

**CONDITIONS D'APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE
DANS LES CALCULS SUR LES EQUILIBRES EN SOLUTION**
B. TREMILLON

Extrait de : "Electrochimie analytique et réactions en solution", par B. Trémillon, tome 1, p. 13 à 19 - Masson éd., Paris, 1993

Avec l'aimable autorisation des éditions ©Masson

Suivant la loi d'action de masse, tout équilibre en solution est caractérisé, à une température T donnée, par une constante d'équilibre K° [dite « thermodynamique » car reliée à une donnée énergétique, la variation d'enthalpie libre ΔG° de la réaction : $K^\circ = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$] qui relie entre elles les activités a_i des constituants de l'équilibre (cf cours de thermodynamique chimique). La valeur de K° dépend du solvant et de la température.

Sur le plan pratique, c'est en fait d'une relation entre les concentrations c_i (exprimées en mol l^{-1} , symbole M) des constituants de l'équilibre en solution que l'on a besoin pour établir le système algébrique caractéristique de l'état du système chimique. On convient donc :

a) En premier lieu, de donner conventionnellement la valeur unité à l'activité des constituants pour lesquels il ne se produit pas de variation de cette activité : le solvant (H_2O), et les corps qui sont à l'état de saturation (solides en excès en équilibre avec la solution) ;

b) Ensuite, de relier l'activité des solutés (non saturants) à leur concentration par :

$$(1,1) \quad a_i = \gamma_i c_i$$

où γ_i représente un coefficient d'activité tendant vers l'unité à dilution infinie.

L'expérience montre que les valeurs des coefficients d'activité des solutés non-ioniques restent très peu différentes de l'unité (à quelques pourcents près) jusqu'à des concentrations relativement élevées, de l'ordre de 1M. En se limitant à cet ordre de grandeur de concentration maximale, on peut donc, pour les espèces non-chargées, confondre leur activité avec leur concentration avec une bonne approximation. En revanche, les coefficients d'activité des ions diffèrent notablement de l'unité dès que la concentration ionique totale de la solution n'est pas très petite.

Cet effet étant imputable aux interactions électrostatiques que les ions exercent les uns sur les autres, la théorie de ces interactions [théorie de DEBYE et HÜCKEL (1923), complétée et affinée par la suite] conduit à des expressions algébriques qui permettent de calculer des valeurs approximatives des coefficients d'activité ioniques en fonction d'une grandeur appelée « force ionique », définie par :

$$(1,2) \quad I_c = 0,5 \sum (z_i^2 c_i / \text{mol l}^{-1})$$

(somme étendue à tous les ions présents, de charge z_i et de concentration c_i). Dans le cas des ions simples usuels, en solution aqueuse à la température « normale » de 25°C, ces expressions sont les suivantes. L'équation de DEBYE et HÜCKEL, établie en supposant les ions ponctuels (équation dite *équation-limite*) :

$$(1,3) \quad \log \gamma_i \approx -0,51 z_i^2 I_c^{1/2}$$

n'est valable que pour les très faibles valeurs de force ionique ($I_c < 0,001$). En tenant compte des dimensions des ions, la théorie conduit à l'expression plus complète :

$$(I,4) \quad \log \gamma_i = -0,51 z_i^2 \frac{I_c^{1/2}}{1 + Ba I_c^{1/2}}$$

où a est un paramètre dimensionnel de l'ion, correspondant à la distance minimale d'approche d'un autre ion. Le coefficient B a pour valeur $0,33 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, en solution aqueuse à 25°C . Le tableau I.1 rassemble des valeurs calculées suivant cette relation (avec des valeurs du paramètre dimensionnel a choisies pour accorder les résultats à des valeurs expérimentales).

