

A propos de la constante sans unité K_e

par Jean BRION et Dominique DAUMONT
Laboratoire Chimie-Physique, U.F.R. Sciences
B.P. 347, 51062 Reims Cedex

Ayant été récemment amenés à consulter un livre de chimie de Terminales C.D.E., nous avons été frappés de constater l'embarras avec lequel est présenté le problème des unités dans le produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Ce problème n'est pas propre à une seule édition ; chaque ouvrage reprend à peu près le même discours (emprunté ici au manuel cité en bibliographie [1] qui d'ailleurs semble, à notre connaissance, donner sous forme de remarques les commentaires les plus complets à ce sujet) :

«...si l'eau du robinet a un pH égal à 8, nous avons $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut remarquer que K_e est une grandeur sans unité, bien que nous l'ayons écrite comme un produit de deux concentrations. Il faut donc écrire :

$$\begin{array}{ccc}
 [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} & \text{ou} & [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \text{mol.L}^{-1} & & \text{mol.L}^{-1} \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \text{mol.L}^{-1} & & \text{mol.L}^{-1}
 \end{array} \gg$$

La note explicative suivante est proposée par les auteurs :

«En réalité, K_e est le produit des activités des ions H_3O^+ et OH^- ... Pour définir le pH, il faut, en toute rigueur, utiliser non la concentration, mais une grandeur sans dimension : l'activité des ions H_3O^+ . Pour des solutions diluées, l'activité se confond avec la valeur numérique de la concentration exprimée en mol.L^{-1} . Il ne faut pas, de plus, qu'il existe en solution d'autres ions à des concentrations supérieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ».

Nous montrerons ultérieurement qu'une des façons (ce n'est pas la seule) d'exprimer l'activité (grandeur sans unité) des espèces en solution valable pour les solutions diluées est la suivante :

$$a_i^* = \gamma_i^* \cdot c_i / c^0$$

où γ_i^* est un coefficient (coefficient d'activité) sans unité, c_i est la concentration de l'espèce i en mole par litre et c^0 une concentration arbitraire (choisie égale à 1 mole.L⁻¹) prise comme référence [2].

Si l'on fonctionne - et c'est l'approximation toujours utilisée en classe de Terminale - «avec des solutions suffisamment diluées et en absence d'autres ions à des concentrations supérieures à 10⁻² mol.L⁻¹», on peut admettre que $\gamma_i^* = 1$. Alors :

$$a_i^* = c_i / c^0 = c_i \text{ (mole.L}^{-1}\text{)} / 1 \text{ (mole.L}^{-1}\text{)}$$

On retrouve ainsi, numériquement :

$$a_i^* \text{ (sans unité)} = c_i \text{ (mole.L}^{-1}\text{)}$$

Le produit ionique de l'eau $K_e = (H_3O^+) \cdot (OH^-)$ doit donc s'écrire, dans les approximations utilisées en Terminale :

$$K_e = \frac{[H_3O^+]}{c^0} \cdot \frac{[OH^-]}{c^0} \quad (1)$$

avec : $c^0 = 1$ si on exprime les concentrations en mol.L⁻¹, [] et c^0 en unités homogènes de concentrations (mol.L⁻¹ par exemple) K_e sans unité.

Ne serait-il donc pas plus simple et plus convaincant, pour les étudiants de Terminale, d'écrire le produit ionique de l'eau sous cette forme (1) :

- qui ferait l'économie d'une explication confuse puisque faisant appel de manière allusive, en remarque, au concept d'activité ?
- qui ne mettrait pas en défaut un principe qui doit être à tout prix respecté celui de l'homogénéité des unités dans les formules.
- qui permettrait même éventuellement de s'affranchir du choix d'une unité pour exprimer les concentrations des solutions en $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ puisque les rapports $[\] / c^0$ resteraient inchangés.

Ainsi, par exemple, le calcul de la concentration en $[\text{OH}^-]$ dans l'eau pure pourrait s'envisager dans l'unité courante mol.L^{-1} (calcul 1) mais aussi, pourquoi pas, dans une quelconque unité (mmol.L^{-1} : calcul 2).

	K_e sans unité	Unités de concentration	Concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$	Concentration référence c^o	Concentration $[\text{OH}^-] = K_e c^o /$ $[\text{H}_3\text{O}^+]$
Calcul 1	10^{-14}	Mol.L^{-1}	10^{-7}	1	10^{-7}
Calcul 2	10^{-14}	mmol.L^{-1}	10^{-4}	10^3	10^{-4}

Nous satisferions ainsi, sans artifice, aux commentaires sur les programmes officiels, où l'on peut lire :

«...en aucun cas, on n'évoquera en classe la notion d'activité et on se contentera, sans le justifier, d'affirmer que les constantes K_e et K_a sont sans dimensions».

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. et O. DURUPHTY, A. et F. GILLES et A. TRINQUIER
Chimie - Terminales CDE - Éditeur Scodel. 1983.
- [2] M. LAFFITTE et F. ROUQUEROL
La réaction chimique - Tome 1 - p. 291 et Tome 2 - p. XVII -
Éditeur Masson - 1991.