

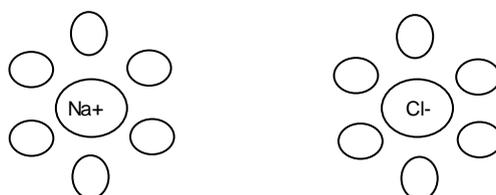
CHAPITRE 4 : SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

NOTION D'ACTIVITE

CALCUL DU COEFFICIENT D'ACTIVITE

A. INTRODUCTION

On vient de montrer au chapitre précédent que lorsque l'on dissout un solide ionophore ou ionogène dans un solvant moléculaire, le soluté se dissocie en ions et que ceux-ci sont solvatés.



Cependant, les molécules de solvant dipolaires ne saturent pas complètement les charges des ions centraux et il subsiste toujours des attractions entre Na^+ et Cl^- . Celles-ci conditionnent la structure d'ensemble de la solution électrolytique et entraînent pour cette dernière un écart sensible aux lois des solutions diluées non électrolytiques.

Ces attractions interioniques sont contrecarrées par l'agitation thermique et par la solvataion des ions. Il s'établit un équilibre entre ces diverses influences, et une partie plus ou moins grande de l'électrolyte est dissociée.

On divise les électrolytes en deux groupes :

- **les électrolytes forts** : la dissociation est totale



- **les électrolytes faibles** : la dissociation est réversible



On est donc amené à introduire la notion **d'activité**.

Dans toutes les relations, on remplace concentration par activité :

$$\begin{aligned} \text{pour un ion : } a_i &= f_i \cdot C_i & C_i &= \text{concentration en mol/l} \\ \text{et } \lim_{C_i \rightarrow 0} f_i &= 1 \\ \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln a_i \end{aligned}$$

On convient de définir comme état standard pour les solutions électrolytiques, une solution idéale d'activité unitaire.

Le coefficient d'activité $f_{(i)}$ est une fonction de la force ionique de la solution, celle-ci est définie par :

$$J = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i$$

La théorie de Debye-Hückel, basée sur la notion d'atmosphère ionique, permet d'obtenir l'expression du coefficient d'activité en fonction de la force ionique dans le cas des électrolytes forts. Les résultats auxquels on arrive sont repris ci-après :

Pour $J < 0,01$	$\log f_i = - a \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}$
$J < 0,05$	$\log f_i = \frac{- a \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + b \cdot r_i \cdot \sqrt{J}}$
$J > 0,1$	$\log f_i = \frac{- a \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + b \cdot r_i \cdot \sqrt{J}} + a' \cdot J$

Pour $J > 0,5$ il est très difficile de calculer le coefficient d'activité.

Avec	a, a', b	\equiv constantes
	r_i	\equiv rayon de l'ion solvaté
	c_i	\equiv concentration de l'ion i
	z_i	\equiv charge de l'ion i

Atmosphère ionique :

→ la distribution des ions autour d'un ion donné est boltzmanienne

La théorie de Debye-Hückel permet le calcul du coefficient d'activité relatif à une espèce ionique. Les électrolytes étant toujours constitués d'anions et de cations, il faut considérer autant de coefficients d'activité qu'il y a d'entités ioniques.

Au minimum, pour des solutions d'électrolytes simples et uniques, on doit considérer deux coefficients d'activité ionique qui, à priori, n'ont pas de raison d'être les mêmes.

Cependant, expérimentalement, il ne sera pas possible de mesurer séparément ces coefficients ioniques individuels f_+ et f_- vu l'impossibilité de réaliser des solutions ne contenant qu'une seule espèce d'ions (uniquement des anions ou uniquement des cations).

Cela entraîne la nécessité de définir des activités moyennes pour un électrolyte complet et d'établir des relations entre ces activités moyennes et les activités anioniques ou cationiques; ces dernières sans être directement accessibles à la mesure sont néanmoins calculables par la théorie de Debye et Hückel.

