

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Le rôle du proton dans les réactions chimiques en solution *

Le proton joue un rôle fondamental dans de nombreuses réactions s'effectuant en solution. Le but de cet exposé est d'aborder les aspects directement liés aux programmes de l'enseignement secondaire :

- étude de la solvatation du proton,
- intérêt et utilisation de l'électrode à hydrogène,
- définition et mesure du pH.

Pour chacun de ces thèmes, le cas des solutions aqueuses sera d'abord envisagé ; puis on indiquera comment les différentes notions sont généralisées pour être appliquées aux milieux non aqueux.

I. SOLVATATION DU PROTON.

Etant donné sa petite taille, le proton occupe une place à part dans la chimie des ions : il exerce un pouvoir polarisant intense sur tout ion ou toute molécule se trouvant dans son voisinage immédiat. Par suite, il est toujours fortement associé à d'autres espèces se trouvant dans le milieu, en particulier aux molécules de solvant.

Une question se pose alors : sous quelle forme se trouve le proton dans une solution donnée ? En d'autres termes : quel est son état de solvatation ?

Le proton en solution aqueuse.

Si l'on s'intéresse seulement au cas fondamental des solutions aqueuses, une analyse rapide de la littérature chimique

(*) Conférence donnée aux Journées de l'U.d.P. à Rennes en novembre 1980.

montre qu'il existe quelques « ambiguïtés » quant à la façon de symboliser le proton hydraté.

L'écriture H_3O^+ (ion hydronium) s'est peu à peu imposée, mais il semble que ce soit surtout pour des raisons pédagogiques, liées au succès de la théorie de BRÖNSTED. Ce symbolisme permet en effet de schématiser l'intervention de l'eau dans la réaction de dissociation d'un acide en solution aqueuse :



d'expliquer le nivellement des acides forts...

Mais rares sont les ouvrages dans lesquels l'existence de H_3O^+ est justifiée par des considérations expérimentales ou théoriques.

D'ailleurs, dès qu'il n'est plus question de phénomènes liés à l'acido-basicité (réactions de catalyse acide, oxydo-réduction), on revient à l'écriture H^+ ou H^+_{aq} . L'argument avancé par les tenants de ce symbolisme est le suivant : de nombreux cations, en particulier ceux qui dérivent des métaux de transition, sont liés en solution aqueuse à un nombre défini de molécules d'eau ; par exemple, le cation du fer III existe en milieu acide sous la forme $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Pourtant, pour « simplifier l'écriture » des réactions chimiques, on se contente de le représenter par Fe^{3+} ou Fe^{3+}_{aq} . Pourquoi alors faire une exception dans le cas du proton en privilégiant son hydratation par une molécule d'eau ? Ne serait-il pas préférable, pour être très précis, de le symboliser par $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ou H_9O_4^+ puisque l'on dispose de preuves certaines de l'existence de cette entité en solution aqueuse acide ?

Qu'en est-il exactement et quel symbolisme choisir ?

L'état actuel des connaissances sur la question peut être résumé en trois propositions :

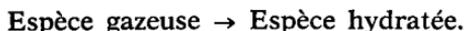
- l'ion H^+ n'existe pas en solution aqueuse,
- l'ion H_3O^+ existe et constitue une entité chimique définie,
- comme tous les autres cations, il est hydraté et fortement lié à trois molécules d'eau.

L'existence de l'ion hydronium peut être prouvée :

- par des considérations thermodynamiques,
- par des résultats d'études physico-chimiques.

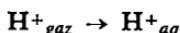
Considérations thermodynamiques [1].

Elles reposent sur la détermination de grandeurs thermodynamiques d'hydratation qui correspondent à la transformation :



Moyennant certaines hypothèses, il est possible d'évaluer les enthalpies standard d'hydratation des ions, notées ΔH_h^0 .

Si l'on considère que l'hydratation du proton correspond au processus :

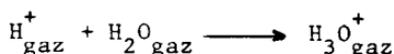


on obtient pour l'enthalpie d'hydratation du proton une valeur anormalement élevée :

$$\Delta H_h^0(\text{H}^+) = -1105 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

comparée à celles des autres ions monovalents (Tableau I).

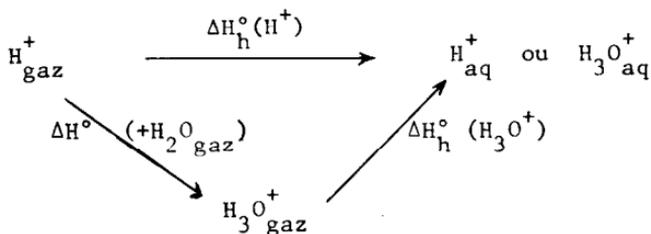
Envisageons alors que l'espèce hydratée est H_3O^+ . La détermination de son enthalpie d'hydratation $\Delta H_h^0(\text{H}_3\text{O}^+)$ nécessite la connaissance de « l'affinité protonique de l'eau », c'est-à-dire de la variation d'enthalpie de la réaction en phase gazeuse :



