

Ecart à l'idéalité en solution aqueuse

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 6 juillet 2020

Merci à Joachim Galiana et Margaux Roux pour leur précieuse aide.

Mots-clés : théorie de Debye-Hückel, atmosphère ionique, coefficient d'activité, effet cinétique de sel.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Activité d'un ion en solution (idéale et réelle) [L2]
- Potentiel chimique (signification physique) [L2]
- Théorie de l'état de transition (équation d'Eyring-Polanyi) [L3]
- Vocabulaire : constante diélectrique d'un solvant, électrolyte fort, charge ponctuelle, sphère dure [L1]

Bibliographie :

- Atkins, *Physical chemistry* [Niveau : ***]
- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications*, éd. 1, chap. 2 [Niveau : **]
- Cours sur la théorie de l'état de transition de M. Vérot, ENS de Lyon [Niveau : *]

Plan proposé

I - Théorie de Debye-Hückel	1
A/ Présentation de la théorie	1
B/ Expressions du coefficient d'activité	2
II - Influence sur la cinétique des réactions ioniques	3
A/ Expression de la constante de vitesse pour une réaction ionique	3
B/ Détermination du mécanisme d'une réaction ionique	4

Introduction pédagogique

Ce cours pourrait s'inscrire dans une séquence de chimie physique, qui aurait notamment présenté la théorie de l'état de transition et certaines de ses applications (effets isotopiques, mécanismes de substitution de ligands, ...).

Dans l'optique d'un mélange des domaines, ce cours permet de revoir avec les élèves des connaissances de thermodynamique (l'idéalité des solutions), de chimie des solutions et de cinétique. Il cherche à montrer aux élèves que l'approximation $a \simeq c/c^\circ$ est souvent abusive en chimie des solutions car on rencontre beaucoup d'ions.

On ne fera pas la démonstration de la loi de Debye-Hückel, le but de ce cours étant essentiellement d'utiliser les expressions du coefficient d'activité et de les comparer à l'expérience. Elle pourra être faite en TD.

Difficultés :

- on ne peut obtenir expérimentalement que le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte, mais on peut utiliser l'expression du coefficient d'activité ionique en cinétique ;
- il faut adopter une méthode déductive pour déterminer le mécanisme de la réaction ionique et ne pas oublier les limites de l'approche.

Exemples de TD : détermination de coefficients d'activité ou de mécanismes de réactions ioniques.

Introduction

En chimie des solutions, en L1 et en L2, on a souvent fait l'approximation d'assimiler concentrations et activités : $a \simeq c/c^\circ$. Cependant, cette approximation est trop grossière pour les ions car on ne peut négliger l'interaction électrostatique entre eux (voir le tableau 5.5 du Atkins (p. 197)). On ne peut donc pas considérer leur comportement comme idéal. On écrit alors l'activité d'un ion :

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad (1)$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'ion.

En 1923, Debye et Hückel ont élaboré un modèle pour déterminer l'expression du coefficient d'activité d'un ion.

Objectifs – Connaître les hypothèses et la loi limite de Debye-Hückel.
Utiliser la loi limite de Debye-Hückel pour déterminer la cinétique d'une réaction ionique.

I - Théorie de Debye-Hückel

A/ Présentation de la théorie

Debye et Hückel cherchaient à modéliser l'**atmosphère ionique** autour des ions pour en déduire l'expression de leur coefficient d'activité. Le modèle considère qu'il y a plus de chances de trouver des anions autour d'un cation qu'ailleurs dans la solution, et

vice versa. Ainsi, chaque ion est entouré d'un nuage sphérique de charge opposée à la sienne, appelé atmosphère ionique (le rayon de cette atmosphère est appelé longueur de Debye et dépend d'un certain nombre de paramètres de la solution : I , ϵ , ...).

Les interactions électrostatiques entre l'atmosphère ionique et l'ion central jouent comme un écrantage de ce dernier. Il y a donc abaissement du potentiel chimique de l'ion.