B. ACTIVITE DES ELECTROLYTES - NOTION D'ACTIVITE MOYENNE

Prenons le cas d'un électrolyte MA (ex : NaCl), le potentiel chimique de chacun des ions est donné par :

$$\begin{aligned}\mu_{M^+} &= \mu_{M^+}^\circ + RT \ln C_{M^+} + RT \ln f_{M^+} \\ \mu_{A^-} &= \mu_{A^-}^\circ + RT \ln C_{A^-} + RT \ln f_{A^-}\end{aligned}$$

La contribution moyenne à l'énergie libre du système à partir d'une mole de chacun des ions M^+ et A^- sera donnée par :

$$\frac{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}}{2} = \frac{\mu_{M^+}^\circ + \mu_{A^-}^\circ}{2} + RT \ln \left(C_{M^+} \cdot C_{A^-} \right)^{1/2} + RT \ln \left(f_{M^+} \cdot f_{A^-} \right)^{1/2}$$

On définit ainsi des grandeurs moyennes :

$$\begin{aligned}\mu_{\pm} &= \frac{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}}{2} && \text{potentiel chimique moyen} \\ \mu_{\pm}^\circ &= \frac{\mu_{M^+}^\circ + \mu_{A^-}^\circ}{2} && \text{potentiel chimique standard moyen} \\ C_{\pm} &= \left(C_{M^+} \cdot C_{A^-} \right)^{1/2} && \text{concentration ionique moyenne} \\ f_{\pm} &= \left(f_{M^+} \cdot f_{A^-} \right)^{1/2} && \text{coefficient d'activité moyen}\end{aligned}$$

Les énergies libres étant additives

μ_{\pm} et μ_{\pm}° sont des moyennes arithmétiques
 C_{\pm} et f_{\pm} sont des moyennes géométriques

et on a : $\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^\circ + RT \ln C_{\pm} + RT \ln f_{\pm}$

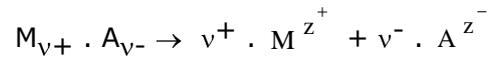
Puisqu' une mole d'ions résulte de la dissolution d'une demi-mole de sel, il en résulte que μ_{\pm} est la moitié du potentiel chimique μ_{MA} du sel

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \mu_{MA} = \mu_{\pm} \quad \text{ou} \quad \mu_{MA} = 2 \cdot \mu_{\pm}$$

μ_{MA} correspond à la variation d'énergie libre résultant de la dissolution d'une mole d'électrolyte (MA étant toujours considéré comme dissocié en solution).

Il en résulte que le coefficient d'activité moyen f_{\pm} peut être mis en relation avec la variation d'énergie libre μ_{MA} parfaitement accessible à la mesure expérimentale.

En général pour un électrolyte $M_{v^+} \cdot A_{v^-}$, on a :



$$\mu_{\pm} = \frac{v^+ \cdot \mu_+ + v^- \cdot \mu_-}{v}$$

$$f_{\pm} = \left(f_+^{v^+} \cdot f_-^{v^-} \right)^{1/v}$$

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v^+} \cdot a_-^{v^-} \right)^{1/v} \quad \rightarrow a_{sol} = \left(a_{\pm} \right)^v$$

$$C_{\pm} = \left(C_+^{v^+} \cdot C_-^{v^-} \right)^{1/v} \quad \rightarrow C_{sol} = \left(C_{\pm} \right)^v$$

Ceci permet d'écrire : $a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}$

Att : le potentiel chimique total de la solution : $\mu_{M_{v^+} A_{v^-}} = v \cdot \mu_{\pm}$

