

LC4 : Idéauté et écart à l'idéauté. EI : Détermination de coefficients d'activité

Lucie Marpaux

15 décembre 2021

1 Introduction pédagogique

Niveau : L3

Pré-requis : - Electrochimie (Relation de Nernst, électrolyte faible/fort, notions expérimentales) (L2) - États de la matière (secondaire) - Type d'interactions (vdw, LH, électrostatique) (L1)

Difficultés : Connaître les états de références Concept abstrait (donc pleins d'exemple pour l'ancrer dans le réel)

TP : Daumarie : Influence de la force ionique sur la solubilité de CaSO_4 dans l'eau (P144).

TD : Calculs de force ionique, détermination de coefficient d'activité lié au TP.

Séquence pédagogique : Avant Loi de Nernst (L1) Après Cinétique électrochimique

Objectif : Comprendre le concept d'idéauté et d'écart à l'idéauté et être capable de déterminer des coefficients d'activité

2 Bibliographie

TP : Sarrazin, Daumarie Leçon : (Miomandre) Verchier "De l'oxydoreduction à l'électrochimie"
Girault Le concept d'activité Burgot

3 Introduction

Nous avons vu dans le cours précédent que la loi de Nernst pour un couple (à trouver) peut s'écrire $E = E^0 + RT \ln(a(\text{ox})/a(\text{red}))$. Mais alors qu'est ce que cette activité qui nous permet de remonter au potentiel? Et comment peut on la déterminer expérimentalement? C'est ce que nous allons voir dans cette leçon.

4 Idéauté et activité chimique d'une espèce

4.1 En solution

Tout d'abord nous allons définir ce qu'est une solution idéale : Dans une solution idéale, chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction.

En réalité, dans une solution, les espèces chimiques interagissent avec leurs voisines : les cations tendent à s'entourer d'anions et réciproquement. Il y a donc un écrantage des charges au sein de la solution.

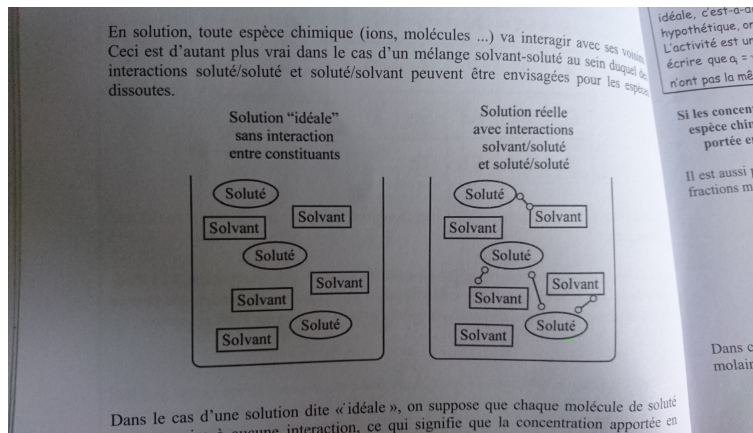


FIGURE 1 – idéal réelle

Les espèces vont donc être moins disponibles pour intervenir dans des réactions chimiques et ainsi la concentration disponible de soluté n'est pas véritablement la concentration du soluté ajouté. C'est cet écart à l'idéalité qui nous pousse à définir l'activité.

On la définit par :

$$a = \frac{\gamma_i C_i}{C^0}$$

avec C_i = Concentration de l'espèce dans le mélange C^0 = concentration de référence égale à 1 mol/L γ_i = coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Le coefficient d'activité est un coefficient correctif, sans unité, compris entre 0 et 1. (donc activité sans unité!)

Pour une solution idéale, c'est à dire sans interaction, toutes les molécules présentes sont disponibles pour réagir ; on peut donc assimiler activité et concentration donc $a_i = C_i$ et $\gamma_i = 1$.

Pour une solution réelle cependant la concentration disponible est inférieure à la concentration apportée donc $a_i < C_i$ et $\gamma_i < 1$.

Cependant pour des solutions diluées ($c < 10^{-3}$ mol/L), les interactions soluté-soluté sont faibles donc on considère a_i environ égal à c_i .

Pour un corps pur, c'est à dire un liquide pur on aura $a = 1$. Le solvant étant l'espèce majoritaire on considère également $a_{\text{solvant}} = 1$

4.2 En phase gazeuse

Pour un gaz, il va de même y avoir une différence entre la pression réellement exercée et la pression théorique. Si on a un gaz dans un récipient, les molécules le composent ont un mouvement Brownien et viennent percuter les parois du récipient ce qui engendre une pression sur les parois. Dans un gaz réel, des interactions existent entre les molécules ce qui va minimiser le nombre de choc. Pour tenir compte de ces interactions on définit un coefficient caractérisant l'écart à l'idéalité qu'on appelle coefficient de fugacité γ_f .