Cette grandeur a pu être mesurée par spectrométrie de masse ; la valeur actuellement admise est :

$$\Delta H^0 = -694 \text{ kJ.}$$

Du cycle ci-dessous, on déduit :



$$\begin{aligned}
 \Delta H_h^0(\text{H}_3\text{O}^+) &= \Delta H_h^0(\text{H}^+) - \Delta H^0 \\
 &= -1105 + 694 = -411 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Cette valeur est comparable à l'enthalpie d'hydratation de l'ion Na^+ . En résumé, alors que les grandeurs thermodynamiques d'hydratation du proton sont anormalement élevées, celles de l'ion hydronium sont du même ordre de grandeur que celles des autres cations monovalents. Ces résultats plaident donc en faveur de l'existence de l'ion H_3O^+ ; plus probants sont encore les résultats d'études physico-chimiques.

Tableau I

Enthalpies standards d'hydratation de cations monovalents

ΔH_h^0 en kJ. mol⁻¹

Cation	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	H ₃ O ⁺
ΔH_h^0	- 1105	- 528	- 419	- 334	- 411

Preuves physico-chimiques de l'existence de l'ion hydronium [2].

Dès 1924, l'ion H₃O⁺ a été mis en évidence à l'état solide : VOLMER, par une étude de diffraction X, a montré que le monohydrate de l'acide perchlorique (que l'on symbolisait par HClO₄, H₂O) est un composé ionique, isomorphe du perchlorate d'ammonium ; ce composé est donc le perchlorate d'hydronium H₃O⁺ ClO₄⁻. Plus récemment, des études de RMN, réalisées sur différents monohydrates d'acides forts, ont montré que dans ces solides, les trois protons sont équivalents.

L'ion hydronium peut également être détecté par spectrométrie de masse : lorsque de la vapeur d'eau est soumise à une décharge électrique, l'analyse du mélange montre que l'ion positif prépondérant est H₃O⁺, accompagné d'espèces plus lourdes : H₅O₂⁺, H₇O₃⁺ et H₉O₄⁺.

La mise en évidence de l'ion hydronium en solution aqueuse est plus récente. Cependant, dès 1957, GIGUÈRE a pu identifier les bandes de vibration de H₃O⁺ dans les spectres IR de solutions aqueuses d'acides halohydriques. L'étude est délicate car ces spectres diffèrent assez peu de ceux de l'eau pure. Une analyse minutieuse permet cependant d'identifier les fréquences propres à H₃O⁺ : 1205, 1750 et 2900 cm⁻¹.

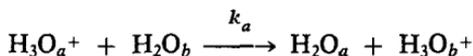
Les travaux de GIGUÈRE ont été confirmés par des études de diffraction de neutrons réalisées sur des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ; ces recherches ont en outre montré que l'ion H₃O⁺ possède la forme d'une pyramide aplatie et qu'il est fortement associé, par liaison hydrogène, à trois molécules d'eau. Une quatrième molécule H₂O est plus faiblement liée par interaction ion-dipôle.

En résumé, l'ion H₃O⁺ constitue une espèce chimique parfaitement définie ; les liaisons O-H y sont même plus fortes que dans la molécule d'eau. Puisqu'il est fortement lié à trois molécules d'eau, il pourrait être symbolisé par H₃O(H₂O)₃⁺, écriture plus correcte que H₉O₄⁺. Mais puisqu'il est d'usage de ne pas

mentionner les molécules d'eau d'hydratation, la meilleure représentation est H_3O^+ ou $H_3O^+_{aq}$.

Durée de vie de l'ion H_3O^+ .

Une dernière caractéristique de l'ion H_3O^+ mérite d'être mentionnée, c'est sa très faible durée de vie en tant qu'espèce individualisée : le proton saute sans arrêt d'une molécule d'eau à une autre :



(les indices a et b indiquent deux atomes d'oxygène différents).

Des mesures de relaxation ont permis d'évaluer la constante de vitesse de cette réaction :

$$k_a = 8 \cdot 10^9 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

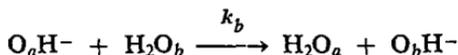
La durée moyenne de vie d'un ion H_3O^+ donné est donc (temps de demi-réaction) :

$$\tau(H_3O^+) = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ s.}$$

Cette faible durée de vie explique, en partie, les difficultés de la mise en évidence expérimentale de l'ion H_3O^+ . Cependant, globalement, le proton « passe l'essentiel de son temps sous forme H_3O^+ » [2]; comme l'ont montré des études de conductivité, l'étape cinétique déterminante du processus bimoléculaire ci-dessus n'est pas le saut du proton, mais une orientation de la molécule d'eau qui l'accepte [3].

Remarque.

Alors que l'existence de l'ion H_3O^+ a été longtemps contestée, celle de l'ion OH^- n'a jamais été mise en doute. Pourtant, sa durée de vie, en solution aqueuse, est également très faible. La constante de vitesse de la réaction :



est $k_b = 5 \cdot 10^9 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; la durée moyenne de vie de l'ion OH^- est donc comparable à celle de H_3O^+ puisque :

$$\tau(OH^-) = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ s.}$$

Solvation du proton en milieu non aqueux.