$$\begin{aligned} \mu_{sol} &= \mu_{M_{v^+} A_{v^-}} = v_+ \cdot \mu_+ + v_- \cdot \mu_- = v \cdot \mu_{\pm} \\ &= v_+ \cdot \mu_+^{\circ} + v_- \cdot \mu_-^{\circ} + v_+ \cdot RT \cdot \ln a_+ + v_- \cdot RT \cdot \ln a_- \\ &= v \cdot \mu_{\pm} = v_+ \cdot \mu_+^{\circ} + v_- \cdot \mu_-^{\circ} + v_+ \cdot RT \cdot \ln C_+ + v_- \cdot RT \cdot \ln C_- + v_+ \cdot RT \cdot \ln f_+ + v_- \cdot RT \cdot \ln f_- \\ &= v_+ \cdot \mu_+^{\circ\circ} + v_- \cdot \mu_-^{\circ\circ} + v_+ \cdot RT \cdot \ln f_+ + v_- \cdot RT \cdot \ln f_- \\ &= v_+ \cdot \mu_+^{\circ\circ} + v_- \cdot \mu_-^{\circ\circ} + v \cdot RT \cdot \ln f_{\pm} \end{aligned}$$

Si $C_j = 1$ le symbole $^{\circ\circ}$ tombe

Si on définit $\mu^{\circ\circ} = v_+ \cdot \mu_+^{\circ\circ} + v_- \cdot \mu_-^{\circ\circ}$, comme étant le potentiel chimique standard de la solution idéale, on a :

$$\mu_{sol} - \mu_{sol}^{\circ\circ} = v \cdot RT \cdot \ln f_{\pm}$$

$\Rightarrow RT \cdot \ln f_{\pm}$ représente l'écart à l'idéalité

C. CONCEPT D'ATMOSPHERE IONIQUE

A cause des interactions ioniques, il y aura en moyenne autour d'un ion donné, plus d'ions de signe contraire, que d'ions de même signe.

On considère que ces forces d'attraction sont prédominantes vis-à-vis d'autres forces telles que les forces intermoléculaires et les forces de répulsion à courte distance entre ions.

L'agitation thermique contrecarre la configuration structurale que les ions ont tendance à prendre en raison de leur attraction électrostatique mutuelle; à des températures finies, les ions ont cependant tendance à réaliser un certain arrangement dû à l'interaction ionique.

Cette structure modifiée des solutions ioniques résultant de l'interaction électrostatique et de l'agitation thermique, conduit à la conception d'**atmosphère ionique**.

D'après ce qui précède, chaque ion en solution est entouré de plus d'ions de signe opposé que d'ions de même signe.

L'atmosphère ionique peut donc être considérée comme une région sphérique répartie autour d'un ion donné et présentant une densité de charge électrique de signe opposé à celui de l'ion central.

Hypothèses de Debye - Huckel

1. Seules les forces de coulomb interviennent dans l'attraction interionique, toute autre force intermoléculaire est négligeable.
2. La constante diélectrique de la solution n'est pas essentiellement différente de celle du solvant.
3. Les ions peuvent être considérés comme des charges ponctuelles impolarisables et possédant un champ électrostatique symétrique.
4. L'énergie potentielle d'interaction ionique est petite vis-à-vis de l'énergie d'agitation thermique.
5. Les électrolytes forts en solution sont complètement dissociés à toutes les concentrations pour lesquelles la théorie est valable.

Grâce à ces hypothèses, on peut calculer l'énergie potentielle d'un ion due à son atmosphère ionique.

Autour d'un ion donné, il existe plus d'ions de signe contraire que d'ions de même signe, mais globalement, la solution est électriquement neutre.

De ce fait, l'énergie et donc le potentiel chimique de tout ion central est diminué, ceci étant le résultat de l'interaction avec son atmosphère ionique.

⇒ **notre problème est de chiffrer cet effet.**

On suppose que l'écart à l'idéalité est dû uniquement à l'interaction d'un ion avec son atmosphère.

On imagine d'abord une solution dans laquelle tous les ions ont leur position actuelle, mais pour laquelle les interactions ions-atmosphère ionique sont supprimées (solution hypothétique).

Le calcul du coefficient d'activité est de ce fait réduit au calcul de la modification de potentiel chimique lorsque la charge des ions est ramenée à la valeur réelle et que leur distribution reste identique. Cette modification du potentiel chimique vaut la variation d'énergie libre de Gibbs entre l'état hypothétique (non chargé) et l'état réel à température et pression constante, cette variation d'énergie libre de Gibbs est égale à W_e , travail électrique nécessaire pour charger les ions en solution.