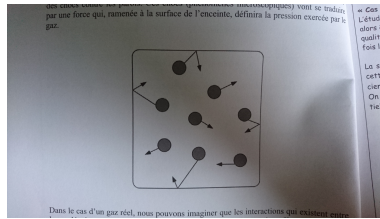


FIGURE 2 – gaz

On définit ainsi l'activité d'un gaz par $a = \frac{\gamma_f p}{p_0}$ ou $a = \frac{f}{p_0}$ avec $f = \gamma_f p$. p = pression du gaz, p_0 = pression de référence (1 bar), f = fugacité

Pour un gaz parfait, on suppose les interactions entre molécules négligeables (réalisée à faible pression) alors $\gamma_f = 1$ et $a = \frac{p}{p_0}$

Pour les mélanges de gaz c'est plus compliqué, car il faut non seulement prendre en compte le caractère parfait ou non du gaz mais aussi la caractéristique du mélange c'est à dire si il est réelle ou idéal (mouvement brownien + interactions entre molécules de gaz).

4.3 En phase solide

A FAIRE!!!!

https://uel.unisciel.fr/chimie/chimther/chimther_ch02/co/apprendre_ch208.html

On a vu dans quelles situations utiliser chaque expression de l'activité mais quand celle-ci implique le coefficient d'activité, comment faire pour y accéder? Pour nous aider à l'exprimer, Debye et Huckel ont proposé en 1923 un modèle.

5 Le modèle de Debye-Huckel : de la solution idéal à la solution réelle

5.1 Hypothèses

Le modèle de Debye-Huckel suppose que les écarts à l'idéalité sont uniquement dues aux interactions électrostatiques entre ions. Leur modèle modélise l'environnement ionique par un nuage chargé continu contenant une prédominance d'ions de charge opposée à l'ion de référence c'est l'atmosphère ionique.

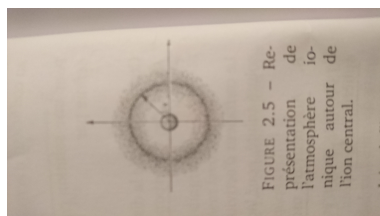


FIGURE 3

Les hypothèses du modèle sont donc les suivantes :

- Les interactions entre solutés ioniques sont purement de nature électrostatique : les interactions de VdW sont négligées (effet à courte distance)
- l'électrolyte est considéré comme totalement dissocié et ce quelque soit sa concentration. (permet de ne pas prendre en compte les paires d'ions)
- La solution ionique est un milieu diélectrique homogène de permittivité relative ϵ_r égale à la permittivité du solvant
- ions modélisés par des sphères dures uniformément chargées (non polarisable) : produit un champ elec à symétrie sphérique.
- L'énergie d'interaction électrostatique est faible devant l'énergie d'agitation thermique.

5.2 Relation de Debye-Huckel

A partir de ces hypothèses on peut prouver la relation de Debye-Huckel qui permet de relier le coefficient d'activité d'un ion à la force ionique du milieu :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Azi^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum zi^2ci$$

avec A et B des constantes dépendantes du solvant et de la température et où I et a corespondent à la force ionique et à la distance inter-ionique moyenne.

I, la force ionique quantifie l'intensité de l'interaction électrostatique entre ions en solution, justifiant le terme zi^2 . Le facteur 1/2 permet de ne compter qu'une seule fois chaque interaction (i avec j et j avec i). Notion de force ionique introduite en 1921 par Lewis et Randall (empirique) puis justification théorique par Debye-Huckel.

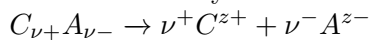
Dans le cas de l'eau à T= 298 K, A= 0,509 mol^(-1/2)L^(1/2) et B=3.29 mol^(-1/2)L^(1/2)m⁽⁻¹⁾

On remarque que $\log(\gamma_i) < 0$ donc gamma est bien inférieur à 1.

Cependant, expérimentalement, on ne peut pas accéder aux données sur un seul cation ou un seul anion car l'électroneutralité de la solution force à avoir les deux en présence à tout moment. On définit donc un coefficient d'activité moyen donnée par la relation de Debye-Huckel étendue.

