)$ vu que la distance de Bjerrum était prise comme sa distance de Gurney « R ». Quant aux deux sels, Λ_0 diminue quand R augmente dans la région riche en eau puis elle augmente avec R dans la région riche en méthanol.

La différence entre ces variations est due à la différence entre les mobilités des ions positifs étant donné que le salicylate est l'anion commun entre ces trois électrolytes. Nous supposons que la relation entre la mobilité à dilution infinie du proton solvaté et la distance de Gurney est régie par le changement de la constante diélectrique du solvant et que c'est l'effet associatif entre ce paramètre et la viscosité qui cause la variation $\Lambda_0 = f(R)$ pour les deux ions Na^+ et Li^+ .

Sur la figure (C.41), nous avons présenté les variations des conductances limites des différents ions présents dans les solutions étudiées. Nous avons pris les conductances équivalentes limites de l'anion Sal^- calculées dans l'étude de l'acide salicylique.

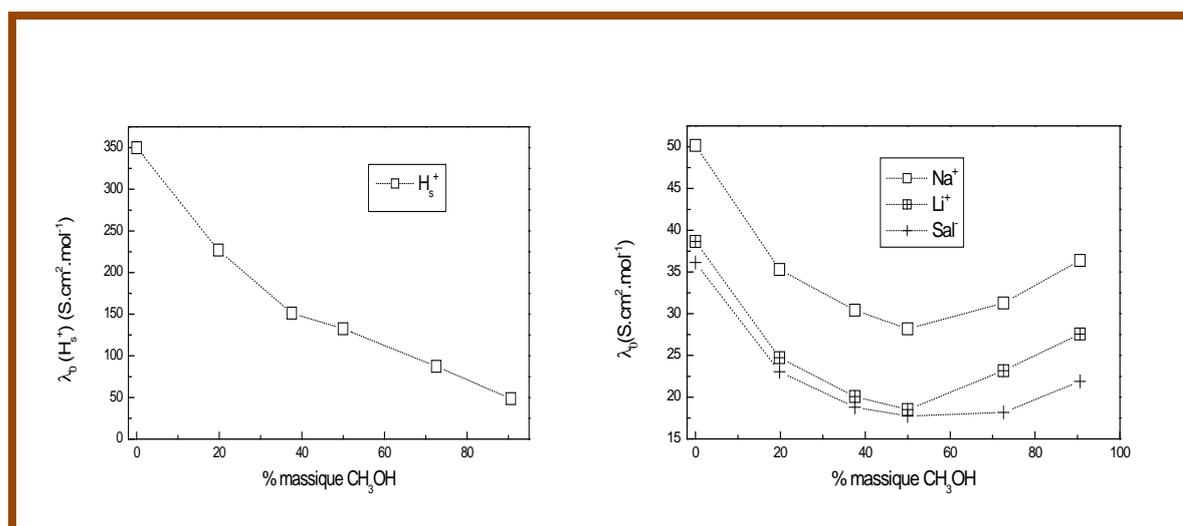


Figure C.41. Variation de la conductance ionique limite avec le pourcentage massique du méthanol

La conductance ionique limite du proton solvaté présente une variation différente de celle des autres ions. Ceci est dû à la caractéristique et la mobilité du proton. Quant aux ions Na^+ , Li^+ et Sal^- , leurs λ_0 présentent les mêmes variations avec la composition du méthanol où nous avons $\lambda_0(\text{Na}^+) > \lambda_0(\text{Li}^+) > \lambda_0(\text{Sal}^-)$.

La variation de $\lambda_0(\text{Sal}^-)$ avec la composition du cosolvant présente une légère constance entre 37.54% et 72.55% du méthanol.

Cette constance peut être interprétée par la création d'un environnement chimique stable établi par la formation des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires qui fait que le changement dans la valeur de la constante diélectrique et la viscosité macroscopiques du solvant n'affecte pas beaucoup le nombre et la vitesse de cet anion dans cet intervalle.

Pour tous les ions étudiés, la conductance équivalente limite diminue dans la région riche en eau. Cette diminution peut être attribuée à une augmentation dans l'interaction dipôle-dipôle entre les molécules H₂O et CH₃OH ainsi que dans l'interaction ion-solvant. Ces deux forces d'interaction sont inversement proportionnelles à la constante diélectrique du solvant. Alors que dans la région riche en méthanol, exception faite pour le proton solvate, la conductance équivalente limite augmente avec l'addition du méthanol. Cette augmentation est interprétée en termes de diminution dans l'interaction solvant-solvant indiquée par une réduction dans la valeur de la viscosité.

La différence entre le pourcentage du cosolvant correspond au maximum de la viscosité et le minimum de la conductance équivalente limite indique l'existence d'autres effets autre que la force dynamique visqueuse qui influent sur ces conductances.

La valeur moyenne de la conductance équivalente limite du salicylate dans le méthanol calculée lors de cette étude est de 22,89 S.cm². mol⁻¹.

CII.2 Constantes d'association

Afin de comparer le phénomène d'association de nos trois électrolytes, nous avons représenté la variation de la constante d'association avec l'inverse de la constante diélectrique sur la figure (C.42). Cette figure montre que le phénomène d'association de NaSal est similaire à celui de LiSal. Ces deux sels partagent le même anion, pour cela nous attribuons cette similarité au fait que Na⁺ et Li⁺ sont deux ions de symétrie sphérique et à la différence de dimension entre ces deux ions qui se manifeste par une constante d'association de LiSal peu élevée.

Nous déduisons que NaSal est un électrolyte plus fort que LiSal dans le mélange eau-méthanol à 25°C.

La variation $\log(K_A) = f(1/\epsilon_r)$ de l'acide est différente de celle de ces deux dérivés où cette variation montre une des caractéristiques de l'électrolyte faible. Nous remarquons que la diminution de la constante diélectrique avec l'addition du méthanol favorise fortement l'association de l'acide.

Pour les trois électrolytes, la figure (C.42) montre que cette fonction n'est pas linéaire ce qui confirme la défaillance du modèle primitif.