Ceci suggère la démarche suivante :

1. Exprimer le potentiel chimique des ions dans la solution idéale μ°

⇒ le coefficient d'activité des ions dans la solution réelle est donnée par :

$$\mu = \mu^{\circ+} + \nu^+ \cdot RT \ln C_+ + \nu^- \cdot RT \ln C_- + (\nu^+ + \nu^-) RT \ln f_{\pm}$$

$$\mu = \mu^{\circ} + \nu \cdot RT \ln f_{\pm}$$

2. la différence $\mu - \mu^{\circ}$ est identifiée à la variation d'énergie libre lors du passage de l'état idéal, (non chargé par hypothèse) à l'état réel.

$$\Delta G_m = \mu - \mu^{\circ}$$

3. ΔG_m est identifié au travail électrique W_e nécessaire pour charger les ions et maintenir leur position dans le milieu avec leur distribution moyenne.

$$\ln f_{\pm} = \frac{W_e}{(\nu^+ + \nu^-) RT} = \frac{W_e}{\nu \cdot RT}$$

Pour charger tous les ions, anions et cations, on doit fournir une énergie :

$$W_e = \nu_+ \cdot W_{e+} + \nu_- \cdot W_{e-}$$

D. L'ATMOSPHERE IONIQUE

Dans le vide, pour un ion isolé de charge $z_i \cdot e$, le potentiel de Coulomb à une distance r est donné par :

$$\phi_i = \frac{z_i \cdot e}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

En solution deux modifications interviennent :

1ère modification :

le solvant diminue l'intensité du potentiel et si ϵ_r est la permittivité relative du solvant, le potentiel à une distance r vaut :

$$\phi_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{1}{r}$$

avec $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$

ϵ_r = permittivité relative ou cte diélectrique.

Remarque : le facteur $\frac{z_i \cdot e}{4\pi \cdot \epsilon}$ revenant souvent dans la suite on notera que :

$$Z_i = \frac{z_i \cdot e}{4\pi \cdot \epsilon} \text{ d'où } \phi_i = \frac{Z_i}{r}$$

Si $\epsilon_r > 1$, alors le potentiel est réduit.

Cette réduction est importante dans certains solvants et notamment dans l'eau ($\epsilon_r \cong 78,5$ à 25°C). Ainsi à une distance donnée, le potentiel est réduit par rapport à sa valeur dans le vide d'un facteur 100.

C'est une des raisons pour lesquelles l'eau a une si grande importance comme solvant : les interactions ioniques sont fortement réduites par le solvant; de sorte que les ions interagissent peu entre eux et ne reforment pas un cristal.

2ème modification :

La seconde modification sur le potentiel provient de l'existence de l'atmosphère ionique. Une sonde fictive mesurant le potentiel au voisinage de l'ion central va rencontrer si on l'écarte progressivement de celui-ci, les charges opposées situées dans l'atmosphère ionique et de ce fait le potentiel va décroître plus rapidement que le prévoit l'équation (2). On dit que l'ion central est couvert d'un bouclier. Lorsque cet effet de bouclier est présent et que l'on peut considérer l'ion comme ponctuel, le potentiel correct à utiliser est le potentiel de coulomb modifié dans lequel $1/r$ est remplacé par :

$$\frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{r_D}}$$

Le paramètre r_D est appelé longueur de Debye, il détermine l'intensité de l'atténuation du potentiel par rapport à sa valeur donnée par la loi de Coulomb seule.

Si r_D est grand $\frac{r}{r_D} \cong 0$ et $e^{-\frac{r}{r_D}} = 1$, dans ce cas, le potentiel atténué est le même que le potentiel non-atténué.

Si r_D est petit, le potentiel atténué est beaucoup plus petit que le potentiel non atténué, même aux courtes distances.

Le potentiel atténué dans un milieu de permittivité ϵ vaut donc :

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \cdot e^{-\frac{r}{r_D}}$$

La quantité inconnue est la longueur de Debye r_D , on peut la trouver en résolvant une équation donnant ϕ_i .

