

Activité – Coefficient d'Activité

Chimie des Ions en Solution

Importance de la notion d'activité

Exemple : pH d'une solution d'HCl

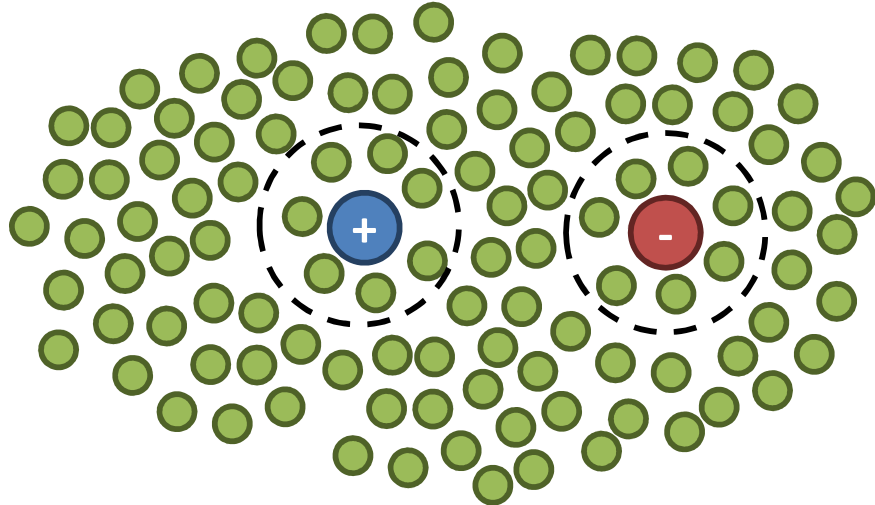
Concentration (mol/L)	pH calculé ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$)	pH mesuré = pH réel
0,0005	3,3	3,3
0,05	1,3	1,4

Un écart est observé pour les concentrations importantes.

Prise en compte de cet écart : notion d'**activité**

Origine de la Différence

Interactions électrostatiques : liberté des ions limitée



Écart à l'électro-neutralité (EN) localement
mais EN respectée globalement



Quand un cation se déplace, il faut que
les ions se réorganisent pour conserver
l'électro-neutralité globale



Limitation de la liberté des ions

Rappel : Interaction entre Deux Ions

Expression de la Force d'Interaction entre deux Ions

$$F_{(r)} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Loi de Coulomb

r : distance entre les deux ions (unité: m)

q_1 et q_2 : charges des deux ions (unité : coulomb)

ϵ : constante diélectrique du solvant (unité: F.m⁻¹)

Energie qui varie en $1/r$

(Pour comparer, l'énergie pour des dipôles varie en $1/r^6$)

Constante Diélectrique du Solvant ϵ

Caractérise le pouvoir
dissociant du solvant

$$F_{(r)} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

ϵ au dénominateur



Plus ϵ est grande, plus le pouvoir dissociant du solvant est important

ϵ est aussi appelée **permittivité** (unité F.m^{-1})

$1 \text{ F} = 96485 \text{ coulombs} / 1 \text{ coulomb} = 1 \text{ s.A}$ (unité de charge électrique)

Permittivité Relative ϵ_r

permittivité relative
(sans unité) $\longrightarrow \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$

ϵ $\longleftarrow$ constante diélectrique
(en F.m⁻¹)

ϵ_0 $\longleftarrow$ constante diélectrique du vide
(8,854.10⁻¹² F.m⁻¹)

Cas des Solutions Aqueuses Utilisées comme Solvant

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 78,5 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

La constante diélectrique de l'eau est 78,5 fois plus grande que celle du vide

- $\longrightarrow$ Fort pouvoir dissociant de l'eau
- $\longrightarrow$ Justifie l'utilisation de l'eau comme solvant

Electrolytes Forts et Faibles

- **Electrolyte Fort** : entièrement dissocié en solution



Acides et bases fortes

- **Electrolyte Faible** : partiellement dissocié en solution



Acides et bases faibles (K_a , K_b)

Sels (K_s)

**Relation entre activité et
concentration ?**

Notion de Coefficient d'Activité

- L'activité d'un ion est reliée à sa concentration :

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i$$

X_i : concentration (x, c ou m) de l'ion i

γ_i : coefficient d'activité qui permet de prendre en compte l'influence des interactions ioniques

