

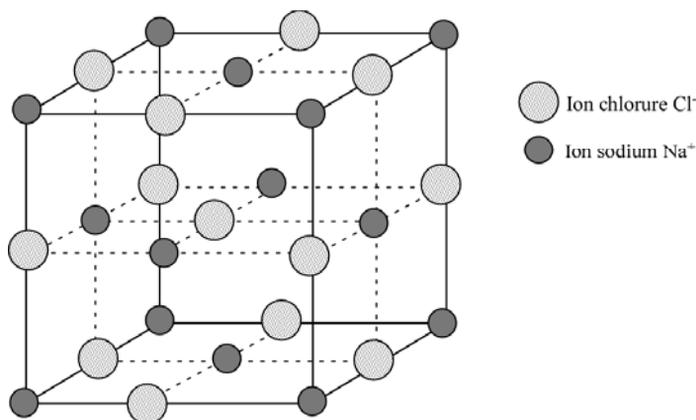
Chapitre 0

Bagage minimum : notions utiles de chimie

- Objectifs :
- Redéfinir quelques notions basiques mais utiles en chimie.
 - Savoir sous quelle forme se trouve une espèce en solution.
 - Comprendre la notion de solvatation.
 - Comprendre le concept d'activité chimique d'une espèce.
 - Savoir déterminer la constante d'équilibre d'une réaction chimique.

Etape 1 Que se passe-t-il lorsqu'un sel est placé en solution aqueuse ?

Un solide ionique, nommé plus communément en chimie « un sel », est constitué d'un assemblage d'anions (ions négatifs) et de cations (ions positifs) bien ordonnés dans l'espace. Ces anions et ces cations sont liés entre eux par des forces électrostatiques (en d'autres termes, les charges positives attirent les charges négatives et inversement ...). L'exemple le plus simple permettant d'illustrer la notion de solide ionique est le cristal de chlorure de sodium (NaCl) qui n'est autre que le sel de cuisine.



Dès lors qu'un solide ionique est placé en solution aqueuse, les molécules d'eau qui sont fortement polaires perturbent l'état ordonné du cristal et le dissocier. Les interactions entre anions et cations vont être remplacées par des interactions entre le solvant (l'eau) et les solutés (ions en solution).

Point rappel**« Solvant et soluté »**

Le solvant (ici l'eau) est l'espèce dans laquelle se dissout le soluté (les ions). De manière plus générale, dans une solution (c'est-à-dire un mélange d'espèces), le solvant est l'espèce majoritaire (en très grande quantité devant les autres) tandis que les solutés sont les espèces minoritaires (en faible quantité par rapport au solvant).

« Electronégativité d'un élément »

Au sein d'une molécule, les liaisons covalentes se font par mise en commun d'électrons. Toutefois, certains atomes ont tendance à attirer à eux les électrons de la liaison : on parle alors d'électronégativité.

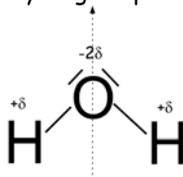
L'électronégativité peut donc être définie comme la tendance qu'ont les éléments à attirer à eux les électrons mis en jeu dans une liaison chimique. Les éléments les plus électronégatifs sont situés en haut à droite de la classification périodique tandis que les moins électronégatifs (ou les plus électropositifs) sont situés en bas à gauche de la classification périodique.

Electronégativité →				
B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I

↑
Electronégativité

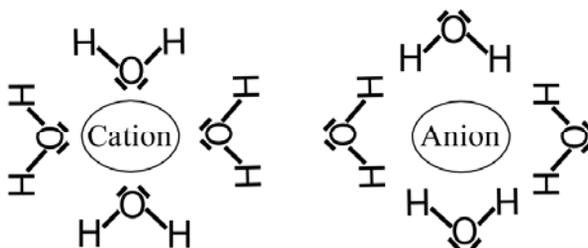
Ainsi le fluor est plus électronégatif que l'oxygène, lui-même plus électronégatif que l'azote ... etc ...