En électrostatique, le potentiel résultant d'une distribution de charges est donné par la loi de Poisson. Pour une distribution de charges donnant lieu à une symétrie sphérique, la densité de charges ρ_i à une distance r de l'ion central i est la même dans toutes les directions, le potentiel dépend uniquement de la distance r ; ce qui permet d'utiliser l'équation de Poisson en coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{d\phi_i}{dr} \right) = - \frac{\rho_i}{\epsilon} \quad (6)$$

En remplaçant le potentiel ϕ_i par sa valeur tirée de (5), on obtient :

$$\frac{\phi_i}{r_D^2} = - \frac{\rho_i}{\epsilon}$$

$$\text{et } r_D^2 = \frac{-\epsilon \cdot \phi_i}{\rho_i}$$

Pour pouvoir résoudre l'équation (8) et trouver r_D , il faut connaître la densité de charges ρ_i

Calcul de la densité de charges

Peter Debye et Erich Hückel ont pensé que la densité de charge moyenne en un point résulte de la compétition entre l'attraction électrostatique de l'ion central pour ses contre-ions et l'effet de désorganisation provoqué par l'agitation thermique.

La différence d'énergie d'un ion j de charge $z_j \cdot e$ à une position donnée de l'ion central i donnant lieu à un potentiel ϕ_i , par rapport à son énergie à l'infini (où le potentiel est nul) vaut

$$\Delta E = z_j \cdot e \cdot \phi_i$$

La distribution de Boltzmann donne alors la proportion des ions à cette position relative par rapport au sein de la solution :

$$\frac{N_j}{N_j^0} = \frac{n^{\text{bre}} \text{ d'ions } j \text{ par unité de volume à l'endroit où on a } \phi_i}{n^{\text{bre}} \text{ d'ions } j \text{ par unité de volume à l'endroit où le potentiel } = 0}$$

$$\frac{N_j}{N_j^0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \text{ avec } \Delta E = z_j \cdot e \cdot \phi_i$$

ou

$$\frac{N_j}{N_j^0} = e^{-\frac{z_j \cdot e \cdot \phi_i}{kT}}$$

La densité de charge à une distance r de l'ion central i est le nombre d'ions de chaque espèce par unité de volume multiplié par la charge de chacun d'eux (pour un électrolyte binaire, z_+ et z_-).

$$\rho_i = N_+ \cdot z_+ \cdot e + N_- \cdot z_- \cdot e$$

$$\rho_i = N_+^0 \cdot e \cdot z_+ \cdot e^{-\frac{z_+ \cdot e \cdot \phi_i}{kT}} + N_-^0 \cdot e \cdot z_- \cdot e^{-\frac{z_- \cdot e \cdot \phi_i}{kT}}$$

Hypothèse simplificatrice : l'énergie électrostatique est faible comparée à l'énergie d'agitation thermique, c'est-à-dire kT

(Si E était grand vis à vis de kT , on aurait agrégation et formation d'un solide)

Avec cette hypothèse on peut écrire :

$$e^x = 1 + x + \dots$$

et donc :

$$\rho_i = N_+^0 \cdot z_+ + N_-^0 \cdot z_- - \left(N_+^0 \cdot z_+^2 + N_-^0 \cdot z_-^2 \right) \left(\frac{e^2 \cdot \phi_i}{kT} \right) + \dots$$

Or, à cause de la condition d'électroneutralité de la solution, on a : $N_+^0 \cdot z_+ + N_-^0 \cdot z_- = 0$

$$\rho_i = - \sum_i z_i^2 \cdot N_i^0 \left(\frac{e^2 \cdot \phi_i}{kT} \right)$$

Rappelons que $N_i^0 = N_A \cdot C_i \cdot 1000$

$$\rho_i(r) = - \sum_i z_i^2 \cdot N_A \cdot C_i \cdot 1000 \cdot \frac{e^2 \cdot \phi_i(r)}{kT}$$

$$\rho_i = - N_A \cdot 1000 \cdot \sum_i z_i^2 \cdot C_i \cdot \frac{e^2 \cdot \phi_i}{kT}$$

$$\rho_i = - 2 \cdot 1000 \cdot N_A \cdot J \cdot \frac{e^2 \cdot \phi_i}{kT}$$

$$\rho_i = - \left(2000 \cdot N_A \cdot \frac{e^2}{kT} \cdot J \right) \cdot \phi_i(r)$$