Selon le modèle de F78, la configuration des ions au sein d'une solution d'électrolytes est représentée par deux constantes d'équilibre K_R et K_S où K_R est donnée par :

$$K_R = \frac{4\pi NR^3}{3000} \exp\left(\frac{e^2}{R\epsilon_r KT}\right) \quad (C.10)$$

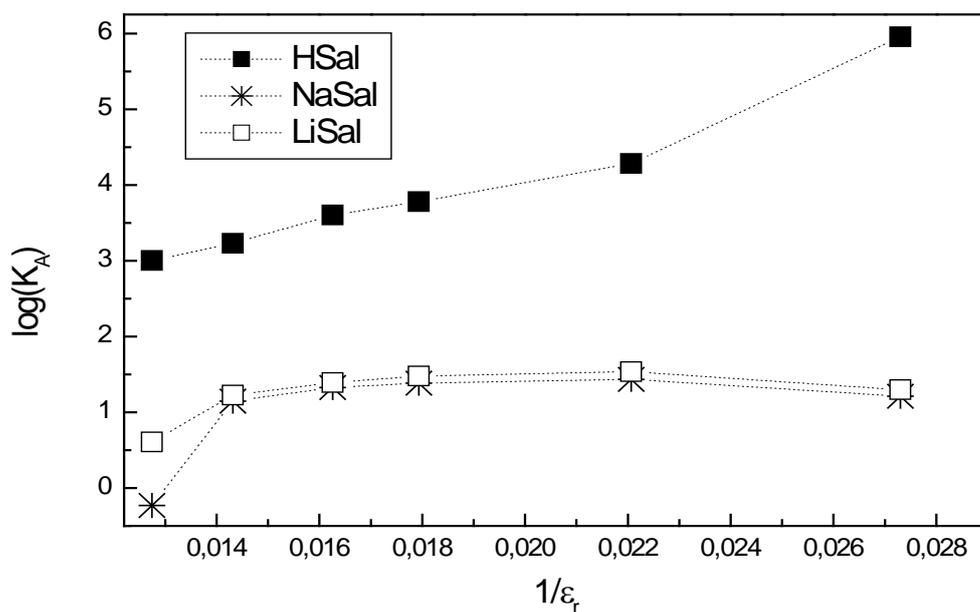


Figure C.42. Variation $\log(K_A)=f(1/\epsilon_r)$

K_R représente la constante d'équilibre décrivant le phénomène d'association de paires d'ions de signe opposé séparées par les molécules de solvant(SSIP) alors que K_S correspond à celle des paires d'ions en contact (CIP).

L'augmentation de K_A dans le cas de l'acidesalicylique à toutes les compositions du méthanol indique une croissance dans l'interaction ion-ion où la configuration prévue dans le cas de cet électrolyte faible est celle des ions en contact, ceci est confirmé par la valeur négligeable de K_R devant K_S .

Pour NaSal, la valeur de K_R est supérieure à K_S à toutes les compositions du méthanol. Les ions de ce sel se présentent plus comme des SSIP que comme CIP. Cette configuration est plus dominante dans la région riche en méthanol. La faible valeur de K_A du NaSal indique une augmentation dans l'interaction ion-solvant, ce qui favorise la configuration représentée par K_R .

Pour LiSal, les deux configurations coexistent dans la région riche en eau, ce qui montre une égalité entre les interactions $Li^+ - Sal^-$ et $Li^+ - solvant - Sal^-$. Dans la région riche en méthanol, la configuration des SSIP est dominante.

L'association des ions dans les trois solutions d'électrolytes est gérée par des forces à longue et à courte portée où la constante diélectrique et la viscosité macroscopiques des solvants sont insuffisantes pour interpréter le phénomène d'association de l'acide et de ses deux dérivés, ainsi que la configuration de leurs paires d'ions dans le mélange eau-méthanol à 25°C.

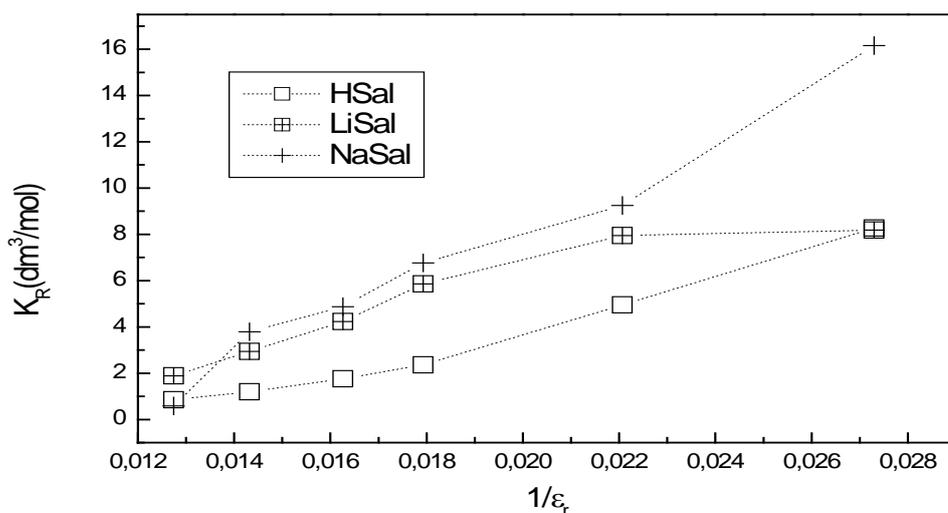


Figure C.43. Variation $K_R=f(1/\epsilon_r)$

Pour les trois électrolytes, nous avons remarqué que la valeur de K_R augmente avec la composition massique du méthanol. Pour cela, nous avons présenté sur la figure (C.43) sa variation avec l'inverse de la constante diélectrique du solvant. Cette figure montre que la constante K_R augmente avec la diminution du pouvoir dissociant de ce dernier. En général, nous remarquons que K_R (NaSaI) > K_R (LiSaI) > K_R (HSaI) ce qui montre que ϵ_r macroscopique du mélange eau-méthanol et la dimension de l'ion positif peuvent être les seuls paramètres influant sur la configuration de paires d'ions.

