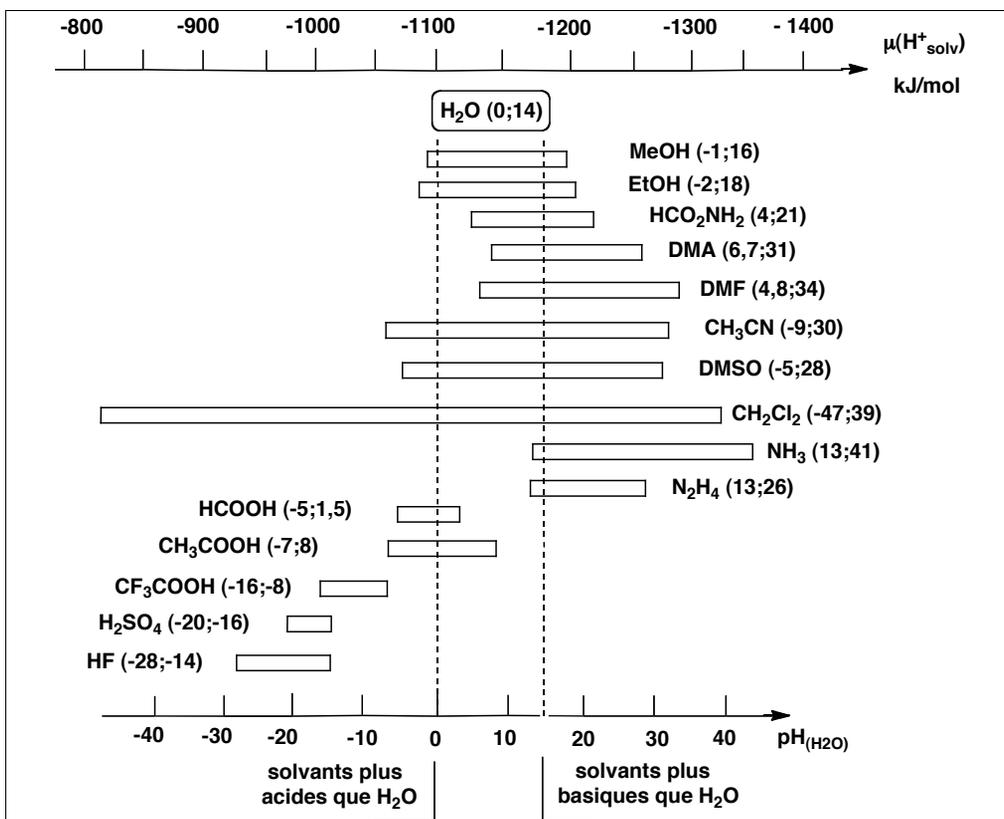


Chapitre XVI



Questions-Réponses autour du pH

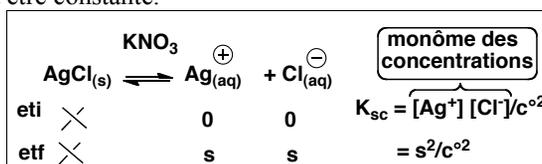
XVI-1

Le coefficient d'activité et la "constante" de réaction

XVI-1-1. La constante d'équilibre ne dépend-t-elle que des concentrations?

A température et pression constante, la loi d'action de masse présentée dans les exposés de chimie élémentaire indique que toute constante d'équilibre définie à l'aide des concentrations (appelée monôme des concentrations) doit être constante.

En fait, lorsque la concentration des espèces dissoutes (ne participant pas à la réaction) augmente, il y a presque toujours modification de la valeur du monôme des



concentrations. Pour exemple, considérons la réaction ci-dessus de solubilisation du chlorure d'argent dans des solutions d'un sel indifférent (sans ions communs) : le nitrate de potassium. Le tableau ci-dessous montre que AgCl est d'autant plus soluble que la concentration en KNO_3 augmente.

