

Chapitre 2 :

Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

Loi de Debye-Huckel, activité (1923)

Dans les solutions diluées, l'activité d'un électrolyte s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration devient trop élevée, il est nécessaire de corriger le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité

Notion d'activité

Un ion donné dans une solution non diluée est entouré d'une atmosphère ionique, où prédominent les ions de signes contraires.

Les écarts avec les lois des solutions diluées sont notables ; pour tenir compte de ces écarts on fait des corrections de concentrations.

Activité d'un ion

On appelle activité la concentration corrigée, c'est une concentration apparente effective à laquelle l'ion agit dans les réactions chimiques.

Activité d'un électrolyte

L'activité d'un électrolyte est le produit d'activité ionique, pour un électrolyte AB cette activité est donnée par :

$$a = a_+ a_-$$

Coefficient d'activité

On appelle coefficient d'activité γ le rapport de l'activité à la concentration

$$\gamma = \frac{a}{C}$$

Pour un cation $\gamma_+ = \frac{a_+}{C_+}$ et pour un anion $\gamma_- = \frac{a_-}{C_-}$

Pour les solutions diluées $a = C$

Moyen d'activité et activité moyenne

Pour les électrolytes biatomique de type AB exemple NaCl

$$a_+ = \gamma_+ C \quad \text{et} \quad a_- = \gamma_- C$$

$$a = a_+ a_- = \gamma_+ \gamma_- C^2$$

On définit alors le coefficient Moyen d'activité et l'activité moyenne comme suit :

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

$$a = \gamma_{\pm}^2 C^2$$

Pour les électrolytes polyatomique de type A_pB_q exemple $CaCl_2$

$$a_+ = \gamma_+ p C \quad \text{et} \quad a_- = \gamma_- q C$$

$$a = a_+^p a_-^q = C^p C^q p^p q^q \gamma_+^p \gamma_-^q$$

Le coefficient Moyen d'activité et l'activité moyenne dans ce cas est

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[p+q]{\gamma_+^p \gamma_-^q}$$

$$a = p^p q^q C^{p+q} \gamma_{\pm}^{p+q}$$

Force ionique

Définition

Le coefficient d'activité d'une espèce ionique peut être calculé par les lois de l'électrostatique qui prennent en compte les interactions attractives et répulsives qui existent respectivement entre espèces ioniques de signes contraires et de même signe.

Ces modèles font intervenir un paramètre qui a la dimension d'une concentration (mol/l) et qui s'appelle la force ionique I son unité est le Debye.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

Dans cette formule, z_i est le nombre de charge de l'espèce i et c_i sa concentration molaire.

La force ionique est liée à la concentration molaire par la relation suivante :

$$I = KC$$

K est une constante qui dépend de la valence des ions.

Le tableau suivant montre la constante K pour différentes valeurs de charge

Cation/anion	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	4	12	42	16

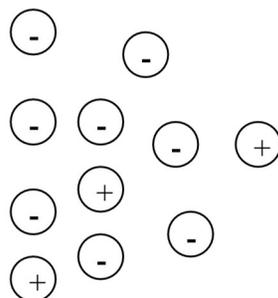
Le modèle de Debye-Hückel sert à calculer le coefficient d'activité. Le modèle repose sur la modélisation de l'écart à l'idéalité des solutions par l'effet dû aux interactions électrostatiques entre les ions de la solution.

Model des ions dans la théorie de Debye-Hückel

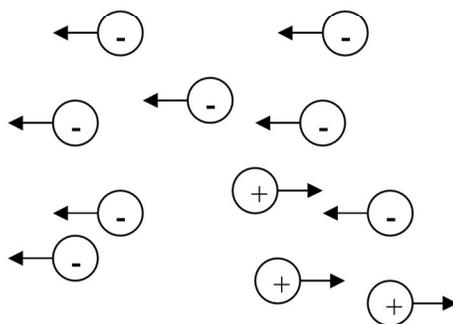
Arrhenius a attribut la variation de la conductivité équivalant avec la concentration des électrolytes faibles à la dissociation, mais il ne peut rendre compte de cette variation observée pour les électrolytes forts.