CII.3 Produits de Walden

Afin de comparer la variation du produit de Walden avec la composition du méthanol de l'acide salicylique et de ses deux dérivées, nous les avons présentées sur la figure (C.44).

Le maximum de ces produits correspond à la même composition du cosolvant pour les trois électrolytes. Ceci résulte de la croissance rapide de la viscosité après avoir ajouté la première quantité du méthanol à la solution aqueuse, due à la formation des complexes $H_2O \cdot CH_3OH$, et de la déshydratation des ions par le méthanol. Après ce maximum, le PW de l'acide et de ses deux sels diminue avec la composition du cosolvant indiquant un changement dans les rayons des ions solvatés présents dans ces solutions. La hauteur du maximum du produit de Walden par rapport à sa valeur dans l'eau est dans l'ordre :

HSaI > NaSaI > LiSaI. La déshydratation du proton solvaté est plus élevée que celle de Na^+ et de Li^+ .

A toutes les compositions du méthanol, nous avons $\Lambda_{0\eta}$ (HSaI) > $\Lambda_{0\eta}$ (NaSaI) > $\Lambda_{0\eta}$ (LiSaI), nous attribuons ceci à la différence entre l'énergie de solvation des trois ions positifs : H^+ , Na^+ et Li^+ .

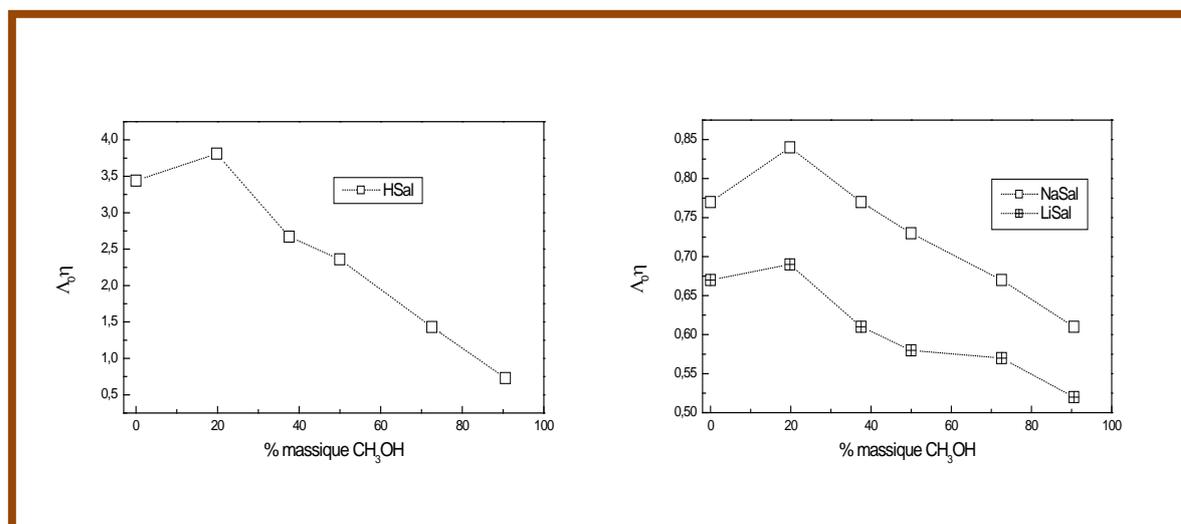


Figure C.44. Variation du produit de Walden avec la composition du méthanol

Afin de comparer les variations en fonction de la composition massique du méthanol des différents produits de Walden des ions présents dans les solutions, nous les avons représentées sur la figure (C.45). Le maximum des quatre produits de Walden correspond à la même composition du cosolvant où la hauteur de ces maxima est dans l'ordre suivant: $\text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Sal}^-$. Après ce maximum, les PW ioniques diminuent avec la composition massique du méthanol, exception faite pour Li^+ . Nous attribuons la diminution de ces produits à l'effet de l'interaction ion-solvant où cette interaction est inversement proportionnelle à la constante diélectrique macroscopique.

Le salicylate, ayant un diamètre cristallographique élevé et une atmosphère électronique facilement déformable, il est susceptible à l'attraction dipôle-dipôle induit. Ceci favorise la formation des liaisons hydrogène qui l'entourent et rend son environnement chimique presque inchangé.

L'ion Li^+ a une densité de charge plus élevée, il existe une forte interaction ion-solvant qui change la viscosité effective près de ce cation en présence des solvants polaires. Nous suggérons l'existence d'autres forces qui gèrent la solvation de ce cation de petite dimension et de forte densité de charge.

A toutes les compositions du méthanol, les quatre produits de Walden ioniques ne sont pas constants. L'interaction électrostatique entre le champ de l'ion en mouvement et les dipôles du solvant au voisinage d'un ion est un des paramètres qui causent l'inconstance de ce produit.

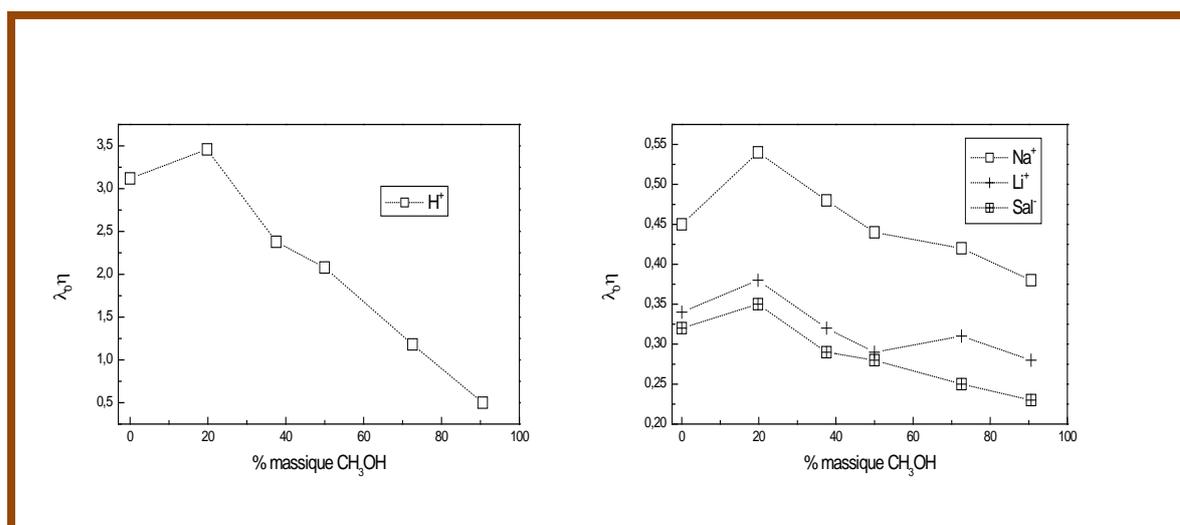


Figure C.45. Variation du produit de Walden ionique avec la composition du méthanol

