Effet hall dans les solutions électrolytiques diluées, solvatation et dynamique des ions

M. Meton, P. Gerard, E.J. Picard

► To cite this version:

M. Meton, P. Gerard, E.J. Picard. Effet hall dans les solutions électrolytiques diluées, solvation et dynamique des ions. Journal de Physique Lettres, 1976, 37 (10), pp.247-250. 10.1051/jphyslet:019760037010024700 . jpa-00231285

HAL Id: jpa-00231285

<https://hal.science/jpa-00231285>

Submitted on 1 Jan 1976

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
9.220

EFFET HALL DANS LES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES DILUÉES, SOLVATATION ET DYNAMIQUE DES IONS

M. METON, P. GERARD

Université Pierre-et-Marie-Curie, U.E.R. de Physique Théorique,
Tour 16, 1^{er} étage, 4, place Jussieu, 75320 Paris, France

et E. J. PICARD

Laboratoire de Physique des Liquides, Faculté des Sciences, 29283 Brest Cedex, France

(Reçu le 24 mai 1976, accepté le 15 juillet 1976)

Résumé. — Nous présentons dans cette lettre le premier ensemble de mesures cohérentes de la constante de Hall de solutions électrolytiques diluées : 25 acides, bases et sels constitués de 6 anions et 6 cations. Ces résultats sont interprétés en termes de modèles simples de la solvation ionique.

Abstract. — This letter presents the first collection of consistent measurements of Hall constants for dilute solutions of electrolytes : 25 acids, bases and salts composed of 6 anions and 6 cations. These results are interpreted in terms of simple models for the ionic solvation.

1. **Introduction.** — L'effet Hall est couramment utilisé dans les recherches sur l'état solide, car il permet de déterminer dans certains cas la concentration des porteurs de charge. Son application à l'étude des milieux électrolytiques n'aurait pas le même objectif, puisque la concentration des ions dans la solution est fixée par l'expérimentateur. La connaissance de la constante de Hall fournirait alors des informations sur la mobilité des ions et sur la structure de l'ion solvaté. Dans une expérience de Hall, en effet, le porteur de charge est sollicité dans deux directions perpendiculaires : celle du champ électrique appliqué et celle du champ de Hall qui résulte de la force de Lorentz engendrée par le champ magnétique. On pourrait ainsi mettre en évidence l'existence éventuelle d'une anisotropie de l'ion solvaté.

La mise en œuvre de l'effet Hall dans les milieux liquides s'est heurtée jusqu'ici à des obstacles de nature expérimentale : l'extrême petitesse de l'effet attendu (une théorie élémentaire laisse prévoir des f.e.m. de Hall de l'ordre du μV , dans les conditions expérimentales usuelles) et le risque d'apparition de mouvements hydrodynamiques en sont des exemples parmi d'autres. L'utilisation d'une cellule de faible épaisseur et de la méthode de la double fréquence [1], un courant alternatif (de 243 Hz) et un champ alternatif (de 75 Hz) qui engendrent une tension de Hall ($243 - 75 = 168$ Hz), nous ont permis de surmonter les différents obstacles existants, et nous avons pu mesurer la constante de Hall de 25 électrolytes 1-1 en solution aqueuse, à la température ambiante.

On trouvera dans cette lettre des indications relatives à l'aspect expérimental de notre travail, ainsi que les résultats obtenus. Nous proposerons enfin une interprétation de ces résultats à l'échelle microscopique.

2. **Aspect expérimental.** — Les valeurs efficaces du courant et du champ magnétique sont respectivement de 500 μA et 0,2 T. La cellule utilisée est en silice pure, aux faces polies optiquement, et pourvue d'électrodes de Pt ; la lame d'électrolyte a pour dimensions : épaisseur : 0,200 mm ; largeur : 8 mm ; longueur : 3,5 cm.