Concentration d'un Corps Dissous

Il existe 3 façons courantes d'exprimer la concentration d'un corps dissous :

- **Fraction molaire x** : nombre de moles du corps / nombre de moles total
- **Concentration molaire C** (ou molarité) : nombre de moles du corps par litre de solution
- **Molalité m** : nombre de moles du corps par unité de masse de solvant

→ 3 échelles de concentration

Notion de Coefficient d'Activité

L'activité peut être définie dans les trois échelles de concentration

$$a = \gamma^{(c)} \frac{C}{C_0} = \gamma^{(m)} \frac{m}{m_0} = \gamma^{(x)} x$$



a est sans dimension

$$\gamma^{(c)} \neq \gamma^{(m)} \neq \gamma^{(x)}$$

(sauf si la solution est diluée)

Notion de Solution Idéale

Solution idéale = solution dans laquelle les interactions entre entités sont très faibles

Solutions ioniques = solutions non idéales (interactions fortes entre les ions) **sauf si suffisamment diluées**

Si solutions diluées:

- **les coefficients d'activité (γ) sont égaux à 1**
- **l'activité est égale à la concentration**

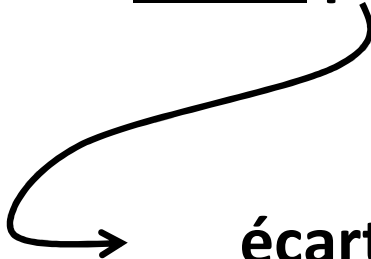
Calcul des Coefficients d'Activité par la Loi de Debye et Hückel

Théorie de DEBYE et HÜCKEL

Théorie qui permet d'expliquer
le comportement des **électrolytes forts** en solution

=

les écarts par rapport à une solution idéale de même concentration



écarts dus aux interactions électrostatiques entre ions

Elle permet de calculer les **coefficients d'activité** des ions.

Hypothèses de Base de la Théorie

- Electrolyte Entièrement Dissocié = Electrolyte Fort
- Ions : Sphères Rigides Conductrices Chargées
- Solvant : Milieu Continu de Permittivité ϵ_r , pas d'interactions avec les ions
- Interactions entre Ions Uniquement
- Énergie d'Attraction Electrostatique < Énergie Thermique
 - ↳ Pas de Paires d'Ions

Solutions Diluées & Electrolytes Forts

Notion de Force Ionique

Tout Ion est affecté par l'Ensemble des Ions qui constituent son Voisinage

Force Ionique:

$$\mathbf{I} = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{c}_i \mathbf{z}_i^2$$

c_i : Concentration de l'ion i (mol.L^{-1})

z_i : Charge de l'ion i

I : Force Ionique (mol.L⁻¹)

Ex :

NaCl (c)

$$\text{ZnSO}_4 (\text{c}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{c}')$$


I = ?

Notion de Force Ionique

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

Ex : NaCl (C)

Electrolyte 1-1 (C) :

$$I = C$$



$$I = \frac{1}{2} (C + C) = C$$

Ex : ZnSO₄ (C) + Na₂SO₄ (C')



$$I = \frac{1}{2} (4C + 4C + 2C' + 4C') = 4C + 3C'$$

Influence des Ions
Polychargés

Loi de DEBYE et HÜCKEL

Valable pour $I \leq 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\log \gamma_i = - \frac{B z_i^2 \sqrt{I/c_0}}{1 + A a \sqrt{I/c_0}}$$

$$A = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon_r T}}$$

$$B = \frac{1,826 \cdot 10^6}{(\epsilon_r T)^{3/2}}$$

ϵ_r : permittivité relative (constante diélectrique du solvant pur)

T : température (K)