5.3 Relation de Debye-Huckel étendue

Avec un électrolyte binaire $C_{\nu+}A_{\nu-}$ dissocié selon la relation de dissolution :



La loi de Debye-Huckel étendue permet d'accéder au coefficient d'activité moyen γ_{+-} d'un électrolyte dont la concentration ne dépasse pas $10^{-1}molL^{-1}$:

$$\log(\gamma_i) = -|z_+z_-|\frac{A\sqrt{I}}{1+a_+-B\sqrt{I}}$$

Pour des concentrations électrolytique inférieurs à $10^{-2}molL^{-1}$ on utilise la relation de Debye-Huckel simplifiée :

$$\log(\gamma_i) = -|z_+z_-|A\sqrt{I}$$

6 Détermination de coefficients d'activité

On a vu dans quel modèle on pouvait se placer pour exprimer un coefficient d'activité mais ça reste très théorique on va donc faire tout de suite un exemple pour se rendre compte que ce n'est pas si compliqué et qu'on peut facilement déterminer des coefficients d'activité à partir d'une concentration.

Si on prend par exemple, une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ avec une concentration égale à 0,001 mol.L⁻¹.

Cette concentration est inférieure à $10^{-2}molL^{-1}$ donc on va utiliser la relation de Debye-Huckel simplifiée.

On sait qu'en solution $CuSO_4$ se dissocie en Cu^{2+} et SO_4^{2-} .

On peut donc calculer I :

$$I = \frac{1}{2} \sum zi^2ci$$

$$I = \frac{1}{2}[z_{Cu^{2+}}^2[Cu^{2+}] + z_{SO_4^{2-}}^2[SO_4^{2-}]]$$

$$I = \frac{1}{2}[2^2 \cdot 0.001 + (-2)^2 \cdot 0.001]$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot 0.008$$

$$I = 0.004mol/L$$

Puis :

$$\log(\gamma_i) = -|z_+z_-|A\sqrt{I}$$

$$\log(\gamma_i) = -|4| \cdot 0.509 \sqrt{0.004}$$

$$\log(\gamma_i) = -0.129$$

Donc

$$\gamma_i = 0.743$$

On a gamma différent de 1 donc la solution n'est pas idéal!

Le calcul est donc relativement simple mais on est alors en droit de se demander si l'écart à l'idéalité est réellement à prendre en compte. Est ce qu'en ayant pris seulement les concentrations on aurait pu obtenir des résultats cohérents avec la réalité?

7 Impact de l'écart à l'idéalité

Expérimentalement, il est plus pratique d'utiliser seulement les concentrations et de s'épargner le calcul précédent mais en réalité cet écart est tout de même à prendre en compte. Prenons un autre exemple simple : On a une solution équimolaire de chlorure de fer (II) et de chlorure de fer (III) de concentrations respectives apportées $c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Pour un couple $Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}$, le potentiel de Nernst s'écrit :

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]}{\gamma_{Fe^{2+}}[Fe^{2+}]}\right)$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

On introduit le potentiel standard apparent, c'est à dire celui qu'on mesure effectivement :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{0'} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}}\right)$$

On calcule de nouveau la force ionique de la solution :

$$I = \frac{1}{2} [z_{Fe^{2+}}^2 [Fe^{2+}] + z_{Fe^{3+}}^2 [Fe^{3+}] + z_{Cl^-}^2 [Cl^-]]$$

$$I = \frac{1}{2} [2^2 * 10^{-3} + 3^2 * 10^{-3} + (-1)^2 * 5 * 10^{-3}]$$

$$I = 9 * 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

On en déduit le terme correctif :

$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{0'} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$$

Ici aussi la concentration est inférieure à dix moins 2, on utilise donc la relation de Debye-Huckel simplifiée :

$$\Delta E = \frac{RT \ln(10)}{F} \log\left(\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}}\right)$$

$$\Delta E = \frac{RT \ln(10)}{F} (-A z^2 \sqrt{I} + A z^2 \sqrt{I})$$

$$\Delta E = -5 \frac{RT \ln(10)}{F} A \sqrt{I}$$

$$\Delta E = -0.06 * 5 * 0.509 \sqrt{9 * 10^{-3}}$$

$$\Delta E = -14 \text{ mV}$$

Plus la solution est concentrée plus l'écart est important (plus on a d'interaction soluté-soluté mais aussi formule). Le potentiel de Nernst diffère donc généralement du potentiel standard du couple en question.

8 Conclusion

Résumer ce qu'on a vu.

Cependant, le modèle de Debye-Huckel possède des limites. La plus importante est qu'il prédit seulement des coefficients d'activité inférieurs ou égaux à 1. Pour autant, pour des concentrations importantes en solution ce coefficient peut être bien supérieur à 1 comme on peut le voir sur ce schéma. (Rapidement $\gg 1$ alors que Debye-Huckel prévoit toujours < 1 .)