Ce qui signifie que la densité de charges et le potentiel sont directement proportionnels mais de signe opposé, parce que les contre-ions prédominent dans l'atmosphère. On peut maintenant résoudre facilement l'équation (8) :

$$r_D^2 = -\varepsilon \cdot \frac{\phi_i}{\rho_i}$$

$$\frac{\phi_i}{\rho_i} = -\frac{kT}{e^2 \cdot 2000 \cdot N_A \cdot J}$$

$$\frac{\phi_i}{\rho_i} = -\frac{k \cdot N_A \cdot T}{e^2 \cdot 2000 \cdot N_A^2 \cdot J}$$

or $k \cdot N_A = R$

et $N_A \cdot e = F \rightarrow 1F = 1 \text{ mole de charges élémentaires} = 96500 \text{ C/mole}$

$$\frac{\phi_i}{\rho_i} = -\frac{RT}{2000F^2 \cdot J}$$

On tire donc :

$$r_D^2 = \varepsilon \cdot \frac{RT}{2000 \cdot F^2 \cdot J}$$

r_D augmente avec la température
 r_D diminue si J augmente

Les calculs du rayon r_D pour divers électrolytes conduisent au tableau 1 ci-après :

Tableau 1 : Valeurs de r_D en Å pour divers types d'électrolytes

Concentration en mole/litre	1-1 (NaCl)	2-1 (CaCl ₂)	2-2 (CaCO ₃)	2-3 (FeCl ₃)
10 ⁻⁴	304	176	152	124
10 ⁻³	96	55,5	48,1	39,3
10 ⁻²	30,4	17,6	15,2	12,4
10 ⁻¹	9,6	5,5	4,8	3,9

Exemple de calcul :

$$r_D = \sqrt{\varepsilon \cdot \frac{RT}{2000 \cdot F^2 \cdot J}}$$

en solution aqueuse $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$
 $= 8,854 \times 10^{-12} \times 78,5$

$$r_D = 3,04 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\frac{1}{J}} \quad (\text{en m})$$

pour NaCl 10^{-4} M

$$J = 1/2 (10^{-4} \cdot 1^2 + 10^{-4} \cdot 1^2) = 10^{-4}$$

d'où $r_D = 3,04 \cdot 10^{-8}$ m
 $r_D = 304 \text{ \AA}$

Coefficient d'activité

La méthode de calcul du coefficient d'activité consiste à déterminer le travail électrique nécessaire pour charger l'ion central lorsqu'il est entouré de son atmosphère ionique.

Il en résulte que l'on doit connaître le potentiel à la surface de l'ion dû à son atmosphère ionique; c'est la différence entre le potentiel total ϕ_i et le potentiel dû à l'ion central lui-même :

$$\phi_{\text{atm}} = \phi_i - \phi_{\text{ion central}} = Z_i \left\{ \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{r_D}} - \frac{1}{r} \right\}$$

Le potentiel à la surface de l'ion est obtenu en cherchant la limite de cette expression lorsque r tend vers 0 :

$$\phi_{\text{atm}} \underset{r \rightarrow 0}{=} Z_i \left\{ \left(1 - \frac{r}{r_D} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{r}{r_D} \right)^2 + \dots \right) / r - \left(\frac{1}{r} \right) \right\}$$

$$= - \frac{Z_i}{r_D}$$

Ceci suggère une autre interprétation de la longueur de Debye. Le potentiel de l'ion central de charge $z_i \cdot e$ dû à sa propre atmosphère est équivalent au potentiel d'une charge unique de charge opposée, $-z_i \cdot e$ à une distance r_D .

Ainsi l'atmosphère ionique agit comme si tout était concentré sur la surface d'une sphère, à une distance r_D de l'ion central.