CII.4 Rayons hydrodynamiques

La variation des rayons hydrodynamiques des ions avec l'addition d'un cosolvant dans une solution d'électrolytes nous informe sur la structure interne de cette dernière.

Nous avons commencé par présenter les variations de la distance de Bjerrum, $R(F78)$ de NaSal et celui de LiSal avec l'inverse de la constante diélectrique sur la figure (C.46).

Selon Bjerrum, la constante diélectrique du solvant est la seule variable dont « q » dépend, cependant d'après la figure (C.46), $R(F78)$ telle qu'elle a été définie par Fuoss dépend de plusieurs variables telle que : la densité de charge de l'ion, sa dimension, le pouvoir dissociant du solvant et son moment dipolaire. Pour cette raison, aucune interprétation rigoureuse ne peut se faire concernant la variation de $R(F78)$ avec ϵ_r . Nous attribuons ceci au fait que le diamètre de Gurney « R » est une distance définie physiquement par Fuoss et intégrée dans son programme comme une distance donnant le meilleur ajustement mais aucune formule ne lui a été attribuée.

A toutes les compositions du méthanol, nous avons $R(\text{LiSal}) > R(\text{NaSal})$ ce qui indique que Li^+ est un cation plus solvaté, vu son grand pouvoir polarisant, que Na^+ dans ce mélange de solvants.

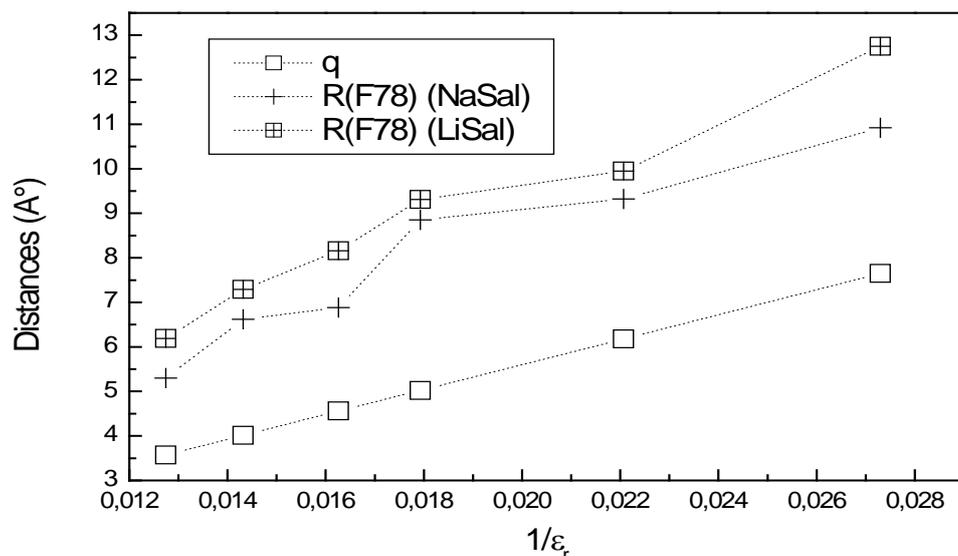


Figure C.46. Variation de R(F78) et de la distance de Bjerrum avec l'inverse de la constante diélectrique

Sur la figure (C.47), nous avons présenté les variations des rayons hydrodynamiques ioniques avec l'inverse de la constante diélectrique. A toutes les compositions du méthanol, le rayon de chaque ionsolvatéétait supérieur au rayon cristallographique ce qui indique que son mouvement est corrélé avec une couche de solvation. La figure (C.47) montre que pour chaque ion, la constante diélectrique macroscopique du solvant influe différemment sur l'épaisseur de cette couche.

Pour tous les ions, nous remarquons leur déssolvation après la première addition du méthanol. Nous l'attribuons au fait que l'interaction entre les molécules des solvants H_2O-CH_3OH est supérieure à celle ion - H_2O dans cet intervalle de composition. Après cette déshydratation, l'interaction ion- solvant augmente avec l'addition du méthanol, ce qui se traduit par une croissance dans l'épaisseur de la couche de solvation exception faite pour Li^+ . Une autre déssolvation de ce cation se présente pour les compositions comprises entre 49.97% et 72.55% du cosolvant où les valeurs de ϵ_r et de η macroscopiques du solvant ne suffisent pas à interpréter ce phénomène. D'autres effets microscopiques tel que : le pouvoir polarisant de l'ion, le volume libre du solvant, la forme de sa molécule et la densité de charge doivent être inclus dans la relation de Stokes-Einstein.

A toutes les compositions massiques du méthanol : $R(Sal^-) > R(Li^+) > R(Na^+) > R(H_s^+)$.