Influence d'un sel de fond sur la solubilité

c_{KNO_3} (M)	0	0,001	0,005	0,010	0,036
s_{AgCl} (*10 ⁵ M)	1,278	1,325	1,385	1,427	1,515
K_{sc} (*10 ¹⁰)	1,633	1,756	1,918	2,036	2,295
$K_{\text{sc}}/K_{\text{s0}}$	1	1,075	1,175	1,245	1,406

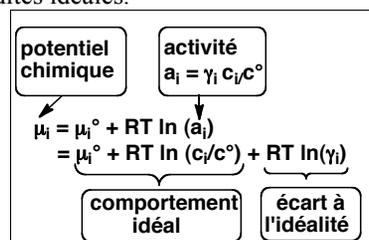
Le monôme des concentrations (K_{sc}) augmente lorsqu'un sel de fond inerte est ajouté.

La concentration n'est pas la bonne variable pour définir la constante d'équilibre.

XVI-1-2. Pourquoi introduire un coefficient d'activité?

Dans des solutions diluées, chaque ion est indépendant des autres et n'a d'interaction qu'avec les molécules du solvant (solvatation). Les solutions sont dites idéales.

Lorsque cette condition n'est plus remplie (solutions non-diluées), les espèces dissoutes interagissent ensemble. Les anions attirent les cations, tandis qu'ils repoussent les autres anions (et réciproquement). En moyenne, cela signifie que la distance entre les ions de charge opposée est plus courte que celle entre ions de même charge.



Cette attraction implique une diminution de l'énergie du système (donc une modification du potentiel chimique de l'espèce) ce qui conduit à la faible dépendance du monôme des concentrations avec la quantité d'ions spectateurs présents en solution.

Pour tenir compte de cette dépendance, un terme correctif sans dimension est introduit devant la concentration : le coefficient d'activité (γ). L'activité d'une espèce (a) est alors définie comme le produit de la concentration effective : c/c° (c° est la concentration de l'état de référence : 1 M) par le coefficient d'activité. L'activité a est un nombre sans dimension.

La constante thermodynamique est égale au monôme des activités.

Utiliser le monôme des concentrations à la place du monôme des activités n'est valide que lorsque les solutions sont fortement diluées ($c < 10^{-3}$ M, solutions idéales, $\gamma \rightarrow 1$).

XVI-1-3. Dans quels systèmes d'unités définir les concentrations?

Pour définir la quantité de composé dissout dans un solvant, on peut se placer dans trois systèmes d'unités : les fractions molaires (sans dimension), la molarité (mol de soluté/L de solution que l'on notera par le sigle : $M = \text{mol/L}$) ou la molalité (mol de soluté/1000 g d'eau).

Dans les solutions diluées, l'eau est majoritaire, les fractions molaires sont donc rarement utilisées. On a le choix entre la molarité ou la molalité.

D'un point de vue thermodynamique, seule la molalité convient car elle est indépendante de T et p . En effet, le volume de solvant utilisé dans la molarité dépend de la densité du liquide et donc de la température.

Cependant, en chimie analytique, on préfère utiliser la molarité, car il est plus facile de ne peser que le soluté, puis de le dissoudre dans un volume donné et connu (fiolle jaugée).

Remarquons que si l'on prépare à 20°C une solution de **NaCl** en dissolvant une mole de sel (58,44 g) dans 1000 g d'eau, la masse volumique de la solution vaut 1,0377 g/mL. La concentration molale vaut 1,000 mol/kg, alors que la concentration molaire vaut 0,9637 mol/L. Ces valeurs étant différentes, les coefficients d'activité moyens dans les deux systèmes le sont aussi, respectivement : 0,658 et 0,670. Notons que l'écart est faible (2%) et que l'on utilise rarement des solutions molaires.