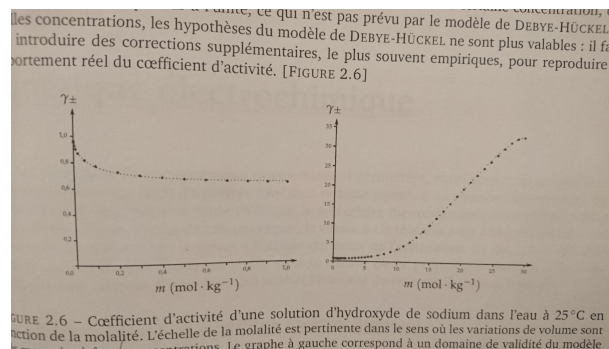


FIGURE 4 – limites

A gauche : domaine de validité du modèle de Debye-Huckel. utilisation de la molalité car grosses variations de volume à fortes concentrations.

Cela n'est pas prévu par le modèle de Debye-Huckel puisque pour des concentrations importantes les hypothèses de Debye-Huckel ne sont plus valables : on peut donc introduire des coefficients correctifs empiriques pour décrire au mieux le comportement réel du coefficient d'activité. (Amélioration : relations de Guntelberg, Guggenheim, Davies,...)

9 Remarques/ aide de réponse aux questions

Causes des limitations de Debye-huckel : ions ont une taille finie, considère que les interaction en $1/r^2$, le solvant est considéré comme continu (et permittivité dépend de la concentration).

Pourquoi l'activité serait supérieure à 1 ? Parce que molécules de solvants qui solvotent ne font plus vraiment partie du solvant. Plus la concentration en électrolyte est élevée plus il y en a de mobilisé.

Une autre limite cette fois plus pratique, est que la solubilité des composés limite le tracé de la courbe.

Autre possibilités : mélange binaires phase gaz/ phase liquide (Raoult, Gibbs Duhem, Henry).

Fugacité pour les gaz, sur qu'à basse pression gaz parfait alors que pour le reste pas si simple Electrochimie : Tout ce que tu mesure est direct lié à l'activité : gros avantage électrochimie.

10 Remarques

Defined by the equation

$$a = e^{\frac{\mu - \mu^0}{RT}}$$

where R is the gas constant, T the thermodynamic temperature, μ the chemical potential and μ^0 the standard chemical potential the definition of which depends on the choice of the standard state.

FIGURE 5 – Activité

On peut aussi définir l'activité en utilisant l'échelle des fractions molaires : $a_i = \gamma_i x_i$ avec $x_i = n_i / n_{tot}$
 Pour un gaz l'activité du corps pur est différente de 1 puisqu'on prend en compte le mouvement Brownien qui est négligé dans les liquides et les solides.

Autre raisons d'écart à l'idéalité : liaisons hydrogènes, interaction de VdW, pi stacking.

Pour solution non électrolyte déviation de 5% par rapport à l'idéalité pour 1 mol/L (comparé à 10-3 mol/L pour les chargés) car interaction de plus loin.

Solution idéale : le potentiel chimique de chacun de ses composants est une fonction linéaire du logarithme de sa fraction molaire x_i selon : $\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(x_i)$

Solution parfaite : se comporte de façon idéale dans tout le domaine des concentrations. obéisse à la loi de Raoult

Solution suffisamment diluées se comportent de façon idéale sur un domaine limité de concentration. obéisse à la loi de Henry.

Loi de Raoult : La pression partielle de vapeur p_i de chacun des composants d'une solution idéale est proportionnelle à sa fraction molaire x_i dans la solution et à sa pression de vapeur p_{sat} quand il est pur et à T et P du système soit : $p_i = x_i(1) p_{sat}$ ou version avec les fugacité (plus juste)

Gibbs-Duhem : infos sur l'évolution des potentiels en fonction de leurs "concentrations".

Loi de Henry : Meme chose mais pour un soluté en solution : $p_2 = k_H x_2$. Validité : solutions très diluée.

Autres relations empiriques qui relient fugacité et fraction molaire purement empirique : Relation de Margules et de van Laar.

Definition de l'activité : $a_i = \exp[(\mu_i - \mu_i^0)/RT]$ ou plutôt $d\mu_i = RT d \ln(a_i)$ d'où une constante d'intégration qui viens introduire la notion d'état standard.

Definition fugacité : $dG = RT d \ln(f)$

Autre moyens de déterminer une activité : Par mesure de pression de vapeur, à partir des grandeurs d'excès, par mesure de l'abaissement du point de congélation du solvant, méthode isopiétique, coefficients osmotiques, avec cellules de transport, mesure de solubilité