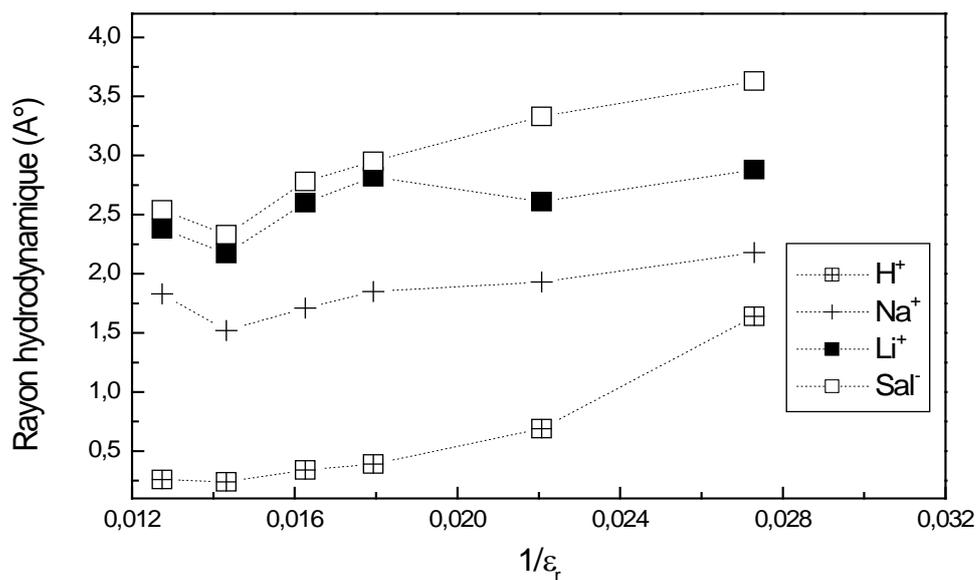


Figure C.47. Variation des rayons hydrodynamiques ioniques avec l'inverse de la constante diélectrique

Afin de comparer l'influence de la constante diélectrique des solvants sur la somme des rayons hydrodynamiques de chaque électrolyte, nous avons présentée sur la figure (C.48) la variation de ces distances en fonction de l'inverse de la constante diélectrique. Pour les trois électrolytes, cette somme augmente avec l'addition du CH_3OH et elle est différente de « q » sur un intervalle de ϵ_r propre à chaque électrolyte.

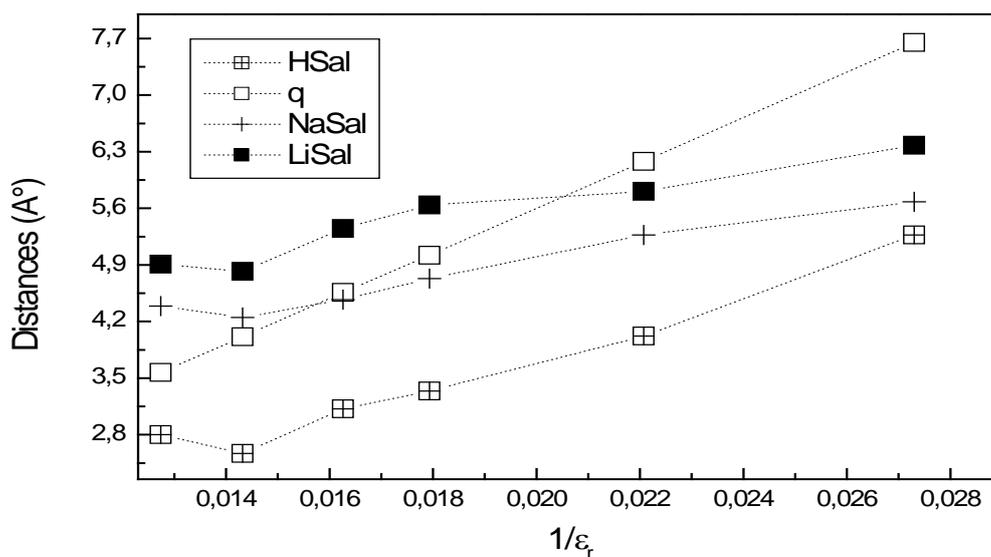


Figure C.48. Variation de la somme des rayons hydrodynamiques avec l'inverse de la constante diélectrique

A toutes les compositions massiques du cosolvant, nous avons $\{R^+R^- (\text{LiSal})\} > \{R^+R^- (\text{NaSal})\} > \{R^+R^- (\text{HSal})\}$. Ce qui implique que Li^+ est l'ion le plus solvato.

Nous pensons que la distance entre deux ions de signe opposé, que ce soit celle définie par Bjerrum ou celle estimée par Stokes, restent encore approximatives.

La défaillance dans la théorie de Bjerrum est de considérer que l'association entre ions de signe opposé est due uniquement aux forces électrostatiques¹³⁶. Alors que dans la théorie de Stokes la défaillance est de considérer les ions comme des sphères rigides se déplaçant dans un milieu continu soumises aux seules forces de freinage dues à la viscosité.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons appliqué deux équations théoriques de la conductance équivalente des solutions d'électrolytes afin d'analyser nos données expérimentales de la conductivité électrique de l'acide salicylique et deux de ses dérivés, salicylates de sodium et de lithium, dans un mélange de solvants (eau-méthanol) à 25°C à des concentrations inférieures à 0.01 mol/l.

Ces deux équations se basent sur deux modèles physiques différents de la solution d'électrolytes : l'équation Hsia-Fuoss qui se base sur le modèle primitif et celle de Fuoss78 qui se base sur le modèle de la cosphère de Gurney.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons vu que :

1. La valeur de la déviation standard, basée sur la conductance équivalente expérimentale et théorique, calculée par les deux méthodes montre que celle de Fuoss78 décrit mieux le phénomène de transport de ces trois électrolytes et ce pour un intervalle de valeurs de constante diélectrique des solvants comprises entre 78.48 et 36.63, tandis que celle de Hsia-Fuoss, était acceptable dans des intervalles plus restreints. Cette différence est due au fait que les interactions à courte portée, ion-ion et ion-solvant qui gèrent la formation des paires d'ions en contact, sont négligées dans la théorie de Hsia-Fuoss alors qu'elles sont prises en compte dans l'expression de K_A de Fuoss 78.

2. Ensuite, l'équation de Fuoss78 a été utilisée pour étudier les paramètres conductimétriques de chaque électrolyte ainsi que ceux qui en résultent.