Dans la molécule d'eau, l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Les électrons de la liaison vont donc être « délocalisés » et l'oxygène va prendre une charge fictive négative tandis que chaque hydrogène portera une charge fictive positive.

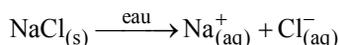


La répartition de charge va engendrer la création d'un champ électrique local, donnant un caractère de dipôle (petit aimant) à la molécule d'eau.

Les molécules d'eau vont donc entourer les anions ainsi que les cations en formant avec eux des liaisons électrostatiques : ce phénomène est nommé « la solvatation »

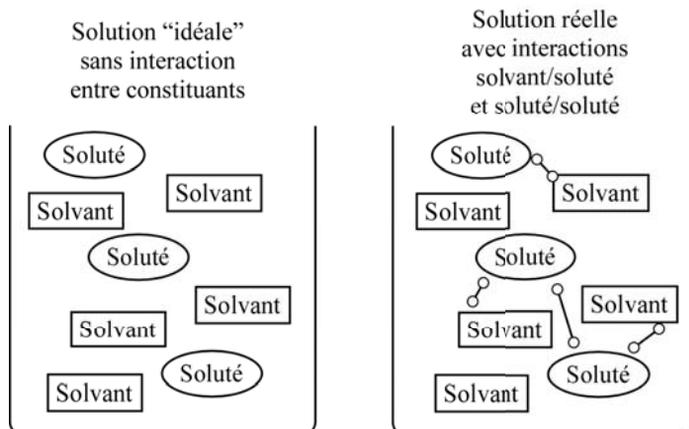


Une dissolution aura donc pour bilan la transformation d'une espèce solide en plusieurs espèces solvatées (alors sous forme aqueuse).



Etape 2 Activité chimique d'une espèce en solution

En solution, toute espèce chimique (ions, molécules ...) va interagir avec ses voisins. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas d'un mélange solvant-soluté au sein duquel des interactions soluté/soluté et soluté/solvant peuvent être envisagées pour les espèces dissoutes.



Dans le cas d'une solution dite « idéale », on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.

Au contraire, dans une solution réelle, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre »

en solution capable de réagir. Cet écart à l'idéalité va nous obliger à introduire une grandeur correctrice : l'activité d'un constituant.

L'activité se définit comme suit :

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C^\circ}$$

C_i : concentration de l'espèce i dans le mélange

C° : concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1}

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Point remarque

Par définition, γ_i est un coefficient correctif sans unité compris entre 0 et 1. Il est aussi nommé « écart à l'idéalité ». C° est une concentration de référence dont la valeur (1 mol.L^{-1}) est arbitraire. Il s'agit de la concentration en soluté de la solution idéale, c'est-à-dire, dans laquelle aucune interaction n'existe. Dans cette solution hypothétique, on a $\gamma_i = 1$.

L'activité est une grandeur sans unité. Ainsi, si on exprime C_i en mol.L^{-1} , on peut alors écrire que $a_i = \gamma_i C_i$. Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'activité et concentration n'ont pas la même unité.

Si les concentrations au sein du mélange sont exprimées en mol.L^{-1} , l'activité d'une espèce chimique i peut être considérée comme la concentration de l'espèce i apportée en solution et corrigée des interactions soluté/soluté et soluté/solvant.

Il est aussi possible de définir l'activité d'une espèce chimique en utilisant l'échelle des fractions molaires.

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i = \gamma_i \cdot \frac{n_i}{n_t}$$

x_i : fraction molaire de l'espèce i dans le mélange

n_i : nombre de moles de l'espèce i dans le mélange

n_t : nombre de moles total d'espèces en solution

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Dans ce cas, lorsque le constituant i devient pur en solution, n_i tend vers n_t et sa fraction molaire tend vers 1.

$$\text{Corps pur : } n_i \rightarrow n_t \text{ ce qui implique } \left(x_i = \frac{n_i}{n_t}\right) \rightarrow 1$$

Voyons maintenant comment exprimer l'activité d'une espèce chimique dans différentes situations.

