

## A.S. $\alpha$ - ACTIVITÉS CHIMIQUES

### 1. Activité chimique des espèces en solution

- En solution, les espèces chimiques dissoutes ont une plus ou moins grande “tendance à interagir” avec les autres espèces présentes. On nomme cela “activité chimique”.

Pour les solutions assez diluées, cette activité chimique  $a(A)$  d'une espèce A est proportionnelle à sa concentration dissoute sous forme A. En effet, pour réagir avec une espèce B, il faut qu'une entité A rencontre B ; cela est d'autant plus probable que les entités A sont plus nombreuses.

Cela ne concerne pas un électrolyte qui se dissout sous forme dissociée, mais s'applique alors aux ions issus de la dissociation.

- La proportionnalité devient approximative aux fortes concentrations : entre autres, si deux A rencontrent en même temps B, seul l'une des deux entités A peut réagir avec ; en outre, les interactions entre les A deviennent non négligeables en comparaison des interactions avec le solvant.

L'approximation reste toutefois généralement acceptable pour les espèces neutres jusqu'aux concentrations usuelles, mais le devient beaucoup moins pour les ions (qui interagissent plus, du fait de leurs charges électriques).

- Dans la limite des faibles concentrations, on fixe la constante de proportionnalité par la relation  $a(A) = \frac{[A]}{C^\circ}$  où  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  est la “concentration de référence”. La grandeur “activité chimique”  $a(A)$  est ainsi sans unité.

◇ remarque : le choix de l'échelle de mesure des activités chimiques (choix de  $C^\circ$ ) est une convention arbitraire ; cela revient à utiliser la valeur numérique de  $[A]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  en omettant l'unité.

☞ remarque : pour éviter d'alourdir l'écriture des lois chimiques, on peut généralement choisir d'omettre les  $C^\circ$  (à part dans les cas où il faut éviter une ambiguïté dans certaines expressions).

• Aux fortes concentrations, on peut utiliser l'approximation  $a(A) \approx \frac{[A]}{c^\circ}$  mais pour les ions il peut être préférable d'écrire  $a(A) = \gamma_A \frac{[A]}{c^\circ}$  où  $\gamma_A$  est un "coefficient d'activité" corrigeant l'approximation.

## 2. Coefficients d'activité

### 2.1. Modèle de la force ionique

• On définit la "force ionique" de la solution par :  $I = \frac{1}{2} \sum_i \frac{[A_i]}{c^\circ} Z_i^2$  où les  $Z_i$  sont les charges des ions  $A_i$ .

• On peut alors calculer une estimation (expérimentale) du coefficient d'activité avec la relation :  $\log(\gamma_i) \approx -\alpha Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \frac{d}{d^\circ} \sqrt{I}}$  où  $d$  est le diamètre de l'ion hydraté, avec les coefficients  $\alpha \approx 0,509$  ;  $d^\circ \approx 304$  pm.

☞ remarque : les coefficients  $\alpha$  et  $d^\circ$  dépendent de la température, les valeurs précédentes sont déterminées à 25 °C.

♦ remarque : le terme correctif en  $d^\circ$  est négligeable pour  $I < 0,02$  ; le modèle devient approximatif pour  $I > 0,2$ .

### 2.2. Diamètres expérimentaux des ions hydratés (dans l'eau)

•  $Z = \pm 1$  :  $d(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 900$  pm ;  $d(\text{Li}^+) \approx 600$  pm ;  
 $d(\text{CHCl}_2\text{CO}_2^-) \approx d(\text{CCl}_3\text{COO}^-) \approx 500$  pm ;  
 $d \approx 400$  à  $450$  pm pour :  
 $\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$  ;  
 $d \approx 350$  pm pour :  
 $\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{CNS}^-, \text{CNO}^-, \text{BrO}_3^-, \text{MnO}_4^-, \text{HCO}_2^-, \text{H}_2\text{Cit}^-, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ;  
 $d \approx 300$  pm pour :  $\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$  ;  
 $d \approx 250$  pm pour :  $\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$ .

- $Z = \pm 2$  :  $d(\text{Mg}^{2+}) \approx 800 \text{ pm}$  ;  
 $d \approx 600 \text{ pm}$  pour :  
 $\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  ;  
 $d \approx 500 \text{ pm}$  pour :  $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$  ;  
 $d \approx 450 \text{ pm}$  pour :  $\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OCCO}_2^-, \text{HCit}^{2-}$  ;  
 $d \approx 400 \text{ pm}$  pour :  $\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$ .
- $Z = \pm 3$  :  $d \approx 900 \text{ pm}$  pour :  $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  ;  
 $d(\text{Cit}^{3-}) \approx 500 \text{ pm}$  ;  
 $d \approx 400 \text{ pm}$  pour :  $\text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .
- $Z = \pm 4$  :  $d \approx 1100 \text{ pm}$  pour :  $\text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$  ;  
 $d(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) \approx 500 \text{ pm}$ .

### 2.3. Exemple d'une solution d'ions cuivre

- On considère une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (électrolyte fort) de concentration  $C$ .

Les ions de l'autoprotolyse de l'eau ont des concentrations très faibles ; on suppose leur effet négligeable en comparaison, dans le domaine de valeurs de  $C$  considéré.

On obtient en solution :  $[\text{Cu}^{2+}] = C$  et  $[\text{NO}_3^-] = 2C$  d'où on déduit la force ionique :  $I \approx \frac{3C}{C^\circ}$ .

- La représentation graphique montre que l'effet du coefficient d'activité est non négligeable pour  $[\text{NO}_3^-] \gtrsim 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; l'extrapolation (le modèle devient approximatif) indique qu'il faudrait  $[\text{NO}_3^-] \approx 2 C^\circ$  pour obtenir  $a(\text{NO}_3^-) \approx 1$ .

Mais l'effet est nettement plus important pour les ions cuivre : l'effet du coefficient d'activité devient non négligeable dès  $[\text{Cu}^{2+}] \gtrsim 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; l'extrapolation indique qu'il faudrait  $[\text{Cu}^{2+}] \approx 10 C^\circ$  pour obtenir  $a(\text{Cu}^{2+}) \approx 1$ .