Dans le cas de l'acide salicylique, nos valeurs de Λ_0 et de K_A étaient similaires à celles trouvées dans la littérature en appliquant d'autres méthodes d'analyse. Ce qui n'était pas le cas pour les salicylates de sodium et de lithium pour les quelles nous n'avons trouvé aucune étude conductimétrique dans le mélange eau-méthanol pour un large intervalle de pourcentage massique du méthanol.

La variation de la conductance équivalente molaire expérimentale en fonction de la racine carrée de la concentration ainsi que les valeurs de K_A calculées confirment que l'acide salicylique est un électrolyte faible et que le salicylate de sodium est un électrolyte plus fort que le salicylate de lithium dans ce mélange de solvants. Nous concluons que la constante

diélectrique macroscopique du solvant n'est pas le seul paramètre qui décrit le pouvoir dissociant de ces systèmes à des concentrations inférieures à 0.01 mol/l.

La formation des liaisons hydrogène intramoléculaires dans l'ion salicylate et intermoléculaires avec les molécules de CH₃OH et H₂O créent un environnement stable autour de cet anion ce qui se traduit par une légère variation de sa conductance équivalente limite avec la composition massique du cosolvant. Quant à celle des deux cations Na⁺ et Li⁺, elle est différente dans les deux régions indiquant une différence dans le processus de solvation, dans les interactions ion-ion, ion-solvant ainsi que solvant-solvant. Cette variation montre que les liaisons hydrogène ont une structure dynamique dans la quelle elles se brisent et se forment durant un temps égal à 3.10⁻¹² seconde qui est supérieur aux taux Brownien.

Les variations des produits de Walden avec la composition massique du méthanol ainsi que les conductances équivalentes ioniques de H_s⁺, Sal⁻, Na⁺ et Li⁺ ont montré l'influence de la liaison hydrogène sur le processus de solvation et d'association au sein de ces trois électrolytes. Pour tous ces ions étudiés, la conductance équivalente diminue avec l'addition du méthanol dans la région riche en eau et cette diminution est attribuée à l'augmentation de l'interaction ion-solvant et celle dipôle-dipôle de la liaison hydrogène entre les molécules d'eau et du méthanol. Alors que dans la région riche en méthanol, exception faite pour le proton solvaté, la conductance équivalente augmente. Cette augmentation est interprétée en termes de diminution dans l'interaction solvant-solvant qui se manifeste par une décroissance dans la valeur de la viscosité et elle ne peut l'être en termes d'une interaction électrostatique ion-solvant.

Les résultats du calcul de la distance entre deux ions de signe opposé ont mis en évidence de façon quantitative que leurs représentations comme des sphères rigides de même dimension se déplaçant dans un milieu continu est une approximation loin de leur configuration réelle.

Enfin cette étude a permis d'estimer les coefficients de diffusion limites ainsi que les rayons des ions solvatés dans le mélange eau-méthanol à 25°C qui n'avaient pas été données dans la littérature.

Perspectives

Le travail entrepris dans cette thèse offre de nombreuses perspectives de recherche telles que :

1. Obtenir un accord quantitatif avec l'expérience, un modèle d'un ion dans une solution d'électrolytes réaliste doit être pris en considération. Ce modèle doit aussi inclure les caractéristiques de cet ion telles que : la densité de charge, la dimension, le moment dipolaire

et les paramètres microscopiques du solvant au voisinage de cet ion tels que : la constante diélectrique et la viscosité microscopiques.

2. L'étude thermodynamique à différentes températures nous permettra de calculer la variation de l'enthalpie ΔH et celle de l'entropie ΔS de la formation et du réarrangement des paires d'ions afin d'élucider les différentes interactions ion-solvant pour nos systèmes.

3. Etendre la même étude à différentes températures et avec d'autres alcools à degré élevé permettrait d'étudier l'effet de la liaison hydrogène sur les processus de solvation et d'association. Comme ça permettrait d'identifier la nature des interactions ion-solvant et solvant-solvant qui se manifestent dans ces différents systèmes.

4. Etendre cette étude à des concentrations plus élevées afin d'étudier l'effet des forces à courte portée qui jouent un rôle important dans les différentes interactions et la formation des paires d'ions au sein de ces solutions ce qui pourrait apporter plus de clarté sur la corrélation entre leurs phénomènes de transport et leurs propriétés pharmacologiques.

REFERENCES

1. A.W. Jhonson. *Invitation à la chimie organique*, éditions De Boeck université, **2003**
2. C.Ouahes. *Chimie organique*, office des publications universitaires Alger, **2003**
3. D.Voet et G. Voet. *Biochimie*, éditions de Boeck université, **2005**
4. W.H.Lee et R.J.Wheaton. *J.C.S.Faraday II*, 74, p :1128, **1978**
5. I.M. Strauss et M. C. R. Symons. *J.C.S.Faraday Trans.1*, 73, p : 1796, **1977**
6. G. Atkinson et S. K. Kor. *J. Phys. Chem*, 69, 1, p : 128, **1965**
7. R. Buchner et G. Hefter. *J. Solution. Chem*, 31,7, p : 521, **2002**
8. A. Anderko et al. *Fluid. Phase. Equilib*, 194-197, p :123, **2002**
9. R. L. Kay. *Pure & Appl. Chem*, 63, 10, p : 1393, **1991**
10. M. H. Lietzke et al. *Proc.N.A.S*, 59 , p :39, **1968**
11. M. R. Wright. *An introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*, John.wiley&sons, Ltd, **2007**
12. L. Antropov. *Electrochimie théorique*, éditions Mir Moscou, **1979**
13. R.Ouahés et B.Dévallez. *Chimie générale*, Office des publications universitaires, **2005**
14. J. Barthel et M. Kleebauer. *J. Solution. Chem*, 20, 10, p:977, **1991**
15. D. R. Crow. *Principles and applications of electrochemistry*, third Edition, london Chapman and Hall , **1988**
16. H.S Harned et B. B. Owen. *The physical Chemistry of electrolytic Solutions*, second edition, Reinhold Publishing corporation New York , **1957**
17. L. Onsager et R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem.* 36, p : 2689, **1932**
18. J.J. Baeza Baeza et G. Ramis. Ramos. *Talanta*, 43, p :1579, **1996**
19. R. M. Fuoss et H. Sadek. *J. Am.Chem.Soc*, 76, p: 5902, **1954**
20. J. Barthel et al. *Faraday. Discussion. Chem. Soc*, 64, p:285, **1977**
21. A. A. Reznikov et V. A. Shaposhnik. *Russian. J. Phys. Chem. A*, 81, 2, p: 179, **2007**
22. A.A. Chialvo et al. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 5, p: 1828, **2010**
23. M. Aghaie et Z. Shahamat. *J. Chem. Eng. Data*, 58, 2, p :383, **2013**
24. H. Sadek et R. M. Fuoss. *J. Am. Chem. Soc*, 72, p: 301, **1950**
25. H. Sadek et R. M .Fuoss. *J. Am. Chem. Soc*, 76, p:5905, **1954**
26. W. R. Gilkerson. *J. Chem. Phys*, 25, 6, p :1199, **1956**
27. N. H. EL Hammamy et al. *Int. J. Pharm. Bio. Sci*, 1, 2, p:1, **2010**
28. R. M. Fuoss. *J. Am. Chem. Soc*, 80, p :5059, **1958**
29. R. M. Fuoss. *J. Solution. Chem*, 15, 3, **1986**
30. R.M.Fuoss et L. Onsager. *Proc. N. A. S*, 47, p : 818, **1961**
31. M. L. Restrepo et W.G. Chapman. *J. Chem. Phys*, 100, p: 8321, **1994**
32. V. Teplukhin. *Russ. Chem. Bull*, 48, 5, **1999**
33. J. A. Purton et al. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 15, p: 6219, **2013**
34. J. Huang. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 16, p : 204, **2014**
35. R. Sarma et P. Sandip. *J. Phys. Chem. B*, 116, 9, p: 2831, **2012**