z_i : charge de l'ion i

C_0 : concentration de référence = 1 mol.L^{-1}

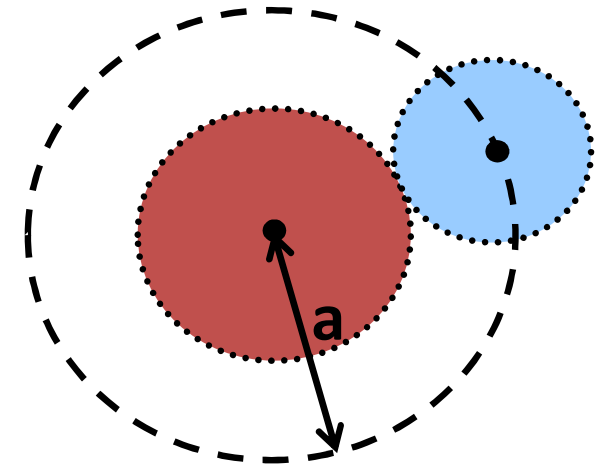
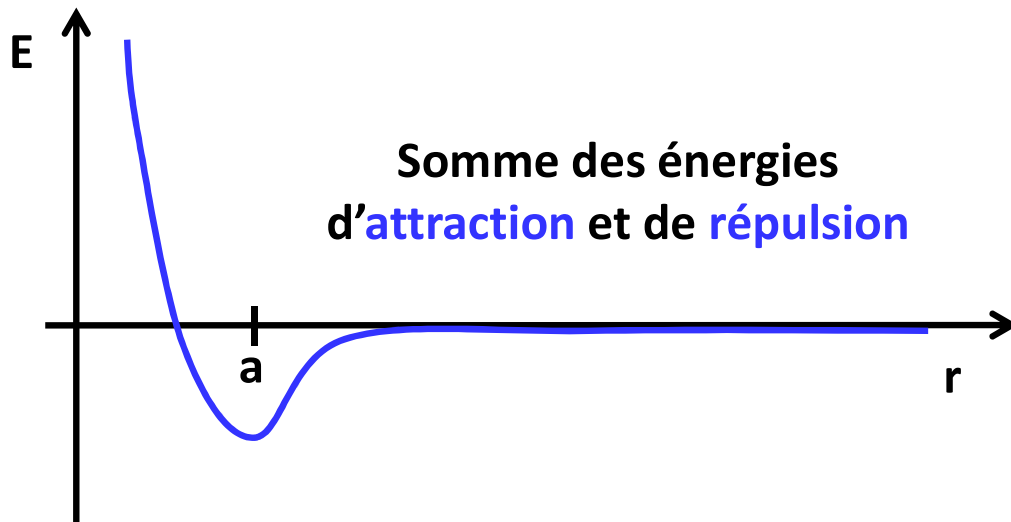
I : force ionique (mol.L^{-1})

a : distance minimale d'approche (m)

Loi de DEBYE et HÜCKEL

a : distance minimale d'approche

Elle correspond au minimum du
potentiel de Lenhard-Jones



Approximation :
somme des rayons ioniques
(anion + cation)