Lorsque la valeur de a est de l'ordre de $0,3 \text{ nm}$ (3 \AA), d'où $Ba \approx 1$, on peut admettre l'expression simplifiée [équation de GÜNTEMBERG (1926)] :

$$(I,5) \quad \log \gamma_i \approx -0,5 z_i^2 \frac{I_c^{1/2}}{1 + I_c^{1/2}}$$

Ces expressions ne fournissent des valeurs en bon accord avec les résultats expérimentaux que pour I_c ne dépassant pas $0,1$.

Pour le calcul des coefficients d'activité à force ionique pouvant aller jusqu'à $0,5$ (écart maximal de 10% entre les valeurs théorique et expérimentale de γ_i), une équation empirique a été proposée [équation de DAVIES (1938)] (cf fig. I.1) :

$$(I,6) \quad \log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \left(\frac{I_c^{1/2}}{1 + I_c^{1/2}} - 0,3 I_c \right)$$

D'autres équations ont été proposées. Ainsi, l'expression (I,5) a été complétée par l'adjonction de la somme $\sum f_{ij}(I_c) \cdot c_j$, pour tenir compte des interactions entre ions différents (quel qu'en soit le nombre), c_j étant la concentration de chaque ion j ($j \neq i$) et $f_{ij}(I_c)$ une fonction caractéristique des espèces i et j , ne dépendant que de la force ionique [SCATCHARD (1936)]. Cette fonction est de la forme :

$$(I,7) \quad f_{ij}(I_c) = a_{ij} + b_{ij} F(I_c)$$

[a_{ij} et b_{ij} : coefficients caractéristiques du couple i - j et indépendants de I_c . $F(I_c)$ a pour expression [selon PITZER (1973)] :

$$(I,8) \quad F(I_c) = \frac{1 - (1 + 2 I_c^{1/2} - 2 I_c) \cdot \exp(-2I_c^{1/2})}{4 I_c}$$

Suivant toutes ces formules, γ_i diminue (donc également a_i , à concentration fixe) lorsque la force ionique augmente (jusqu'à $I_c \approx 0,5$ tout au moins). Par ailleurs, pour une force ionique donnée, la valeur de $\log \gamma_i$ est proportionnelle au carré de la charge de l'ion ; les écarts entre activité et concentration sont donc d'autant plus importants que l'on a affaire à un ion de charge plus élevée.

Les valeurs du tableau I.1 illustrent ces règles.

Sur le plan expérimental, les coefficients d'activité ioniques ne peuvent pas être déterminés individuellement, des coefficients d'activité moyens (γ_{\pm}) d'électrolytes étant seuls accessibles [pour un électrolyte constitué de deux ions de même charge en valeur absolue : $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^{1/2}$]. Ceci exclut la possibilité de connaître d'une manière rigoureuse l'activité d'un ion lorsqu'on en connaît la concentration (pour le développement de ces considérations, se reporter au cours de thermodynamique des solutions).

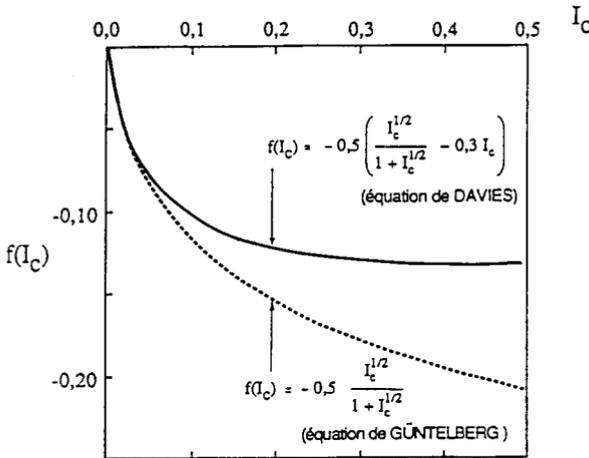


Figure I.1 — Variation de la fonction $f(I_c)$ permettant une évaluation approximative des coefficients d'activité ionique suivant la formule $\log \gamma_{\pm} = z_{\pm}^2 f(I_c)$ (ions de paramètre dimensionnel λ voisin de 0,3 nm).