La théorie de Debye-Hückel repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- on ne prend en compte **que les interactions électrostatiques** entre les ions (on néglige donc les interactions faibles) et celles-ci sont **faibles énergétiquement devant l'agitation thermique** de la solution ;
- on considère un **électrolyte fort** (totalement dissocié) ;
- la constante diélectrique de la solution est égale à **celle du solvant pur**, ici celle de l'eau ;
- les ions sont des **sphères dures**.

Le modèle de Debye-Hückel consiste à modéliser l'atmosphère ionique par un potentiel électrostatique et voir comment un ion interagit avec cette atmosphère. On peut alors exprimer l'enthalpie libre molaire associée au passage de l'ion d'une solution idéale vers une solution réelle, cette enthalpie étant égale à $RT \ln \gamma$.

| **Développement mathématique** – Miomandre (p. 42)

B/ Expressions du coefficient d'activité

Définition – Loi de Debye-Hückel (étendue) : $\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1+bB\sqrt{I}}$, avec $B = \mathcal{F} \sqrt{\frac{2000}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}}$ et $A = \frac{e^2 B}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T \ln(10)}$ deux constantes ne dépendant que de la température, b la distance minimale d'approche entre l'ion et l'atmosphère ionique et $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ la force ionique de la solution.

A 25 °C, $A = 0,51 \text{ mol}^{1/2} \text{L}^{-1/2}$ et $B = 3,29 \times 10^9 \text{ mol}^{1/2} \text{L}^{-1/2} \text{m}^{-1}$.

Expérimentalement, il est impossible d'accéder au coefficient d'activité d'un ion. On ne peut accéder qu'au coefficient d'activité moyen d'un électrolyte de type (C^{z+}, A^{z-}) . On peut donc transformer la loi de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- \frac{A\sqrt{I}}{1 + b_{\pm} B \sqrt{I}} \quad (2)$$

On peut simplifier cette expression en considérant que le terme $b_{\pm} B \sqrt{I}$ est négligeable devant 1. On fait alors une hypothèse plus forte sur les ions, à savoir qu'ils sont des charges ponctuelles.

| **Définition – Loi limite de Debye-Hückel** : $\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{I}$.

Application numérique – Quelle est l'activité d'une solution de $MgSO_4$ à $1,5 \text{ mmol/L}$ et à $25^\circ C$?

En utilisant la loi de Debye-Hückel simplifiée, sachant que $\sqrt{I} = 7,7 \times 10^{-2} \text{ mol}^{1/2}/\text{L}^{1/2}$ et $z_+ = -z_- = 2$, on trouve $\log \gamma_{\pm} = -0,16$ donc $\gamma_{\pm} = 0,70$.

Alors, $a(Mg^{2+}) = a(SO_4^{2-}) = 1,0 \times 10^{-3} < 1,5 \times 10^{-3}$.

On voit ici que l'approximation $a = c/c^\circ$ serait **abusive**. Il faut donc toujours considérer le coefficient d'activité des électrolytes, même s'ils semblent peu concentrés.

Si on compare les expressions des coefficients d'activité obtenus expérimentalement et par la loi limite de Debye-Hückel (Atkins (p. 197)), on observe plusieurs limites :

- si la loi limite de Debye-Hückel modélise très bien le comportement des électrolytes à basse concentration, elle n'est plus valable pour de grandes concentrations ;
- la loi limite modélise bien mieux les électrolytes de stœchiométrie 1 :1 et de charge égale à 1 en valeur absolue. Cela est dû au fait qu'elle considère des charges ponctuelles et ne tient pas donc compte de la nature des ions. Dans ce cas, on utilisera plutôt la loi de Debye-Hückel étendue, qui fait l'hypothèse de sphères dures.

Remarque – Pour mesurer expérimentalement le coefficient d'activité, on utilise une électrode spécifique à l'un des ions de l'électrolyte. Le potentiel mesuré par l'électrode est régi par l'équation de Nernst :

$$E = K + \frac{RT}{zF} \ln(a_i) \quad (3)$$

où K est une constante expérimentale déterminée par étalonnage de l'électrode.

