

Chapitre II : Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes

II. 1.Dissociations électrolytiques

Svante Arrhenius développa en 1892 un modèle pour expliquer le phénomène de dissociation électrolytique des substances dans l'eau. Ce modèle fut perfectionné par Peter Debye et Erich Hückel, qui explique la conductibilité électrolytique. Cette théorie fut complétée par Gilbert Newton Lewis.

La substance dissoute est décomposée en deux groupements simples ou complexes de charge électrique opposée appelés ions. Lors du passage du courant, il y a transport des ions vers les électrodes ; l'ion positif se dirige vers la cathode, d'où son nom de cation (ion hydrogène, ions métalliques, etc.) et l'ion négatif ou anion vers l'anode.

Traditionnellement, on distingue les électrolytes forts, qui sont dissociés complètement en solution diluée (bases et acides forts et leurs sels), et les électrolytes faibles, qui ne sont que partiellement dissociés (la plupart des acides organiques).

II.2.Dissolution d'un composé ionique dans un solvant polaire

La dissolution d'un composé ionique se fait en trois étapes : dissociation, solvatation, puis dispersion.

➤ Dissociation

Lorsqu'un composé ionique AB est plongé dans l'eau, les molécules du solvant assimilables à des dipôles électriques, viennent arracher par interaction électrostatique les ions du solide (cristal) en présentant leur pôle + aux anions et leur pôle – aux cations.

Attirés par les molécules du solvant polaire, les ions se libèrent du cristal ionique : c'est la dissociation.

Le cristal AB libère ainsi des ions A^{a+} et des ions B^{b-} , qui peut être illustré comme suit :

Les molécules AB et H_2O peuvent être présentées sous les formes suivantes :

$A-B : {}^{+a}A-B^{b-} ; H_2O :$

- l'eau détache les ions A^{a+} et B^{b-} de la structure cristalline.
- l'eau dissocie ces ions par insertion entre ces ions.

➤ Solvatation des ions

Les ions détachés du cristal se retrouvent alors entourés de molécules d'eau par attraction électrostatique : les cations sont cernés par des molécules d'eau présentant leur côté négatif alors que les anions sont cernés par des molécules de solvant présentant leur côté positif. On dit que les ions sont solvatés (hydratés). Le nombre de molécules de solvant autour d'un ion donné dépend de la dimension de l'ion et de sa charge électrique.

Remarques

- Dans le cas où le solvant est de l'eau, on parle d'hydratation et d'ions hydratés. On note alors les ions hydratés A^{+}_{aq} et B^{+}_{aq} pour signifier que ces ions sont hydratés en solution aqueuse.
- L'ion H^{+} provenant d'un atome d'hydrogène n'est qu'un proton ; dans l'eau, il s'hydrate en se liant à une molécule d'eau et forme alors l'ion oxonium H_3O^{+} . On écrira ainsi H^{+}_{aq} ou $H_3O^{+}_{aq}$.

➤ Dispersion des ions solvatés

Entourés de molécules d'eau, les ions voient leurs interactions respectives affaiblies. Ils vont donc se disperser alors dans toute la solution aqueuse, d'autant plus vite si l'on agite la solution pour qu'elle devienne homogène. Les ions pouvant alors se déplacer, la solution ionique conduira le courant électrique.

II.3. 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**.

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

II.4. Activité

Ion: on appelle activité (**notée a**) la concentration corrigée. C'est une concentration apparente effective à laquelle l'ion agit dans les réactions chimiques.

Électrolyte: l'activité d'un électrolyte est le produit d'activité ionique, pour un électrolyte AB. Cette activité est donnée par :

$$a = a_{+} a_{-}$$

II.5. Coefficient d'activité

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

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

Cations :

$$\gamma_{+} = \frac{a_{+}}{C_{+}}$$

Anions:

$$\gamma_- = \frac{a_-}{C_-}$$

Pour les solutions diluées:

$$a = C$$

II.6. Activité moyenne

Pour les électrolytes biatomique de type AB exemple NaCl:

$$a_+ = \gamma_+ C$$

↓

$$a_- = \gamma_- C$$

↓

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

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 $A_p B_q$:

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

II.7. Force ionique

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.

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

Z_i : est le nombre de charge de l'espèce i et C_i sa concentration molaire

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 :

$$\log \gamma_i = -0.51 Z_i^2 \sqrt{I}$$

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

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0.51 \times Z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + 00033 R_i \times \sqrt{I}}$$

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.

II.8. Loi de Faraday

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique, on observe le passage d'un courant électrique et simultanément une série de réaction chimiques à la surface de contact électrode –électrolyte , dégagement gazeux , dépôt de substances, dissolution des électrodes, apparition de nouvelles substances.

Première loi de Faraday : la quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

Deuxième loi de Faraday : les poids des divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

Lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction, due au passage d'un courant d'intensité I , une quantité de matière se forme ou disparaît, elle est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{MIt}{nF} \text{ et } It = Q_t$$

Avec : (m) : masse de produit formée à l'électrode ; (M) Masse atomique (g/mol); (n) : nombre d'électrons par mole de produit formé ; (I) : Intensité du courant d'électrolyse (Ampère) ; (t) : Temps d'électrolyse (secondes) ; (F) : Constante de FARADAY (96500 Coulomb).

II.9. Rendement faradique :

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur ou la pile ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée le rendement faradique est inférieur à 1, on le définit comme suit :

$$\rho_F = \frac{m}{m_{th}}$$

Où m est la masse obtenue au cours de l'électrolyse et m_{th} la masse théorique calculée par la loi de Faraday.