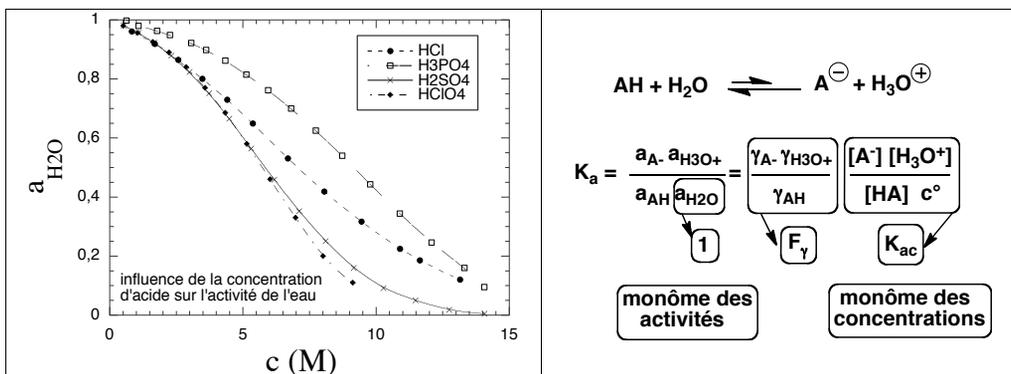
Pour des raisons de simplicité, la molarité est utilisée pour exprimer les activités.

XVI-1-4. L'activité de l'eau est-elle constante?

L'activité d'un ion est modifiée par la présence des autres ions en solution. Le solvant même majoritaire est soumis aussi aux interactions avec les ions dissous. Si l'on introduit un sel soluble en grande quantité, les molécules d'eau vont être statistiquement (en moyenne) plus proches d'espèces chargées. L'environnement des molécules d'eau change, l'activité du solvant aussi.

Par exemple, si l'on dissout un acide fort dans l'eau, celui-ci se dissocie. Lorsque la concentration de cet acide augmente, l'activité de l'eau ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) diminue comme le montre le graphe page 5. Cet effet dépend de la concentration et aussi du type d'acide mis en solution. Remarquons que pour des concentrations inférieures à 1 mol/L, cas généralement rencontré en chimie des solutions, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ est constante et est au pourcent près égale à 1.

L'écriture des constantes de réaction faisant intervenir l'eau s'en trouve simplifiée.



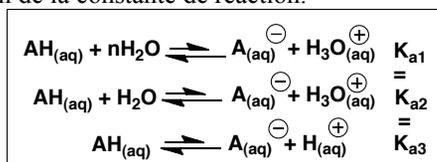
Si l'on s'intéresse aux équilibres acido-basiques, la réaction d'hydrolyse d'un acide faible est habituellement écrite avec échange d'un H^+ entre l'acide et l'eau (qui joue le rôle de base). En solution, l'acide conjugué de l'eau est usuellement représenté par H_3O^+ .

L'écriture de la constante thermodynamique (K_a) fait intervenir le facteur correctif F_γ contenant les coefficients d'activité devant le monôme des concentrations K_{ac} .

XVI-1-5. Combien de molécules d'eau dans l'écriture de la réaction acide-base?

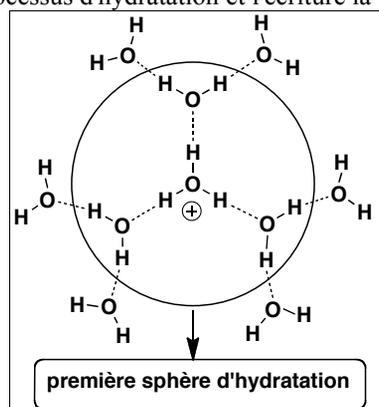
Changer l'écriture d'une réaction modifie l'expression de la constante de réaction.

Lorsque l'activité de l'eau vaut 1 ($c < 1$ M), le nombre de molécules présentes dans l'équation chimique ne modifie pas l'écriture de la constante. Donc les trois écritures ci-contre sont valides.

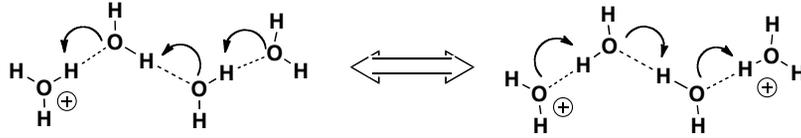


Dit autrement, la constante de réaction rend compte de l'énergie mise en jeu dans la rupture hétérolytique de la liaison **A-H** et dans les processus d'hydratation des espèces dissoutes, mais ne permet pas de connaître le nombre de molécules d'eau impliquées dans l'hydratation des espèces. Donc, dans l'écriture de la réaction chimique entre espèces dissoutes, on peut éliminer toutes les molécules d'eau qui participent aux processus d'hydratation et l'écriture la plus simple de la réaction acide-base fait apparaître H^+ (qui doit être lu $H^+(aq)$).