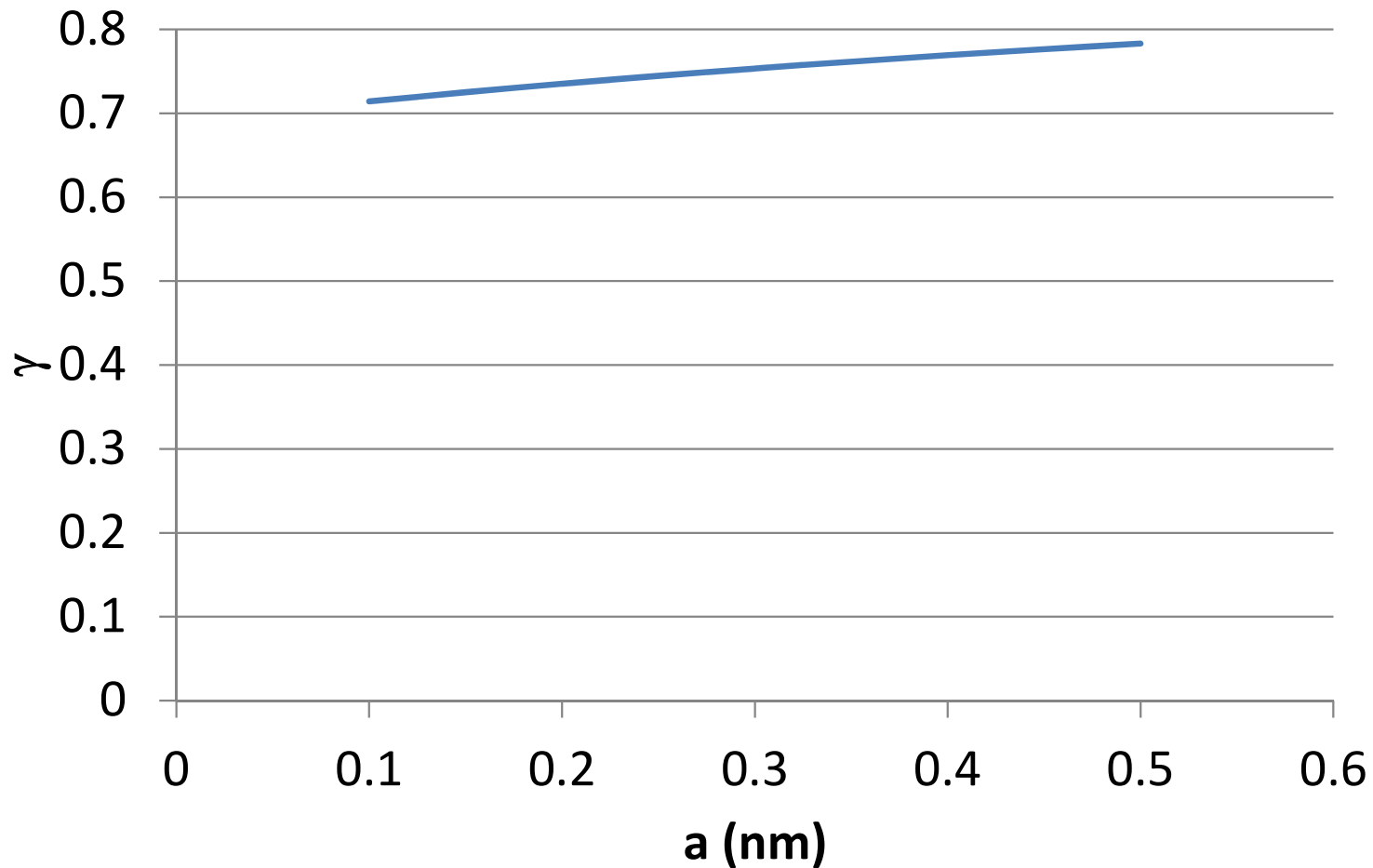
Rayons Ioniques de Quelques Ions

Ions	Rayon Ionique (nm)
Li^+	0,078
Na^+	0,098
K^+	0,133
Ca^{2+}	0,106
F^-	0,133
Cl^-	0,181
Br^-	0,196
I^-	0,220

Pour des électrolytes simples : a compris entre 0,2 et 0,4 nm

Si a n'est pas connu, on pourra prendre $a = 0,3$ nm en première approximation

Effet de a sur γ



Le paramètre « a »
a très peu d'effet
sur la valeur
absolue du
coefficient
d'activité

Ceci confirme qu'on
peut prendre **$a =$**
0,3 nm si on ne le
connait pas
précisément

Loi de DEBYE et HÜCKEL

Dans l'Eau, à 25 °C ($I \leq 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= 78,5 \\ T &= 298,15 \text{ K}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}A &= 3,287 \cdot 10^9 \\ B &= 0,51\end{aligned}$$

$$\log(\gamma_i) = - \frac{0,51 z_i^2 \sqrt{I/C_0}}{1 + 3,287 \cdot 10^9 a \sqrt{I/C_0}}$$

C_0 : 1 mol.L^{-1}

I : force ionique (mol.L^{-1})

a : distance minimale d'approche (m)

Loi de DEBYE et HÜCKEL

Remarques :

- γ_i calculé par D.H. toujours ≤ 1
- ions de même charge $\rightarrow \gamma_i$ identiques car même z_i
- γ_i dépend de I et non de c_i
- γ_i pour des ions polychargés $< \gamma_i$ des ions monochargés
- γ_i (D.H.) calculé dans l'échelle des $x_i \rightarrow \gamma_i^{(x)}$

Loi **Limite** de DEBYE et HÜCKEL

Valable en Solution Aqueuse si $I \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ($T \approx 25^\circ\text{C}$)

=

solutions très diluées

$$3,286 \cdot 10^9 a \sqrt{I/c_0} \ll 1$$

$$\log(\gamma_i) = -\frac{0,51 z_i^2 \sqrt{I/C_0}}{1 + 3,286 \cdot 10^9 a \sqrt{I/C_0}} \longrightarrow \log(\gamma_i) = -0,51 z_i^2 \sqrt{I/C_0}$$

! ne dépend plus de a

Coefficient d'Activité Ionique Moyen

Electrolyte AC : v^- anions (A) et v^+ cations (C)
 z^- charge A et z^+ charge C
 neutralité électrique : $v^- z^- + v^+ z^+ = 0$