Si la charge de l'ion central est q et non $z_i \cdot e$ (avec $q < z_i \cdot e$), le potentiel dû à son atmosphère serait :

$$\varphi_{\text{atm}} = -\frac{q}{4\pi\epsilon} \cdot \left(\frac{1}{r_D}\right)$$

Le travail nécessaire pour ajouter une charge dq à un endroit où le potentiel électrique est $\varphi_{\text{atm}}(0)$ vaut :

$$dW_e = \varphi_{\text{atm}} dq$$

Le travail total pour charger une mole d'ions vaut :

$$W_e = N_A \cdot \int_0^{z_i e} \varphi_{\text{atm}} dq = -\frac{N_A}{4 \cdot \pi \epsilon \cdot r_D} \int_0^{z_i e} q \cdot dq$$

$$W_e = -z_i^2 \cdot e^2 \cdot N_A / 8\pi\epsilon \cdot r_D = -z_i^2 F^2 / 8\pi\epsilon \cdot N_A \cdot r_D$$

Or comme :

$$\ln f_{\pm} = \left[\nu^+ \cdot W_{e,+} + \nu^- \cdot W_{e,-} \right] / RT$$

$$= - \left[F^2 / 8\pi\epsilon \cdot (\nu^+ + \nu^-) \cdot N_A \cdot r_D \right] \cdot \left[z_+^2 + \nu^- \cdot z_-^2 \right]$$

et comme on a la condition d'électroneutralité : $\nu^+ \cdot z_+ + \nu^- \cdot z_- = 0$

$$\ln f_{\pm} = - \left| z_+ \cdot z_- \right| \cdot (F^2 / 8\pi\epsilon \cdot r_D \cdot N_A \cdot RT)$$

Si on remplace r_D par sa valeur et si on reprend le logarithme en base 10, on tire

$$\log f_{\pm} = -A \cdot \left| z_+ \cdot z_- \right| \cdot \sqrt{I}$$

Pour l'eau à 25 °C, $A = 0,509$

$$\Rightarrow \log f_{\pm} = -0,509 \cdot \left| z_+ \cdot z_- \right| \cdot \sqrt{I} \quad \text{loi limite de Debye-Hückel}$$

(valable pour de faibles concentrations)

Validité de la loi limite de Debye-Hückel

Corrections et extensions

Les méthodes de mesure des coefficients d'activité seront exposées dans la suite, supposons pour l'instant que l'on sache les mesurer.

Si on porte les valeurs expérimentales (les logarithmes) en fonction de \sqrt{J} et si on compare celles-ci à la loi limite de D-H, on voit que la correspondance n'est valable que pour $J < 0,01$ (molarités de 0,001 à 0,01).

Au-dessus de ces valeurs, les différences deviennent importantes et montrent que les hypothèses faites pour établir la loi limite ne sont plus justifiées aux concentrations plus élevées.

Si on se remémore les 5 hypothèses de départ, la plus simpliste consiste à considérer l'ion comme une charge ponctuelle.

Dans le cas d'un électrolyte (1,1) :

$$r_D \cong 100 \times \text{rayon ionique pour } c \cong 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$r_D \cong 10 \times \text{rayon ionique pour } c \cong 10^{-1} \text{ mol/l}$$

Ceci nous indique que l'hypothèse de charge ponctuelle n'est plus valable, même à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} mol/l.

Si on considère que l'ion a un rayon r_1 , le potentiel de coulomb modifié prend la forme :

$$\phi_i = \left(\frac{A'}{r} \right) \cdot e^{-\frac{r-r_1}{r_D}} \quad \text{pour } r > r_1$$

A' est indépendant de r

$$\text{et } A' = Z_i / \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_D} \right]$$

Cette forme indique que l'effet de bouclier est maximum pour $r = r_1$ et que l'effet se produit pour $r > r_1$ en s'atténuant progressivement.