Dans le cas le plus favorable, la tension de Hall V_H s'élève à environ 250 nV. En appliquant sur les électrodes de courant une tension de 250 V_{eff} , soit une tension 10^9 fois supérieure à V_H , il apparaît une tension de non-alignement 10^6 fois supérieure à V_H . La tension induite par le champ magnétique dans les différentes boucles des circuits de mesure et de courant s'élève à quelques centaines de mV et plus si aucune précaution n'est prise. Ces deux tensions parasites engendrent alors dans les éléments non linéaires des différents circuits des tensions d'intermodulation à la fréquence de Hall, qui faussent radicalement les mesures. Pour obtenir des résultats reproductibles il faut annuler presque entièrement, par un jeu de contre-boucles, la tension induite dans chacun des circuits. La détection du signal de Hall s'effectue en mode différentiel. L'adaptateur d'impédance est un préamplificateur différentiel (PAR 123).

ORGANIGRAMME

Le signal obtenu est ensuite envoyé dans un filtre rejeteur du 243 Hz, puis dans un amplificateur sélectif passe-bas, avant d'être injecté dans un détecteur synchrone (Lock in amplifier PAR 124) qui donne directement V_{Heff} . La tension de référence qui pilote le détecteur synchrone est obtenue à partir d'un signal unique envoyé dans des diviseurs de fréquence et un multiplieur. A l'aide du déphaseur la phase de cette référence est réglée de manière à être la même que celle du signal de Hall attendu. Notre dispositif nous permet donc de déterminer le signe de la constante de Hall R_H .

3. Résultats. — En première approximation [2-4],

$$R_H = (1/ne) \frac{\mu_+ - |\mu_-|}{\mu_+ + |\mu_-|} \quad (1)$$

où μ_+ et μ_- sont les mobilités électriques des porteurs de charge, n leur densité volumique, e la charge élémentaire. En unités SI, R_H s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'approximation consiste à prendre $\mu_e(v_e = \mu_e E)$ égale à la mobilité électromagnétique μ_m définie par $v_H = \mu_m E_H$ (où $E_H = v_e \wedge B$), v_e et v_H étant les vitesses moyennes des porteurs de charge dans les champs E et E_H . Appelons *nombre ioniques de Hall* les rapports $h_- = \mu_m / \mu_e$ et $h_+ = \mu_m / \mu_{e+}$; (1) correspond alors à $h_+ = h_- = 1$.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I. En pratique, le signal de Hall est enregistré et ses valeurs mesurées toutes les 10 s pendant un temps qui va de quelques minutes à plus de 30 mn, et ces mesures répétées n fois fournissent la valeur moyenne V_H retenue, $\Delta V_H \approx 20$ nV.

TABLEAU I

	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BPh ₄ ⁻
H ⁺			1 +206 +5,83 +0,056 +0,643 +0,058	1 +205 +5,80 +0,056 +0,637 +0,054	1 +207 +5,85 +0,056 +0,642 +0,056	
Li ⁺	2,4 -133 -3,76 -0,087 -0,687 -0,092	3,8 +38 +1,07 +0,039 -0,185 +0,037	4,19 -89 -2,52 -0,102 -0,339 -0,109	4,05 -140 -3,96 -0,155 -0,348 -0,140	4,24 -115 -3,25 -0,133 -0,342 -0,134	
Na ⁺	1,92 -154 -4,36 -0,081 -0,605 -0,073	3,65 +98 +2,77 +0,096 -0,052 +0,087	4,04 -50 -1,44 -0,055 -0,213 -0,043	3,05 -80 -2,26 -0,067 -0,225 -0,077	3,85 -77 -2,18 -0,082 -0,218 -0,070	5,1 +215 +6,08 +0,401 +0,461 +0,405
K ⁺	1,85 -71 -2,00 -0,037 -0,466 -0,037	3,6 +157 +4,44 +0,154 +0,144 +0,171	3,40 +67 +1,90 +0,055 -0,020 +0,053	3,51 +31 +0,88 +0,030 -0,024 +0,033	3,12 +56 +1,58 +0,048 -0,024 +0,033	
Cs ⁺			3,34 +67 +1,90 +0,060 +0,002 +0,063		3,17 +57 +1,61 +0,049 -0,002 +0,045	
NBu ₄ ⁺	2,03 -220 -6,22 -0,122 -0,832 -0,132		4,68 -218 -6,17 -0,279 -0,620 -0,285	4,78 -260 -7,35 -0,339 -0,627 -0,335	4,84 -254 -7,19 -0,336 -0,621 -0,329	
CLE	4,04 -50 -1,44 -0,055 -0,213 -0,043	Concentration en éq par m ³ Tension moyenne de Hall mesurée, avec son signe; nV Constante de Hall mesurée $R_H \times 10^7$ avec son signe Valeur mesurée de R_H avec son signe R_H calculé à partir de la formule (1) R_H calculé à partir de la formule (1')				