Eau, à T=25°C

$$\log (\gamma_{\pm}) = -0,51 \left| z^+ z^- \right| \frac{\sqrt{I/C_0}}{1 + 3,286 \cdot 10^{-9} a \sqrt{I/C_0}}$$

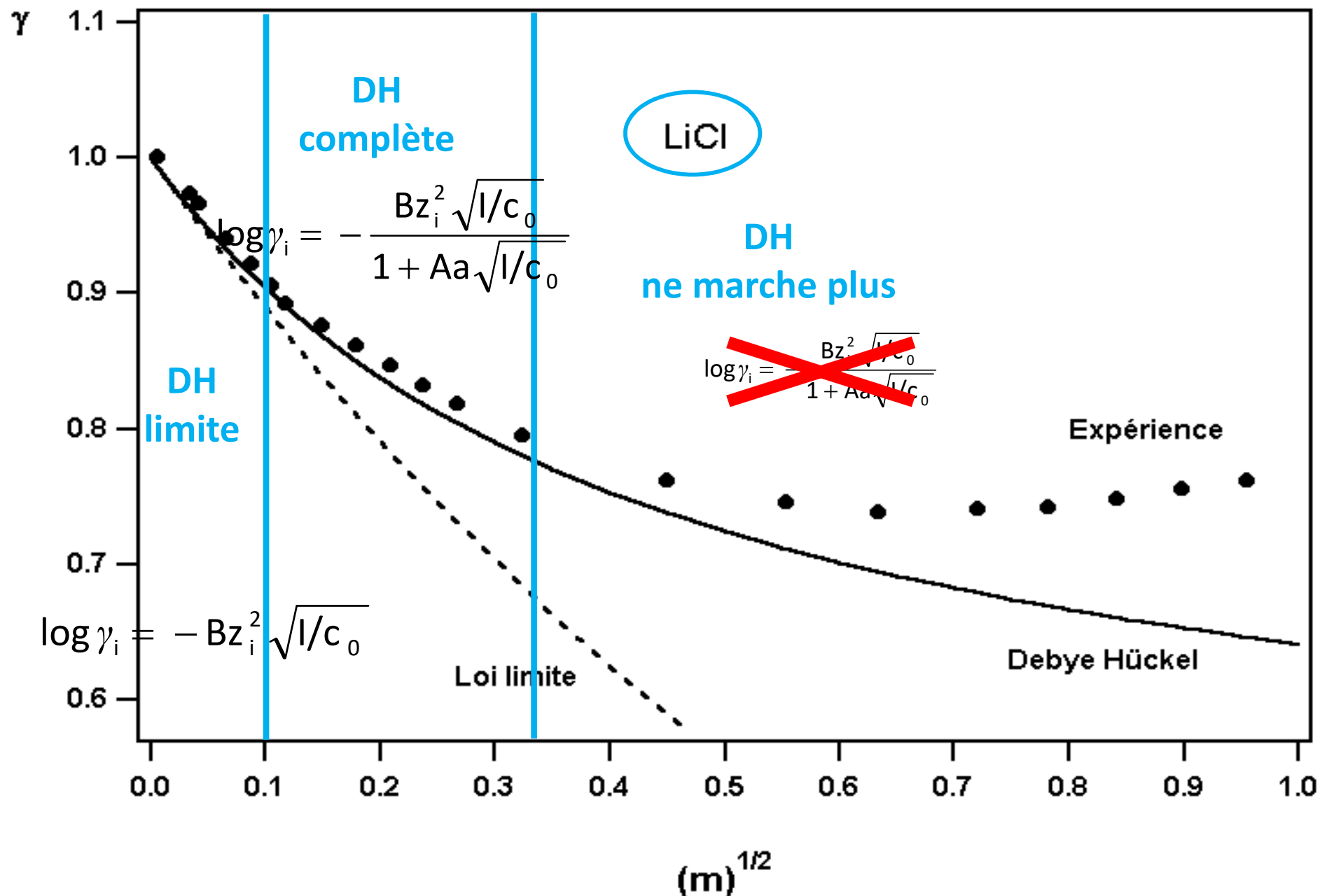
Loi limite de D.H.