La relation (I,1) conduit à mettre l'expression de la loi d'action de masse $f(a_i) = K^\circ$ (où figurent seules les activités variables des solutés) sous la forme :

$$(I,9) \quad f(c_i) = K^\circ \cdot f^{-1}(\gamma_i)$$

En faisant l'hypothèse que les coefficients d'activité γ_i sont constants, on obtient alors :

$$(I,10) \quad f(c_i) = K$$

Ceci revient à appliquer la loi d'action de masse « idéale », en substituant les concentrations aux activités, mais en remplaçant la constante d'équilibre thermodynamique par la constante $K = K^\circ \cdot f^{-1}(\gamma_i)$, dite constante d'équilibre « apparente ».

Tableau I.1 - Coefficients d'activité ionique en solution aqueuse : valeurs calculées suivant la relation (1,4)

[D'après J. KIELLAND, J. Am. Chem. Soc., 59 (1937), p.1675]

Ions	Paramètre dimensionnel a (en nm)	Force ionique I_c /mol l ⁻¹			
		10 ⁻³	10 ⁻²	0,05	0,1
[z_i] = 1 :		$\gamma_i =$			
H ⁺ (H ₃ O ⁺)	0,9	0,967	0,914	0,86	0,83
Li ⁺	0,6	0,965	0,909	0,845	0,81
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	0,4	0,964	0,900	0,815	0,77
K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0,3	0,964	0,899	0,805	0,75
[z_i] = 2 :		$\gamma_i =$			
Mg ²⁺	0,8	0,872	0,69	0,52	0,45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	0,6	0,870	0,675	0,485	0,405
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻	0,5	0,868	0,67	0,465	0,38
SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,4	0,867	0,66	0,445	0,355
[z_i] = 3 :		$\gamma_i =$			
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Ce ³⁺	0,9	0,738	0,445	0,245	0,18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	0,4	0,725	0,395	0,16	0,045
[z_i] = 4 :		$\gamma_i =$			
Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1,1	0,588	0,255	0,10	0,065
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,5	0,57	0,20	0,048	0,021

Pour être constant, le terme $f^{-1}(\gamma_i)$ exige que la force ionique I_c de la solution soit elle-même invariable. C'est donc à force ionique maintenue constante que l'on est en droit d'appliquer la relation simple $f(c_i) = K$, la constante apparente K dépendant de la valeur de la force ionique.

Dans la pratique, celle-ci peut au moins être maintenue à un faible taux de variation donc sensiblement constante : il suffit pour cela que la solution contienne des espèces ioniques ne participant pas aux réactions produites, donc ne subissant pas de variation de concentration, et dont la concentration totale soit de beaucoup supérieure aux concentrations susceptibles de varier.

L'amplitude de la variation de constante apparente avec la force ionique dépend de l'équilibre considéré : les variations sont les plus importantes pour des réactions entraînant un changement du nombre d'espèces ioniques, ou le remplacement d'espèces fortement chargées par des espèces faiblement chargées ou inversement. Le tableau I.2 fournit quelques exemples démonstratifs à ce propos.

Tableau 1.2 - Variation de constantes d'équilibre apparentes ($\log K$), en solution aqueuse à 25°C, en fonction de la force ionique I_c (les valeurs des constantes correspondent aux concentrations exprimées en mol l⁻¹).

Equilibres	Constantes thermodynamiques $\log K^\circ$ ¹	Constantes apparentes pour	
		$I_c = 0,1$	$I_c = 0,5$
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,76	4,65	4,4
$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	9,25	9,3	9,35
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	12,6	12,6	12,6
$\text{Ni}^{2+} + \text{X}^{3-} \rightleftharpoons \text{NiX}^{-2}$	12,3	11,26	10,9
$\text{Al}^{3+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{AlY}^{-3}$	17,9	16,1	15,4
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CaF}_2$ ⁴	-10,4	-9,8	-9,5
$3 \text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}_3\text{PO}_4$ ⁴	-15,84	-14,7	