Les valeurs mesurées R_{Hm} sont toutes différentes des R_{Hc} calculées à l'aide de la formule (1), sauf pour Na(BPh₄) pour lequel $R_{Hm}/R_{Hc} = r \approx 1$. Par

exemple $r \simeq 1/12$ pour HCl, HBr, HI. Pour KCl, la valeur numérique et le signe de r changent : $r \simeq -3$; il en est de même pour KBr, KI et LiF (valeurs soulignées du tableau I).

Pour rendre compte des valeurs expérimentales de R_H , nous proposons l'expression :

$$R_H = (1/ne) \frac{\mu_{+e} \mu_{+m} - |\mu_{-m} \mu_{-e}|}{(\mu_{+e} + |\mu_{-e}|)^2}$$

(1')

que l'on peut réécrire en utilisant les nombres de transport t et les nombres de Hall h :

$$R_H = (1/ne) (t_+^2 h_+ - t_-^2 h_-).$$

(1'')

Si l'on prend $\mu_m = \mu_e$ pour NBu4 et BPh4, les nombres de Hall calculés sont donnés dans le tableau II. Les valeurs de h obtenues par un calcul d'optimisation sur ordinateur, qui tient compte des variations de h et de t avec la concentration mais n'impose aucune valeur aux mobilités, sont les mêmes que celles du tableau II aux erreurs d'expérience près.

TABLEAU II

	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	NBu4 ⁺
h_+	0,1	1	0,9	0,8	0,7	1
	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BPh4 ⁻
h_-	0,2	0,4	0,5	0,6	0,6	1

4. **Interprétation.** — Nous avons représenté figure 1 les valeurs de h en fonction des rayons ioniques des ions. Les points correspondant aux anions et aux cations des solutions salines sont d'autant plus distants que les rayons cristallins sont plus petits. On ne peut expliquer ce résultat qu'en admettant que l'hydratation des petits anions et cations de même taille est différente. Ce qui peut provenir de ce que l'orientation dans l'espace, le nombre et la durée de vie des liaisons ion-dipôle dépendent du signe de l'ion.

FIG. 1.

Les résultats obtenus, à savoir que les valeurs de h sont inférieures à 1, peuvent recevoir l'interprétation suivante à l'échelle microscopique.

D'un point de vue phénoménologique, on peut imaginer qu'un ellipsoïde de révolution des mobilités

est attaché à chaque porteur, et que l'orientation de chacun de ces ellipsoïdes est la même que celle de la vitesse instantanée de l'ion correspondant. Si, en première approximation, on ne tient pas compte de la déformation de l'ellipsoïde avec l'énergie, on a :

$$\mu_e = (\mu_l + 2 \mu_t)/3 \quad \text{et} \quad \mu_m \mu_e = (2 \mu_l \mu_l + \mu_t^2)/3$$

(2)

l'ensemble étant en moyenne isotrope, μ_l et μ_t étant les mobilités longitudinale et transversale du porteur. Si l'on calcule h à partir des expressions (2), on trouve :

$$h = 1 - \{ (\mu_l - \mu_t)/3 \mu_e \}^2.$$

(3)

Du point de vue de la mécanique statistique, admettons que le mouvement de l'ion obéit à l'équation de Langevin généralisée :

$$\dot{p}(t) = - \int_0^t K(s) p(t-s) ds + R(t) + X(t),$$

où $K(t)$ est la fonction de mémoire. Si nous prenons pour $K(t)$ l'expression :

$$K(t) = \{ (z^{-1} + z)/\tau \}^2 \exp - \{ (z^{-1} + z)^2 t/\tau \}$$

où z est un complexe défini sur le contour ci-contre,

alors la fonction de corrélation normalisée de la vitesse est :

$$\varphi(t) = \frac{\langle v(t) \cdot v(0) \rangle_0}{\langle v(0)^2 \rangle_0} =$$
$$= (1/1 - z^2) \{ \exp [(z^{-2} - z^2) t/2 \tau]$$
$$- z^2 \exp - [(z^{-2} - z^2) t/2 \tau] \} \exp - (z^{-1} + z)^2 t/4 \tau.$$

Il est alors possible de calculer μ_e et h comme H. L. Friedman l'a fait [5].