Si on refait tous les développements précédents, on arrive à l'équation :

$$\log f_{\pm} = - \frac{A}{1 + r_1 / r_D} |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{J}$$

r_D rayon de Debye dépend du carré de la force ionique J et on tire :

$$\log f_{\pm} = - \frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{J}}{1 + b \cdot r_i \cdot \sqrt{J}}$$

Si la solution est très diluée $A \cdot \sqrt{J} \ll 1$ et on retrouve la loi limite

$$A = 0,509 \text{ pour l'eau à } 25^\circ\text{C}$$

$$b = 3,2864 \text{ (mole}^{-1/2} \cdot \text{nm}^{-1}) \text{ dans l'eau à } 25^\circ\text{C}$$

r_i rayon de l'ion hydraté

r_i varie de 0,3 à 0,5 nm (3 à 5 Å) pour la plupart des ions

Comme $b = 3,3$ et $r \cong 0,3$, $r \cdot b \cong 1$, certains auteurs utilisent la formule :

$$\log f_{\pm} = \frac{0,509 \cdot |z_+ \cdot z_-| \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \quad (\text{solutions aqueuses à } 25^{\circ}\text{C})$$

Pour un ion seul, on tire :

$$\log f_i = \frac{0,509 \cdot z_i^2 \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}$$

Pour $J > 0,1$, on préconise la formule : (équation de Hückel)

$$\begin{aligned} \log f_{\pm} &= \frac{0,509 |z_+ \cdot z_-| \sqrt{J}}{1 + b \cdot r_i \cdot \sqrt{J}} + C \cdot J \\ &= \frac{0,509 |z^+ \cdot z^-| \sqrt{J}}{1 + 3,3 \cdot r_i \cdot \sqrt{J}} + C \cdot J \end{aligned}$$

r_i et C sont deux paramètres ajustables, à déterminer expérimentalement.
On peut prendre en général $C = -0,1 \cdot z^+ \cdot z^-$

Pour des forces ioniques supérieures à 0,5, le calcul des coefficients d'activité est compliqué et plusieurs formules empiriques ont été proposées.

$$\text{Ex : } \log f_{\pm}^M = \frac{-A |z_+ \cdot z_-| J^{1/2}}{1 + a_i \sqrt{J}} + \frac{0,06 + 0,6 B_m |z_+ \cdot z_-| J}{1 + 0,5 J / |z_+ \cdot z_-|}$$

a_i = fct de l'électrolyte
 B_m = fct de la température et du type d'électrolyte

Cette expression donne des résultats qui collent avec l'expérience jusqu'à des forces ioniques de 6 (voir références bibliographiques).

Remarque importante :

Dans la littérature, on trouve les coefficients d'activité en fonction, soit des concentrations molaires (mol/l), soit des molalités (en moles de soluté/kg de solvant), ou en fractions molaires.

On peut convertir les molalités en molarités en appliquant la formule suivante :

$$C = \frac{m \cdot d}{1 + m \cdot M_B / 1000}$$

ou inversement :

$$m = \frac{C}{d - C \cdot M_B / 1000}$$

avec $M_B \equiv$ masse moléculaire du soluté
 $d \equiv$ densité de la solution
 $C \equiv$ concentration en mol/l (molarité)
 $m \equiv$ concentration en mol/kg solvant (molalité)

Si un électrolyte de molalité m s'ionise en ν_1 cations et ν_2 anions, alors la fraction molaire X_i vaut :

$$X_i = \frac{\nu_i \cdot m}{\nu_i \cdot m + 1000 / M_A}$$

avec $\nu_i = \nu_1 + \nu_2$
 $M_A \equiv$ poids moléculaire du solvant

et

$$X_i = \frac{\nu_i \cdot C}{\nu_i \cdot C + 1000 \cdot d / M_A - C \cdot M_B / M_A}$$

En molalité :

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot f_{\pm}(M)$$

et $f_{\pm}(M)$ est relié à f_{\pm} par :

$$f_{\pm}^M = \frac{C}{m \cdot d_0} \cdot f_{\pm} \quad \text{avec } d_0 \text{ densité du solvant}$$

(réf. : Electrochemistry - Rieger, Chapman-Hall)