

REPERCUSSION DES EFFETS DE FORCE IONIQUE SUR LE pH

Complément de l'article précédent

Bernard TREMILLON

Certaines difficultés à la fois conceptuelles et expérimentales pour accéder à la connaissance de la grandeur pH découlent de l'existence des coefficients d'activité ($\neq 1$).

Revenons d'abord sur la définition du pH et sur l'établissement *expérimental* de l'échelle de pH. SØRENSEN et LINDERSTRØM ont donné du pH la définition suivante : $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, l'activité a étant une grandeur thermodynamique reliée au potentiel chimique μ de l'espèce considérée selon $\log a = (\mu - \mu^\circ) / RT (\ln 10)$. L'expression qui dérive de la définition, $\text{pH} = -\log ([\text{H}^+]/\text{mol l}^{-1}) - \log \gamma_{\text{H}^+}$, fait apparaître l'impossibilité d'atteindre cette grandeur *expérimentalement*, en toute rigueur, puisque le coefficient d'activité ionique γ_{H^+} n'est pas accessible (seul le coefficient moyen $\gamma_{\pm}$ avec l'anion antagoniste pouvant l'être).

On préfère actuellement (recommandation de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) adopter une définition électrochimique, liée à des potentiels d'électrode en principe mesurables :

$$(1) \quad \text{pH} = \frac{F}{RT (\ln 10)} \cdot (E^\circ_{\text{H}} - E_{\text{H}})$$

où E_{H} représente le potentiel de l'électrode à hydrogène dans la solution de pH à définir et E°_{H} le potentiel « normal » de cette électrode, c'est-à-dire dans une solution de $\text{pH} = 0$ [ces potentiels « relatifs » sont des f.é.m. de cellules électrochimiques comportant une électrode de référence et une électrode à hydrogène, la jonction électrolytique entre les deux étant assurée par l'intermédiaire d'un pont de KCl saturé (potentiel de jonction rendu pratiquement constant et de très faible valeur : 2 ou 3 mV seulement)]. Dans la mesure où E_{H}

répond à la formulation théorique $E_{\text{H}} = E^\circ_{\text{H}} + \frac{RT (\ln 10)}{F} \cdot \log a_{\text{H}^+}$, il y a équivalence entre la définition (1) et celle de SØRENSEN et LINDERSTRØM. A la place de l'électrode à hydrogène, une électrode de verre est également utilisable (sous la réserve d'une réponse idéale de la membrane de verre).

Le problème réside dans l'*étalonnage* de l'échelle de pH — si l'on veut dépasser le stade purement conceptuel et aborder les aspects de l'exploitation de la grandeur —, c'est-à-dire dans la manière de déterminer la valeur standard E°_{H} . Pour se conformer à la définition théorique, il est nécessaire de s'affranchir du problème de l'indétermination expérimentale (précise) du coefficient d'activité de l'ion H^+ . Pour cela, il est possible de procéder à des mesures de E_{H} dans des solutions étalons de diverses valeurs de concentration de H^+ (obtenues par dilution d'un acide fort) : quand la force ionique tend vers zéro, γ_{H^+} tend vers l'unité, d'où E_{H} tend à varier comme $\frac{RT (\ln 10)}{F} \cdot \log [\text{H}^+]$, la partie rectiligne obtenue pour $E = f(\log [\text{H}^+])$ dans ces conditions permettant, par extrapolation, de connaître la valeur de E°_{H} .

On peut noter au passage qu'à la solution de HCl 0,1 M correspond une valeur de pH qui n'est pas égale à 1 mais à $1 - \log \gamma_{\text{H}^+}$, soit une valeur calculée de $1 - \log 0,83 = 1,08$. A la solution de HCl 10^{-2} M correspond $\text{pH} = 2 - \log 0,914 = 2,04$ (mais si l'on utilisait une solution de HCl 10^{-2} M + KCl 0,1 M, de force ionique par conséquent 0,11 M, d'où $\gamma_{\text{H}^+} = 0,83$ au lieu de 0,914 —, le pH en serait légèrement différent : $\text{pH} = 2 - \log 0,83 = 2,08$).