Si l'on utilise les relations :

$$\mu_e = (e/m) \int_0^\infty \varphi(t) dt$$

et

$$\mu_e \mu_m = (e^2/m^2) \int_0^\infty t \varphi(t) dt,$$

le calcul donne :

$$h = 1 - 1/(z^{-1} + z)^2$$

(4)

avec

$$\mu_e = e\tau/m. \quad (5)$$

En combinant (4) et (5) avec les relations :

$$\tau = (\mu_1 + 2\mu_2)/(3e/m)$$

et

$$(z^{-1} + z)^{-1} = (\mu_1 - \mu_2)/(\mu_1 + 2\mu_2),$$

on retrouve les équations (2) et (3).

On peut envisager, comme le suggère H. L. Friedman [5] pour Na^+ et H^+ , que certains ions existent dans deux états que l'on qualifiera de rapide et de lent, leur durée de vie dans chacun de ces états étant suffisamment longue par rapport au temps moyen entre deux chocs successifs avec les molécules du solvant. La mobilité électrique de tels ions est donnée par $\mu_e = x_L \mu_{eL} + x_R \mu_{eR}$ et la mobilité électromagnétique par :

$$h\mu_e = \frac{x_L h_L \mu_{eL}^2 + x_R h_R \mu_{eR}^2}{\mu_e}$$

x_L et x_R étant les fractions ioniques des particules lentes et rapides ($x_L + x_R = 1$).

Ainsi, quand :

$h \simeq 1$: cas des gros ions NBu_4^+ , BPh_4^- ou des

petits cations fortement hydratés, Li^+ , Na_L^+ , on a

$$K(t) \simeq (1/\tau) \delta(t), \quad \varphi(t) \simeq e^{-(t/\tau)},$$

$h \simeq 3/4$: cas de K^+ , Cs^+ , Na_R^+ , H_L^+ , on a :

$$K(t) \simeq (4/\tau^2) \exp - (4t/\tau),$$

$$\varphi(t) \simeq (1 + 2t/\tau) \exp - (2t/\tau)$$

$h \simeq 1/2$: c'est approximativement le cas des halogènes et, peut-être, celui de OH_L^- , on a :

$$K(t) \simeq (2/\tau^2) \exp - (2t/\tau),$$

$$\varphi(t) \simeq \{ \cos(t/\tau) + \sin(t/\tau) \} \exp - (t/\tau),$$

$h \simeq 0$: ce serait le cas de H_R^+ et OH_R^- , alors,

$$K(t) \simeq (1/\tau^2) \exp - (t/\tau),$$

$$\varphi(t) \simeq \left\{ \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{t}{\tau}\right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{t}{\tau}\right) \right\} \times \exp - (t/2\tau).$$

5. Conclusion. — Nos résultats expérimentaux mettent en évidence l'existence d'une anisotropie de l'ion hydraté ; l'interprétation que nous en donnons permet de répartir les ions étudiés en 4 catégories selon l'importance de cette anisotropie.

Bibliographie

- [1] BELLISSENT, M. C., GÉRARD, P., LONGEVIALLE, C., METON, M., PICH, M., MORAND, G., *J. Electrochem. Soc.* **118** (1972) 1944.
- [2] WIND, C. H., *Versl. Kon. Akad. Ams.* **3** (1894) 82 et **4** (1895) 210.
- [3] HOLZAPFEL, Z., *Phys. Chem. N.F. Bd* **59** (1968) S 166.
- [4] PICARD, E. J., Thèse Paris (1965).
- [5] FRIEDMAN, H. L., *J. Chim. Phys.* 19^e Réunion de la Société de Chimie Physique Montpellier 1968, N° spécial Oct. 1969, 75.