Cas des solutions idéales :

Aucun correctif n'est nécessaire, on assimile donc activité et concentration :

$$a_i \equiv C_i \Rightarrow \gamma_i = 1$$

Cas des solutions réelles :

La concentration disponible est inférieure à la concentration apportée, soit :

$$a_i \leq C_i \Rightarrow \gamma_i \leq 1$$

Cas des solutions diluées :

Dans le but de simplifier les calculs, il est couramment admis que pour une solution diluée (concentration inférieure ou égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) il est possible d'assimiler activité et concentration pour le soluté « i ».

$$a_i \equiv C_i$$

Cas d'une espèce « seule dans sa phase »¹ :

Une espèce dite pure peut être considérée comme étant « seule dans sa phase ». Or, on sait que dans un mélange, les interactions soluté-soluté et solvant-soluté sont négligeables si la solution est très diluée, ce qui est résumé par la relation suivante :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

Dans le cas d'un corps pur, on peut donc admettre que son coefficient d'activité devient égal à 1. Mais comme nous l'avons vu plus haut, sa fraction molaire devient elle aussi égale à un.

$$\gamma_i = 1 \text{ et } x_i = 1 \Rightarrow a_i = \gamma_i \cdot x_i = 1$$

Ce qui implique :

$$\begin{aligned} a_{\text{liquide pur}} &= 1 \\ a_{\text{solide}} &= 1 \end{aligned}$$

Cas du solvant :

Par définition, en solution, le solvant S est l'espèce majoritaire devant les solutés.

$$n_{\text{solvant}} \gg \sum n_{\text{soluté}}$$

Ceci implique que :

$$x_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \approx \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}}} = 1$$

On en conclut donc que l'activité d'un solvant est proche de 1. En pratique, on considérera la plupart du temps qu'en solution :

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

¹ Le cas des gaz sera traité dans l'étape 3.

Si nous souhaitons être précis et calculer le coefficient d'activité d'une espèce en solution, il va nous falloir faire appel au modèle de Debye-Hückel qui suppose que dans une solution diluée contenant un électrolyte fort², les écarts observés par rapport à une solution idéale de même concentration sont uniquement dus aux attractions et aux répulsions électrostatiques entre les ions.

Cette loi prend en compte la charge portée par chaque ion ainsi que sa concentration apportée en solution.

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

I : force ionique de la solution (en mol.L⁻¹)

z_i : charge de l'ion considéré

C_i : concentration de l'ion considéré (en mol.L⁻¹)

Dans le cas où $I < 0,01$ mol.L⁻¹, la loi précédente peut être simplifiée en négligeant la racine carrée de la force ionique présente au dénominateur :

$$\log(\gamma_i) = -0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{I}$$

Quand les solutions deviennent concentrées ($I > 0,1$ mol.L⁻¹), ces deux lois deviennent inopérantes.

Point méthode

« Calculer une force ionique »

Calculons la force ionique d'une solution de sulfate de cuivre (Cu²⁺, SO₄²⁻) dont la concentration apportée est égale à 0,001 mol.L⁻¹

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \\ &= \frac{1}{2} \left[z_{(\text{Cu}^{2+})}^2 \times [\text{Cu}^{2+}] + z_{(\text{SO}_4^{2-})}^2 \times [\text{SO}_4^{2-}] \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[(+2)^2 \times 0,001 + (-2)^2 \times 0,001 \right] \\ &= \frac{1}{2} \times 0,008 = 0,004 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur de la force ionique permet de calculer le coefficient d'activité de chaque ion (qui ici est identique, car la charge de chaque ion est la même en valeur absolue) :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{0,5 \times z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

² Notion définie en fin de chapitre.