36. E. Pluhařová et al. *J. Phys. Chem. Letters*, 4, 23, p: 4177, **2013**
37. R. Zhang et W. Zhuang. *J. Phys. Chem. B*, 117, 49, p: 15395, **2013**
38. J. Ping Zeng et al. *J. mol. liquids*, 183, p :1, **2013**
39. L. Iberl et J. Barthel. *J. Solution. Chem*, 16, 12, p: 957, **1987**
40. R. Lteif et al. *Eur. Poly. J*, 37, 4, p : 627, **2001**
41. D. Feakins et al . *J. solution. Chem*, 43, p :40, **2013**
42. R. Zarrougui. *J. Solution. Chem*, 39, p : 921, **2010**
43. D.N. Bopege. *J. Solution. Chem*, 42, p : 584, **2013**
44. E. Hawlicka. *Chem. Soc. Rev* , p :367, **1995**
45. D. S. Gill., *J. Chem. Soc., Faraday Tran*, 77, 751, **1981**
46. R. Zwanzig. *J. Chem. Phys*, 52, p: 3625, **1970**
47. O. Zybailo. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 12, p : 8093, **2010**
48. J. Bisquert. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 10, p: 3175, **2008**
49. F. Martelli. *Pure. Appl. Chem*, 85, 1, p: 237, **2013**
50. J. Barthel et al. *J. Solution. Chem*, 9, 3, p : 209, **1980**
51. E.W. Washburn. *J. Am. Chem. Soc.*, p: 569, **1917**
52. L. Onsager. *Physik. Z*, 38, p: 277, **1927**
53. E. Pitts. *Proc. Roy. Soc. A*, 217, p :4, **1953**
54. K. N. Kaka. *J. Chem*, p : 1, **2013**
55. J. Rosenfarb et J.A. Caruso. *J. Solution. Chem*, 5 , 5, p : 355, **1976**
56. B. J. Barker et P. G. Sears. *J. Phys. Chem*, 78, 26, p : 2687, **1974**
57. S. D. Klein et al. *J. Solution. Chem*, 10, 5, p : 333, **1981**
58. R. M. Fuoss et L. Onsager. *J. Am, Chem. Soc*, 61, p: 668, **1957**
59. D. M. Seo et al. *J. Electrochem. Soc*, 160, 8, p: A1061, **2013**
60. M. SH. Ramadan et N. M. El-Mallah. *Der .Chemica .Sinica*, 4, 3, p: 100, **2013**
61. J. C. Justice. *Pure & Appl. Chem*, 57, 8, p: 1091, **1985**
62. L.P. Safonova et A. M. Kolker., *Russian. Chem. Rev*, 61, 9, p: 959, **1992**
63. J. Quint et A. Viillard. *J. Chim. phys*, 72, p: 335, **1975**
64. R. M. Fuoss. *J. Am. Chem. Soc*, 79, 13, p: 3301, **1957**
65. S. F. Lincoln et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, p: 413, **1985**
66. A.A. Abramov et al. *Mendeleev. Commun*, 12, p : 240, **2002**
67. B. Chaudhuri et R. Banerjee. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, p: 3451, **1998**
68. R.M. Fuoss et K.L Hsia. *Proc. N. A. S*, 57, p : 1550, **1967**
69. R. F. Prini. *Trans. Faraday. Soc*, 65, p : 3311, **1969**
70. G. H. Zimmerman et R. H. Wood. *J. Solution. Chem*, 31, 12, p: 995, **2002**
71. A. Kuba et E. Hawlicka. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5, p: 4858, **2003**
72. A. Wahab et S. Mahiuddin. *J. Solution. Chem*, 34, 5, p: 537, **2005**
73. A. D'Aprano et al. *J. Solution. Chem*, 26, 7, p: 649, **1997**
74. R. Dewan et al. *Fluid. Phase. Equilib.* 358, p: 233, **2013**
75. A. Dukhin et S. Parlia. *Curr. Opin. Colloid .Interface. Sci*, 18, 2, p: 93, **2013**
76. J. Barthel et al. *J. Solution. Chem*, 15, 7, p: 531, **1986**
77. R. M. Fuoss et L. Onsager. *J. Phys. Chem*, 66, p: 1722, **1962**
78. R. M. Fuoss et L. Onsager. *J. Phys. Chem*, 67, p: 621, **1963**
79. R. M. Fuoss et L. Onsager. *J. Phys. Chem*, 67, p : 628, **1963**