La théorie de Debye-Hückel est la base de la conception moderne des électrolytes forts.

Considérons la conductivité d'un électrolyte fort, complètement dissocié en solution, NaCl par exemple. Chaque ion sodium attire les ions chlorures et tend à repousser les autres ions sodium. Donc chaque ion sodium est entouré par un nuage dans lequel prédominent les ions chlorures. Inversement, chaque ion chlorure est entouré par un nuage dans lequel les ions sodium son majoritaires.



Supposons qu'un courant électrique travers la solution, l'ion sodium se déplace vers la cathode, tandis que son nuage évolue dans le sens opposé. Le nuage initiale est donc détruit, un nouveau nuage se forme, pratiquement un bref délai est nécessaire pour que l'opération s'effectue totalement. Ainsi, avant que le nuage disparaisse, l'ion sodium se trouve décentré et retenu en arrière par apport à la direction du champ électrique, ce qui diminue sa vitesse de déplacement.



D'autre part, du fait de l'hydratation des ions chlorures, le nuage contient des molécules d'eau, ce qui augmente le rayon du nuage.

Si la solution est diluée, les ions sont éloignés les uns des autres et la densité du nuage se diminue, les forces d'interaction interioniques diminuent alors la vitesse de l'ion augmente et la conductivité équivalente de la solution croît.

Cette variation continue jusqu'à la dilution infinie, dans laquelle les ions sont séparés les uns des autres par une distance infinie et les interactions deviennent nulles. A dilution infinie la conductivité est maximale.

A partir de ces hypothèses, Debye et Hückel tirent une expression mathématique, valable uniquement pour les solutions diluées, reliant la conductivité équivalente à la conductivité équivalente limite

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)\sqrt{C}$$

A et B sont des constantes dépendant de la concentration et de la nature du solvant.

Debye et Hückel ont établie la relation très simplifiée suivante qui représente la variation du coefficient ionique d'activité avec la concentration à dilution infinie.

$$\log \gamma_i = -0.51 Z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

De même manière, on peut écrire une expression générale pour les coefficients d'activité moyen d'un électrolyte AB.

$$\log \gamma_{\pm} = -0.51 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

Cette relation s'applique seulement aux solutions infiniment diluées, mais elle donne encore des résultats plus ou moins acceptables jusqu'à la concentration 0.1 mol/l pour des électrolytes faibles.

Dans la version seulement simplifiée du modèle de Debye-Hückel, l'expression de la variation du coefficient ionique d'activité est donnée par

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0.51 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + 0.0033 R_i \times \sqrt{I}}$$

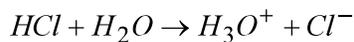
R_i est le diamètre de l'ion hydraté exprimé en pm.

Application du modèle de Debye-Hückel

Calcul de pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 0.1 mol/l.

- Calcul par le modèle très simplifié

L'équation de dissociation de l'acide est



Calculant la force ionique

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1 \text{ mol/l}$$

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -0.51 \times 1^2 \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0.851$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -0.51 \times 1^2 \sqrt{0.1} = -0.161 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0.851$$

Calcul du coefficient d'activité moyen

$$\gamma_{\pm} = 1 + \sqrt{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1} = \sqrt{0.851 \times 0.851} = 0.851$$

Calcul du pH :

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1.07$$

- Calcul par le modèle simplifié

Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :

$$\log \gamma_{H_3O^+} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 900 \times \sqrt{0.1}} = -0.0832 \quad \text{soit} \quad \gamma_{H_3O^+} = 0.920$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -\frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + 0.0033 \times 300 \times \sqrt{0.1}} = -0.123 \quad \text{soit} \quad \gamma_{Cl^-} = 0.885$$

Calcul du coefficient d'activité moyen

$$\gamma_{\pm} = 1 + \sqrt{\gamma_{H_3O^+}^1 \gamma_{Cl^-}^1} = \sqrt{0.920 \times 0.885} = 0.902$$

Calcul de pH

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{\pm} \times [H_3O^+] = 1.04$$

La valeur expérimentale de pH = 1.11.