$$\log (\gamma_{\pm}) = -0,51 \left| z^+ z^- \right| \sqrt{I/C_0}$$

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

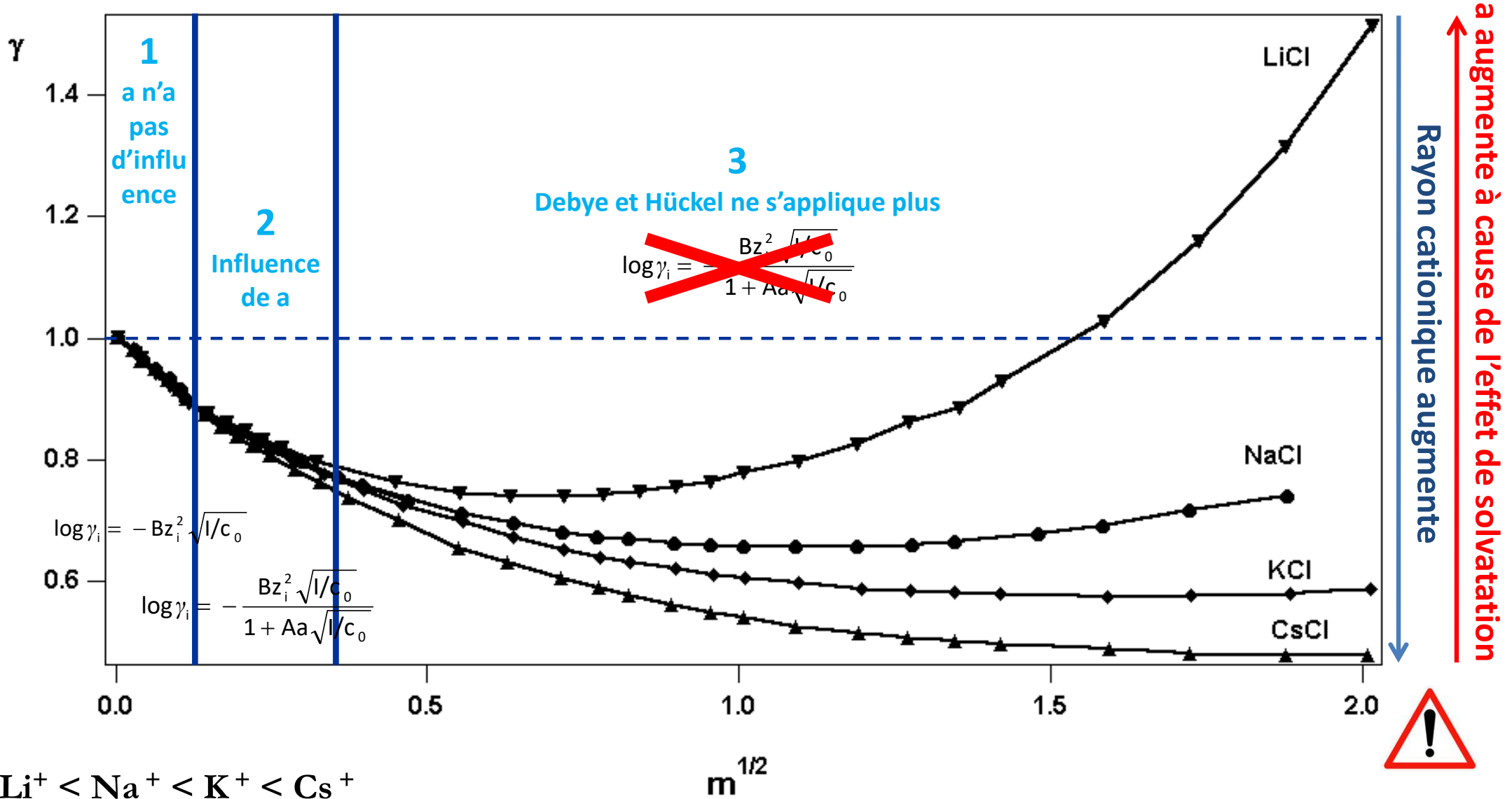
Comparaison entre Théorie et Expérience

Comparaison Expérience – D.H.