En mesurant E , on obtient une valeur de a_i et donc de γ_{\pm} (et non γ_i : la mesure est dépendante des contre-ions !), connaissant la concentration de l'électrolyte.

Cet écart à l'idéalité a une influence sur la mesure de constantes thermodynamiques, mais aussi sur la cinétique des réactions faisant intervenir des ions en solution.

II - Influence sur la cinétique des réactions ioniques

I Source – Atkins

A/ Expression de la constante de vitesse pour une réaction ionique

L'expression générale de l'équation d'Eyring-Polanyi est, pour un processus bimoléculaire $A + B \longrightarrow C^\ddagger$:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) K_\gamma^{-1} = k^\circ K_\gamma^{-1} \quad (4)$$

où k° est la constante de vitesse de la réaction en solution idéale et $K_\gamma = \frac{\gamma_{C^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}$.

Si la réaction fait intervenir des ions, on utilise la relation de Debye-Hückel simplifiée pour déterminer l'expression de K_γ :

$$\log K_\gamma = -z_{C^\ddagger}^2 A\sqrt{I} + z_A^2 A\sqrt{I} + z_B^2 A\sqrt{I} = (z_A^2 + z_B^2 - z_{C^\ddagger}^2)A\sqrt{I} \quad (5)$$

Par conservation de la charge, $z_{C^\ddagger} = z_A + z_B$, donc $z_A^2 + z_B^2 - z_{C^\ddagger}^2 = -2z_A z_B$.

Alors, la constante de vitesse de la réaction s'exprime :

$$\log k = \log k^\circ + 2z_A z_B A\sqrt{I} \quad (6)$$

Il s'agit d'une fonction affine de la racine carrée de la force ionique, si on travaille à température constante. On parle alors d'**effet cinétique de sel** :

- si $z_A z_B > 0$, la constante de vitesse augmente avec la force ionique ;
- si $z_A z_B < 0$, la constante de vitesse diminue avec la force ionique ;
- si $z_A z_B = 0$ (un des réactifs n'est pas ionique), la force ionique n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction.

Pour un processus monomoléculaire, on obtient une expression indépendante de la force ionique : $k = k^\circ$.

B/ Détermination du mécanisme d'une réaction ionique

Exemple – Détermination du mécanisme de l'hydrolyse de $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ en milieu basique (**Source** : Atkins (p. 850)).

I	0.0050	0.0100	0.0150	0.0200	0.0250	0.0300
k/k°	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447

Figure 1 – Rapports des constantes de vitesse en solution réelle et en solution idéale k/k° pour différentes forces ioniques I (**Source** : Atkins (p. 850)).

On voit que la constante de vitesse dépend de la force ionique. On en déduit que le mécanisme de la réaction fait intervenir des ions et qu'il n'est pas monomoléculaire. Il ne s'agit donc pas d'un mécanisme dissociatif. On peut alors se demander s'il suit la relation 6. Pour cela, on trace le graphe $\log(k/k^\circ) = f(\sqrt{I})$ (voir le Atkins (p. 850)).

Le tracé de $\log(k/k^\circ)$ est bien une fonction affine de la racine carrée de la force ionique. On en déduit que la réaction cinétiquement déterminante est un acte bimoléculaire, et que le produit $z_A z_B$ vaut -2 (obtenu grâce à la pente de la courbe). Le complexe de charge +2 est forcément impliqué. On en déduit que l'ion hydroxyle participe aussi au mécanisme. Il peut donc s'agir d'un mécanisme associatif ou d'un mécanisme d'échange. Pour le déterminer, il faudrait faire une étude en pression pour déterminer le volume d'activation de la réaction.

Conclusion

La loi de Debye-Hückel donne une expression du coefficient d'activité des ions en solution. Elle repose sur un modèle électrostatique et modélise l'atmosphère ionique à laquelle sont soumis les ions.

Elle peut être, notamment, utilisée pour déterminer la cinétique d'une réaction ionique, en traçant le graphe $\log(k/k^\circ) = f(\sqrt{I})$.

Il existe un second effet cinétique de sel, permettant de modéliser les réactions catalysées par un seul membre de l'électrolyte (par exemple un acide fort).