¹ limite de $\log K$ lorsque $I_c \rightarrow 0$; $\log K = \log K^\circ + \sum (n_i \log \gamma_i)$
² X^{3-} = nitritotriacétate ; ³ Y^{4-} = éthylènediaminétriacétate ; ⁴ produits de solubilité

L'allure des variations de $\log \gamma_i$ en fonction de I_c se retrouvant pour celle de $\log K$, c'est donc dans l'intervalle de I_c allant de 0 à 0,1 environ que la variation est la plus prononcée. Au-delà de $I_c = 0,1$, les constantes apparentes sont moins sensibles aux variations de I_c . On peut ainsi tolérer des variations de force ionique de l'ordre de 10 à 20 % sans conséquence importante pour les valeurs de constantes d'équilibre apparentes (à l'échelle de $\Delta \log K \approx 0,1$).

Tous les calculs prévisionnels de l'étude générale sont donc conduits en adoptant, généralement, les valeurs de constante d'équilibre apparente pour la force ionique 0,1 ou 0,2, qui constituent des sortes de valeurs moyennes. Pour des calculs en vue d'une application particulière, il conviendrait évidemment, pour cerner au mieux la réalité, d'adopter (si possible) des valeurs correspondant à la force ionique (moyenne) qui jouera effectivement.

Des considérations semblables sont applicables aux potentiels normaux des systèmes rédox. Thermodynamiquement, la relation de NERNST fait intervenir les activités des constituants du système (constituants en solution), avec le potentiel normal « thermodynamique » E° . On peut substituer les concentrations aux activités en remplaçant, à force ionique invariable (pratiquement), cette valeur E° par un potentiel normal « apparent » E° , dépendant de la force ionique I_c .

On a par exemple (à 25°C) :

$$(1,11) \quad E^\circ = E^\circ_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{R}}} \quad \text{pour un système } \text{Ox} + n e^- = \text{R}$$

$$(1,12) \quad E^\circ = E^\circ_0 + \frac{0,059}{z} \log \gamma_{\text{M}^{z+}} \quad \text{pour un système } \text{M}^{z+} + z e^- = \text{M}$$

Quelques écarts entre E° et E°_0 , calculés à diverses forces ioniques sont reportés dans le tableau I.3, permettant de constater la faible ampleur de ces variations (à condition que les effets de force ionique soient bien seuls en cause).

Tableau I.3 - Variation (calculée) de potentiels normaux apparents E° , en solution aqueuse à 25°C, en fonction de la force ionique I_c

Systèmes rédox	$E^\circ - E^\circ_0$ /mV pour :	$I_c = 0,1$	$I_c = 1$
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$		- 21	- 71
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$		- 26	- 103
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$		+ 20	
$Sn^{4+} + 2 e^- = Sn^{2+}$		- 23	- 87
$Ag^+ + e^- = Ag$		- 7	- 20
$Cu^{2+} + 2 e^- = Cu$		- 12	- 32

BIBLIOGRAPHIE

Pour un traitement détaillé de la question des activités thermodynamiques et des coefficients d'activité ionique, se reporter notamment aux ouvrages de référence suivants :

R. GABORIAUD et coll., *Thermodynamique appliquée à la chimie des solutions*, Ed. Ellipses (1988).

J. BURGESS, *Ions in Solution : Basic Principles of Chemical Interactions*, Ellis-Horwood (1988).

R.M. PYTKOWICZ, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2 vol., C.R.C. Press (1979).

J.O.M. BOCKRIS et A.K.W. REDDY, *Modern Electrochemistry*, vol. 1, Plenum Press (1970).

R.A. ROBINSON et R.H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths (1970).

E.A. GUGGENHEIM et R.H. STOKES, *Equilibrium Properties of Aqueous Solutions of Single Strong Electrolytes*, Pergamon Press (1969).

H.S. HARNED et B.B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, 3^e éd. (1963).