De fait, la structure du proton hydraté ($H^+(aq)$) est toujours soumise à débat. (*Acc. Chem. Res.*, 45, 2012, 101). Elle est en tout cas différente de l'écriture simpliste : H_3O^+ . Une structure possible est $H_9O_4^+$ dans laquelle l'entité H_3O^+ (tétraèdre déformé) est fortement liée par **LH** à trois molécules d'eau définissant la première sphère d'hydratation (voir ci-contre).



Mais comme le proton H^+ peut être transféré d'une molécule d'eau à une autre rapidement sans modification réelle du centre de masse de l'ensemble (l'énergie mise en jeu dans le transfert est très faible), il est impossible d'isoler physiquement une entité contenant la charge positive (le saut rapide d'un H^+ d'une molécule d'eau à une autre s'appelle le mécanisme de **Grotthuss**).



Dans l'écriture des réactions, on peut écrire H^+ et OH^- et omettre les molécules d'eau tout en se souvenant que toute espèce est hydratée sous forme d'agrégats de structures variables.

XVI-1-6. Comment quantifier la quantité d'ions en solution?

L'expérience montre que pour des solutions diluées l'écart observé entre solutions idéale et non-idéale est globalement indépendant de la nature chimique des ions et ne dépend que de la force ionique du milieu (I) qui est fonction de la concentration et du carré de la charge de chaque ion.

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

Diagram explaining the components of the ionic strength equation:

- I is labeled as **force ionique**.
- \sum is labeled as **ions positif et négatif**.
- z_i^2 is labeled as **charge de l'ion**.
- c_i is labeled as **concentration de l'ion**.

Remarquons que la force ionique est supérieure à la concentration lorsque l'électrolyte contient des ions porteurs de charge multiple.

Force ionique et type d'électrolyte

type d'électrolyte	1 : 1	1 : 2	1 : 3	2 : 2
exemple	NaCl	Ba(NO₃)₂;Na₂SO₄	Al(NO₃)₃;Na₃PO₄	MgSO₄
I (M)	c	3c	6c	4c

Pour des forces ioniques supérieures à 0,1 M, l'effet de l'électrolyte dépend principalement de sa force ionique et dans une moindre mesure de la nature chimique de ses ions.

XVI-1-7. Quelles sont les caractéristiques expérimentales du coefficient d'activité?

Il est aisé de montrer expérimentalement certaines caractéristiques du coefficient d'activité :

- dans les solutions très diluées, le coefficient d'activité vaut 1 (solution idéale). Il diminue lorsque la force ionique augmente jusqu'à 0,5 M, puis augmente et peut être supérieur à 1 dans des solutions plus concentrées ($I > 3$ M).
- lorsque la force ionique n'est pas trop forte ($I < 0,1$ M), le coefficient d'activité d'une espèce est indépendant de l'électrolyte et ne dépend que de la force ionique.

A force ionique constante :

- le coefficient d'activité d'un ion est d'autant plus faible que la charge de cet ion est grande.
- les coefficients d'activité des ions de même charge sont voisins, mais non égaux. Les variations observées peuvent être corrélées au diamètre effectif des ions hydratés.
- le coefficient d'activité d'un ion est indépendant de l'équilibre dans lequel cet ion est impliqué.

XVI-1-8. Comment modéliser le coefficient d'activité?

Les modèles utilisés pour calculer les coefficients d'activité diffèrent par les interactions prises en compte entre les espèces présentes en solution.

Ils sont tous approchés et ne donnent qu'une valeur approximative du coefficient d'activité.

Ces interactions peuvent être classées en trois types : soluté-soluté, soluté-solvant et solvant-solvant.

Modèle simplifié de Debye et Hückel (DH). Il est supposé que :

- les électrolytes sont totalement dissociés.
- chaque ion, considéré comme une charge ponctuelle dans un milieu continu (caractérisé par la constante diélectrique du solvant), est entouré par des ions de charges opposées (interaction coulombienne).