80. R.M.Fuoss et al. *J. Phys. Chem*, 69, 1, p : 2581, **1965**
81. G.Petrella et A. Sacco., *J. Chem. Soc, Faraday. Trans I*, 74, p: 2070, **1978**
82. G. Petrella. *J. Solution. Chem*, 10, 2, p : 129, **1981**
83. S. Katsuta. *J. Solution. Chem*, 36, p: 531, **2007**
84. L. Onsager et S.W.Provencher. *J. Am. Chem. Soc* , 90, 12, p : 3134, **1968**
85. R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem*, 79, p : 525, **1975**
86. R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem*, 82, 22, p : 2427, **1978**
87. M.V. Ramanamurti et L. Bahadur. *Electrochimica. Acta*, 25, p : 601, **1980**
88. I. Banik et M. N. Roy. *Ionics*, p : 1011, **2014**
89. M. N. Roy et al. *Thermochimica. Acta* , 547, p: 89, **2012**
90. L. Vlaevet V. Georgieva . *J. Solution. Chem*, 34, 8, p: 961, **2005**
91. N. G. Tsierkezos et I. E. Molinou. *J. Solution. Chem*, 36, p: 153, **2007**
92. A. Apelblat . *J. Solution. Chem*, 40, p:1234, **2011**
93. W.H.Lee et R.J. Wheaton. *J. C. S. Faraday II*, 74, p :743, **1978**
94. W. H. Lee et R.J. Wheaton. *J. C. S. Faraday II*, 74, p :1456, **1978**
95. W. H. Lee et R.J. Wheaton. *J. C. S. Faraday II*, 74, p :1128, **1978**
96. A. Patterson. *Proc. N. A. S*, 39, p:146, **1953**
97. J. F. Skinner et R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem*, 70, 5, p: 1426, **1966**
98. E. L. Custer et R. M. Fuoss. *J. Phys. Chem*, 71, 13, p: 4459, **1967**
99. R. M. Fuoss. *Proc. N. A. S*, 45 , p: 807, **1959**
100. D. J. Barnes et al. *Can. J. Chem*, 52, p: 1966, **1974**
101. M. Pankowski. *J. organometallic. Chem*, 110, p: 331, **1976**
102. H. Temel et al. *Russian. J. Inorganic. Chem*, , 51, 2, p: 274, **2006**
103. G.H Rounaghi et al. *J. Inclus. Phenom. Macro. Chem*, 55, p: 167, **2006**
104. B.S. Krungal. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 79, p: 571, **1983**
105. J. B. Ramsey et E.L.Colichman. *J. Am. Chem. Soc*, 69, p: 3041, **1947**
106. A. K. Mishra et K.N.Tandon. *J. Electrochem. Soc*, 121, 1, p: 91, **1974**
107. R. M. Fuoss. *J. Am. Chem .Soc*, 57, p: 488, **1935**
108. T. Shedlovsky. *J. Franklin. Institut*, 225, p: 739, **1938**
109. R. M. Fuoss et T. Shedlovsky. *J. Am. Chem. Soc*, 71, p: 1496, **1949**
110. J. T. Denison et J.B. Ramsey. *J. Am. Chem. Soc*, 77, p: 2615, **1955**
111. R. M. Fuoss et C.A. Krauss. *J. Am. Chem. Soc*, 79, 13, p : 3304, **1957**
112. Y. Xue et S.J.Traina. *Environ. Sci. Technol.* , 30, p : 3177, **1996**
113. C. A. Krauss et L. G. Bray. *J. Am. Chem. Soc*, 35, p: 1337, **1913**
114. J. C. Justice. *Electrochim. Acta*, 16, p :701, **1971**
115. M.K.N Sadiq et M.Z.I Khan. *J. Solution. Chem*, 22, p: 437, **1993**
116. M.K.N Sadiq et al. *J. Chem. Eng. Data*, 38, p: 288, **1993**
117. L.G. Bray et al. *J. Chem. Soc*, p: 2405, **1957**
118. N. Papadopoulas et A. Avranas. *J. Sol. Chem*, 20, 3, p :293, **1991**
119. A.K.Mandal et al. *Bull. Chem. Soc . Jpn* , 49, p: 1829, **1976**
120. K.M. Solntsev et al. *J. Phys. Chem A*, 104, p: 4658, **2000**
121. E. D. Katz et al. *Anal. Chem*, 61, p: 349, **1989**
122. T. L. Broadwater et R. L. Kay. *J. Phys. Chem*, 74, p: 3802, **1970**
123. R. L. Kay et T .L. Broadwater. *Electrochim. Acta*, 16, p: 701, **1971**

- 124.R. L. Kay et T. L. Broadwater. *J. Solution. Chem*, 5, p: 57, 1976
- 125.N.H.El-Hammamy et al. *Der. Chemica. Sinica*, 2,3, p: 51, 2011
- 126.M. B. Rogač. *Acta. Chim. Slov*, 56, p: 70, 2009
- 127.N. J. I. Bath et M. N. Manjunatha. *Arch. Appl. Sci. Res*, 3, p: 362, 2011
- 128.W. H. Xuebao. *Acta Physico. Chimica. Sinica*, 12, p: 75, 1996
- 129.F. I. Dossoki, *J. Mol. Liquids*, 151, p: 1, 2010
- 130.M .Tisser et G. Douhret. *J. Solution. Chem*, 7, p: 87, 1978
- 131.H.Weixiang et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35, 4,p: 1597, 2006
- 132.H. Sadek et R. M. Fuoss. *J. Am. Chem. Soc*, 81, p: 4507, 1959
- 133.E. Hawlicka. *Chem. Soc. Rev*, p: 365, 1995
- 134.A. Apelblat. *J. Phys. Chem. B*, 112, p : 703, 2008
- 135.F. Prini et J.C.Justice. *Pure et Appl. Chem*, 56,p: 541, 1984
- 136.Dran Aurbach. *Nonaqueous Electrochemistry* ,CRC, Press,1999