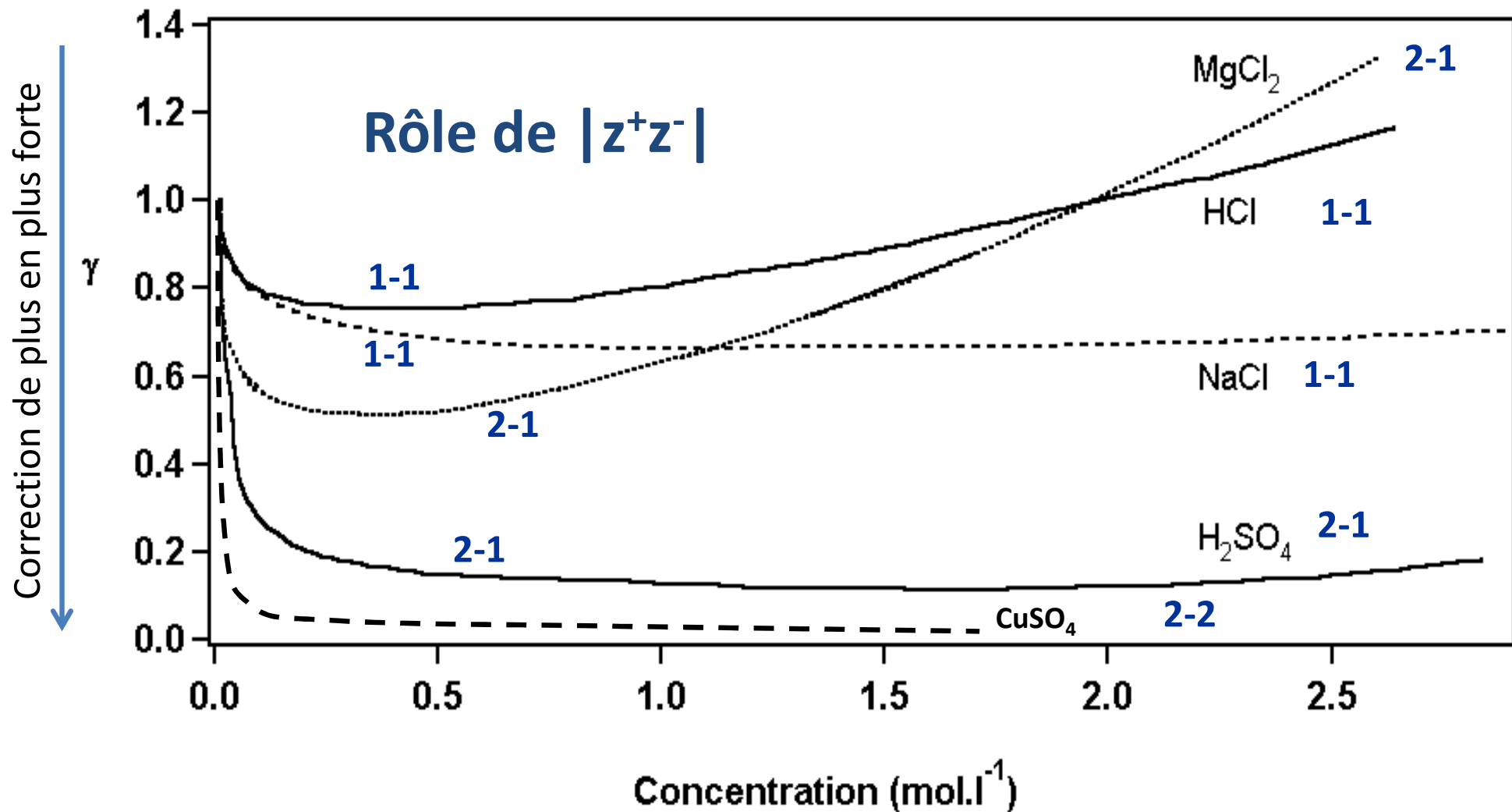


Coefficients d'Activité Expérimentaux

Electrolytes 1-1



Evolution de $\gamma_{\pm}$ avec la Nature des Électrolytes



Debye et Hückel : $\gamma(1-1) > \gamma(2-1) > \gamma(2-2)$

Conclusion

Conclusion

- Bien penser à utiliser l'activité et non pas la concentration dans les calcul, surtout dans le cas des électrolytes
- Exemple : $pH = -\log(a_{H^+}) = -\log(\gamma_{H^+} \times [H^+])$
- La loi de Debye et Hückel permet de calculer les coefficients d'activité γ_{H^+}
- La loi de DH nécessite le calcul de la force ionique I