Le coefficient d'activité s'exprime alors selon l'expression ci-contre où **A** est une constante qui ne dépend que de la température, de la pression et du solvant.

$$-\lg \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I}$$

charge de l'ion
force ionique

Cette expression n'est valable que pour des forces ioniques inférieures à 0,01 M. Lorsque celle-ci est plus grande, les coefficients d'activité calculés par cette formule sont inférieurs à ceux mesurés expérimentalement.

Modèle étendu de Debye et Hückel (DHE). Le modèle simplifié peut être modifié pour rendre compte d'une limitation évidente du modèle, à savoir : les ions hydratés ne sont pas des charges ponctuelles mais possèdent un diamètre effectif non nul, ce qui limite leur approche.

Il apparaît alors dans la formule de **Debye-Hückel** un terme supplémentaire au dénominateur qui contient le diamètre effectif de l'ion hydraté (α_i). **A** et **B** dépendent de la constante diélectrique relative du solvant (dépendant de **T**) et de la température.

$$-\lg \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \alpha_i \sqrt{I}}$$

charge de l'ion
force ionique
diamètre effectif de l'ion hydraté

Le graphe ci-dessous donne pour l'eau la variation des deux constantes lorsque **t** est compris entre 0 et 60°C.

La variation de **A** et **B** (donc aussi celle de $\lg \gamma$) avec **T** est loin d'être né-

Pour l'eau à 25°C :

$$B = F \sqrt{\frac{2000}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}} = 3,29 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$$

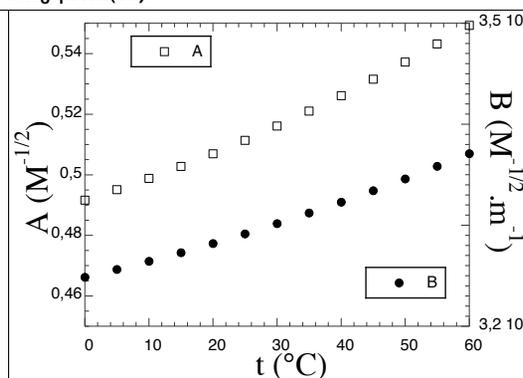
$$A = \frac{B e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r k T \ln(10)} = 0,509 \text{ M}^{-1/2}$$

$$-\lg \gamma_i = \frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3,29 \alpha_i \sqrt{I}}$$

gligeable, remarquons que **A** dépendant de $1/T$ varie plus vite que **B** qui ne dépend que de $(1/T)^{1/2}$.

A 25°C (et seulement à 25°C) :

- **A** vaut 0,509 lorsque la force ionique est exprimée en mol/L.
- **B** vaut 3,29 lorsque la force ionique est exprimée en mol/L et le diamètre effectif des ions en nm.



Cette formule est valide pour des forces ioniques inférieures à 0,1 M.

On donne dans le tableau ci-dessous quelques valeurs du diamètre effectif des ions hydratés déterminés par **Kielland**. (*J. A. C. S.*, **59**, 1937, 1675).

Ces valeurs proviennent du fit des données expérimentales.

Le concept de diamètre effectif des ions hydratés est assez flou puisqu'il suppose une discontinuité dans les sphères d'hydratation.

Diamètre effectif des ions hydratés

cations	anions	α_i (nm)
Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Ag⁺		0,25
K⁺	Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HCOO⁻, CN⁻, NO₂⁻	0,30
	OH⁻, F⁻, HS⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, MnO₄⁻	0,35
Na⁺	HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HSO₃⁻, CH₃COO⁻	0,40
Pb²⁺	CO₂²⁻, SO₃²⁻, C₂O₄²⁻	0,45
Sr²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺	S²⁻	0,50
Li⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺	phtalate²⁻, C₆H₅COO⁻	0,60
Mg²⁺, Be²⁺		0,80
H₃O⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, La³⁺		0,90
Th⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Sn⁴⁺		1,1

Un tableau plus complet est présenté en annexe XVIII-3 (page 657).