D'où :

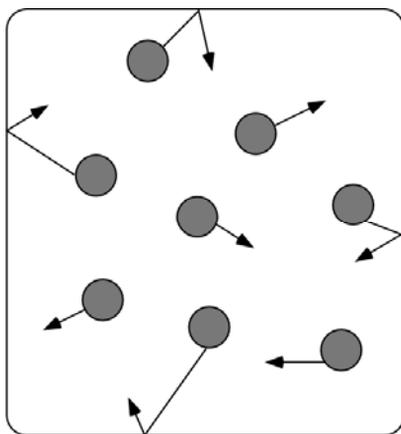
$$\log(\gamma_{\text{Cu}^{2+}}) = \log(\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}) = -\frac{0,5 \times 4 \times \sqrt{0,004}}{1 + \sqrt{0,004}} = -0,119$$

$$\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,76$$

Etape 3 Activité des gaz : gaz réel et gaz parfait

Certaines réactions électrochimiques vont engendrer la formation d'espèces gazeuses (dihydrogène le plus souvent, dichlore ...) dont il va falloir exprimer l'activité chimique. Comme nous avons pu le voir dans l'étape précédente, il est nécessaire de définir une activité relative à toute espèce gazeuse présente dans le milieu réactionnel, et ceci dans le but de tenir compte des diverses interactions qui existent entre molécules.

Pour comprendre la notion d'activité d'une espèce gazeuse, imaginons un gaz enfermé dans une enceinte. Le mouvement aléatoire et vif des molécules (nommé mouvement brownien et mis en évidence par le biologiste Robert Brown en 1827) va occasionner des chocs contre les parois. Ces chocs (phénomènes microscopiques) vont se traduire par une force qui, ramenée à la surface de l'enceinte, définira la pression exercée par le gaz.



Dans le cas d'un gaz réel, nous pouvons imaginer que les interactions qui existent entre les molécules vont minimiser les chocs efficaces. Ainsi, la pression effectivement exercée sera différente de la pression théorique. Une nouvelle fois, un coefficient sera introduit afin de refléter un certain écart à l'idéalité : le coefficient de fugacité γ_f .

Comme pour les solutions, nous pouvons définir l'activité d'un composé gazeux de la façon suivante :

$$a = \gamma_f \frac{p}{p^\circ} = \frac{f}{p^\circ} \quad \text{avec } f = \gamma_f \cdot p$$

p : pression du gaz (exprimée dans la même unité que p°)

γ_f : coefficient de fugacité (sans dimension)

p° : pression de référence qui vaut 1 bar = 101325 Pa

f : fugacité (grandeur assimilée à une pression)

Point remarque

« Cas du gaz parfait »

Dans le cas où le gaz est supposé parfait (interactions entre molécules négligeables, ce qui peut être réalisé à très faible pression), alors le coefficient de fugacité qui reflète l'écart à l'idéalité devient égal à 1.

$$\text{Gaz parfait} \Leftrightarrow \gamma_f = 1 \quad \text{et ainsi } a = \frac{p}{p^\circ}$$

« Cas du mélange de gaz parfaits »

L'étude d'un mélange gazeux devient rapidement très complexe. Et le problème doit alors être posé en terme de comportement des gaz (gaz réels ou gaz parfaits) et de qualité du mélange (mélange réel ou mélange idéal) puisque l'on doit considérer à la fois le mouvement brownien et les interactions entre molécules de gaz.

La situation la plus simple serait le mélange de deux gaz supposés parfaits (dans cette configuration, chaque espèce n'est soumise à aucune interaction et les coefficients d'activité sont égaux à 1 ($\gamma_i=1$)).

On définit alors l'activité de chaque composé gazeux à partir de sa pression partielle.

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{x_i \cdot p_t}{p^\circ} \quad \text{avec } x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

p_i : pression partielle du constituant i

p_t : pression totale

x_i : fraction molaire de l'espèce i

Ces cas sont décrits à titre informatif. En effet, Les systèmes auxquels nous serons le plus souvent confrontés en électrochimie n'impliqueront qu'un seul gaz (que nous considérerons toujours comme étant parfait).

« Comparaison avec les solides et liquides purs »

On constate que, contrairement aux liquides et solides purs, l'activité d'un gaz pur est différente de 1. Ceci est dû au mouvement brownien, négligeable dans le cas des solides et des liquides aux températures usuelles.