Il revient au même d'envisager l'étalonnage au moyen d'une solution d'un mélange tampon de pH dont le pH est connu (ou supposé tel). Il serait inexact d'affirmer que $pH = pK_A$ pour le mélange équimolaire : d'une part, pH n'est pas égal au pK_A « thermodynamique » (obtenu par extrapolation à force ionique nulle) puisque la force ionique n'est pas nulle ; d'autre part, pH n'est pas égal non plus au pK_A « apparent » à la force ionique du mélange considéré. En effet, ce dernier fait intervenir dans sa relation au pK_A thermodynamique les deux coefficients d'activité des deux espèces ioniques (au moins) du système acide-base mis en jeu, et l'on a donc théoriquement : $pH = pK_{A\text{ app}} - \log \gamma_{H^+}$. La seule procédure valable est donc comme précédemment l'extrapolation à concentration nulle pour que γ_{H^+} tende vers l'unité (et alors $pK_{A\text{ app}} \rightarrow pK_{A\text{ thermo}}$).

A noter à nouveau en passant que le pH d'une solution équimolaire d'acide acétique 0,1 M et acétate de sodium 0,1 M (par exemple) n'est ni 4,76 (valeur de $pK_{A\text{ thermo}}$) ni 4,65 (valeur de $pK_{A\text{ app}}$ à la force ionique 0,1 M), mais plus précisément $4,65 - \log 0,83 = 4,73$. Pour une solution d'acide acétique 0,5 M et acétate de sodium 0,5 M (force ionique 0,5 M), $pH = 4,4 - \log 0,9 = 4,45$ (0,9 étant la valeur approximative de γ_{H^+} à la force ionique 0,5 M).

On se rend compte ainsi que l'application de la théorie rigoureuse pose un problème de fond à l'expérimentateur. Celui-ci se trouve donc fondé à effectuer un choix de convention plus favorable à la maîtrise expérimentale de son objet. De la sorte, d'un point de vue pratique, il s'avère bien plus simple d'adopter la définition primitive de SØRENSEN, soit (en qualifiant de pH_{app} le pH ainsi défini pour le distinguer du pH « thermodynamique » précédent) : $pH_{\text{app}} = -\log [H^+] / \text{mol l}^{-1}$ (par conséquent, $pH_{\text{app}} = pH_{\text{thermo}} + \log \gamma_{H^+}$).

Encore convient-il que la détermination expérimentale de cette grandeur (mesure des potentiels d'électrode à hydrogène ou d'électrode de verre) obéisse bien à la loi attendue, soit la relation linéaire entre E et pH (apparent), de pente $-RT (\ln 10)/F$.

Pour cela il faut que, pour une même échelle de pH_{app} , le coefficient d'activité de H^+ soit (sensiblement) fixe c'est-à-dire que la force ionique soit maintenue constante (approximativement). L'étalonnage d'une telle échelle peut être réalisé, soit à l'aide de solutions d'acide fort de concentrations connues, soit au moyen de solutions tampons, également de concentrations connues, en adoptant, pour la solution équimolaire des deux constituants du couple acide-base du tampon, $pH_{\text{app}} = pK_{A\text{ app}}$ (pour la même force ionique).

En conclusion, le traitement « analytique » des problèmes pratiques de chimie en solution nécessitant l'utilisation d'échelles de concentration des espèces en solution, la considération d'une échelle de pH définie comme échelle logarithmique de concentration d'ion H^+ se situe dans la logique de ce traitement analytique.

Du point de vue de la détermination expérimentale de cette échelle, il lui correspond le concept de pH_{app} , tel que celui-ci vient d'être introduit, exigeant pour sa validité d'opérer en fixant (sensiblement) la force ionique de la solution.

Pour chaque valeur de force ionique, l'échelle de concentration d'ion H^+ (échelle de pH_{app} , étalonnée au moyen de solutions de concentrations connues, soit solutions d'acide fort, soit solutions tampons de pH en adoptant pour valeur de pK_A du couple utilisé comme tampon la valeur de $pK_{A\text{ app}}$ à la force ionique opératoire) est en fait décalée par rapport à l'échelle de pH thermodynamique, de $\log \gamma_{H^+}$ dont la valeur (inconnue avec précision parce que indéterminable) est fixée par la force ionique choisie (par exemple, décalage approximatif calculé de 0,08 pour la force ionique 0,1 M).

Pour terminer, disons d'une manière abrupte que l'échelle de pH dans sa définition thermodynamique est inutilisable par le praticien de la chimie en solution. Mais la compréhension étant la base de l'action intelligente, le praticien qui veut comprendre et éviter une exploitation erronée des phénomènes qu'il met en jeu doit avoir la connaissance du rapport existant entre ses outils pratiques — en l'occurrence l'échelle de pH_{app} , échelle logarithmique de concentration, et ses moyens de détermination — et les caractéristiques fondamentales de ces phénomènes.