On remarque que :

- dans la colonne des alcalins le diamètre effectif est d'autant plus grand que le numéro de la couche est faible, ce qui est cohérent avec le fait que plus l'ion est petit, plus il est hydraté.
- plus la charge de l'ion est grande, plus le diamètre effectif est important, donc plus l'ion est hydraté.

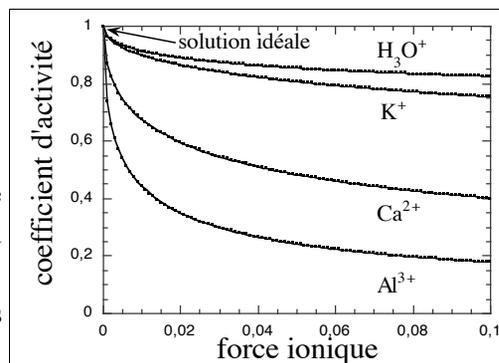
La figure page 9 présente l'évolution des coefficients d'activité de quelques ions en fonction de la force ionique. Ces coefficients sont calculés à l'aide de la formule étendue de **Debye-Hückel (DHE)**. On retrouve les principales caractéristiques expérimentales du coefficient d'activité :

- plus la charge est élevée, plus γ s'écarte de la valeur 1.
- à **I** donnée, les coefficients d'activité des ions de même charge sont voisins. La différence observée est reliée à la différence des diamètres effectifs des ions hydratés.

D'autres formules approchées sont utilisées pour évaluer les coefficients d'activité. Comme la majorité des ions possède un diamètre effectif compris entre 0,3 et 0,6 nm, le facteur $3,29 \cdot \alpha_i$ varie entre 1 et 2 ($M^{-1/2}$), plusieurs simplifications ont été introduites dans les calculs.

Les approximations de :

- **Güntelberg (Gun)** où $3,29 \cdot \alpha_i$ est pris égal à 1.
- **Davies (Dav)** où $3,29 \cdot \alpha_i$ est aussi égalé à 1, mais pour laquelle on ajoute un terme supplémentaire qui rend compte de l'augmentation expérimentale des coefficients d'activité pour des forces ioniques supérieures à 0,5 M.



Validité des approximations à 25°C

Approximation	Equation	Limite et utilité
Debye-Hückel	$-\lg \gamma_i = 0,509 z_i^2 \sqrt{I}$	$I < 0,01$ M.
Debye-Hückel étendue	$-\lg \gamma_i = \frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3,29 \alpha_i \sqrt{I}}$	$I < 0,1$ M, à utiliser pour un électrolyte simple, erreur faible.
Güntelberg	$-\lg \gamma_i = \frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	$I < 0,1$ M, à utiliser pour un mélange d'électrolytes, pratique.
Davies	$-\lg \gamma_i = 0,509 z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right]$	$I < 0,5$ M, à utiliser pour mélange d'électrolytes, pratique.

Si l'on calcule pour quelques tailles d'ions et pour $I = 0,1$ M, l'écart relatif des coefficients d'activité calculés à l'aide des différentes approximations, ce dernier augmente avec la taille de l'ion tout en restant inférieur à 10%.

Ecart relatif des coefficients d'activité calculés

α_i (nm)	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
γ_{DHE}	0,754	0,770	0,784	0,796	0,807	0,817	0,826	0,834	0,841
$\gamma_{DHE} - \gamma_{Dav} / \gamma_{DHE}$	-0,04	-0,02	0	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07
$\gamma_{DHE} - \gamma_{Gun} / \gamma_{DHE}$	0	0,02	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10

Sur les courbes page 10 présentant le coefficient d'activité calculé à l'aide des différentes approximations, on constate que pour des ions monochargés de taille moyenne ($0,3 < \alpha_i < 0,6$), les coefficients d'activité calculés à l'aide des formules de **DHE**, **Davies** et **Güntelberg** divergent pour des forces ioniques $I > 0,1$ M.

Remarquons que seule l'approximation de **Davies** permet de rendre compte de l'augmentation des coefficients d'activité pour des forces ioniques supérieures à 0,4 M.