De nombreuses études sur la solvation du proton dans des solvants autres que l'eau ont déjà été réalisées. Les recherches ont surtout porté sur la détermination des grandeurs thermodynamiques de solvation, en particulier l'enthalpie libre standard de solvation $\Delta G^0_{solv}(H^+)$. Moyennant certains artifices, celle-ci a pu être évaluée pour de nombreux solvants non aqueux; quelques valeurs sont rassemblées dans le Tableau II.

Tableau II

Enthalpies libres standards de solvation du proton dans différents solvants [4]

Solvant	Réaction de solvation	$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{H}^+) \text{ kJ.mol}^{-1}$
H_2O	$\text{H}_{\text{gaz}}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$	- 1078
NH_3	$\text{H}_{\text{gaz}}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+_{\text{solv.}}$	- 1175
CH_3OH	$\text{H}_{\text{gaz}}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+_{\text{solv.}}$	- 1057
HCO_2H	$\text{H}_{\text{gaz}}^+ \longrightarrow \text{HCO}_2\text{H}_2^+_{\text{solv.}}$	- 1028

On constate que le proton est toujours fortement solvaté ; les valeurs de $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ obtenues pour l'eau et les alcools sont très voisines. Par contre, le proton est nettement plus solvaté par un solvant basique comme l'ammoniac, tandis qu'il est moins solvaté dans un solvant comme l'acide formique.

Ces valeurs sont très utiles pour effectuer des comparaisons entre solvants, en particulier lorsque l'on veut établir les échelles d'acidité ou de potentiel rédox accessibles dans un solvant donné.

II. LE PROTON DANS LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION : L'ELECTRODE A HYDROGENE.

L'intervention du proton dans les réactions d'oxydo-réduction peut être considérée sous deux aspects :

- d'une part, il est fréquent que les transferts d'électrons soient accompagnés de transferts de protons ; c'est même le cas général en chimie organique, l'oxydant et le réducteur étant alors des espèces moléculaires. Les propriétés rédox dépendent alors de l'acidité du milieu et cette dépendance peut être mise à profit pour mesurer l'acidité d'une solution ;
- d'autre part, dans un solvant donné, le potentiel normal de l'électrode à hydrogène (couple rédox $\text{H}^+_{\text{solv.}}/\text{H}_2$) est choisi, à toute température, comme zéro conventionnel de l'échelle des potentiels rédox dans le solvant considéré.

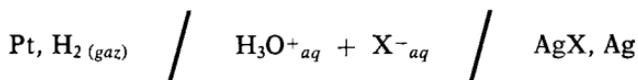
Nous envisagerons seulement ce second aspect en précisant d'abord pourquoi il est nécessaire de fixer une origine arbitraire des potentiels d'électrodes.

Nécessité d'une origine conventionnelle des potentiels.

Les potentiels d'électrodes trouvent leur origine dans l'existence d'une d.d.p. interfaciale entre un métal (conducteur électro-

nique) et la solution électrolytique dans laquelle il plonge (conducteur ionique); mais ces d.d.p. interfaciales ne sont pas mesurables.

Considérons par exemple, en milieu aqueux, la pile sans jonction :



(X désigne un halogène; l'électrode Ag, AgX est une électrode à halogénure d'argent dont le potentiel normal dépend du potentiel normal du couple Ag⁺/Ag et du produit de solubilité de AgX [5]).

Il s'établit :

- une d.d.p. φ_{Ag} entre l'électrode d'argent et la solution,
- une d.d.p. φ_{Pt} entre l'électrode de platine et la solution.

Mais seule est mesurable la différence :

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Pt}}$$

c'est-à-dire la f.é.m. de la pile.

Les potentiels d'électrodes sont donc des grandeurs repérables; conventionnellement, l'origine est le potentiel normal d'une électrode à hydrogène. Cette convention a donné naissance au concept de « l'électrode normale à hydrogène » (en abrégé ENH). On pourrait penser que la détermination d'un potentiel d'électrode résulte de la mesure de la d.d.p. entre cette électrode et l'ENH; dans la pratique, il n'en est rien : l'ENH est irréalisable, comme nous le verrons plus loin.

Par contre, il est possible de déterminer le potentiel normal d'une électrode par rapport au potentiel normal du couple H₃O⁺/H₂; avant d'étudier le principe de ces déterminations, envisageons la façon dont est réalisée l'électrode à hydrogène.

Réalisation d'une électrode à hydrogène.

L'électrode à hydrogène est constituée d'une lame métallique, plongeant dans une solution généralement acide; par barbotage, on fait arriver un courant d'hydrogène au niveau du métal.

La difficulté réside dans le choix du matériau métallique : celui-ci doit être inattaquable; à la surface de l'électrode, l'échange d'électrons entre l'oxydant H₃O⁺ et le réducteur H₂ doit être suffisamment rapide (système électrochimique « réversible »).

Ces deux conditions sont satisfaites par utilisation du platine platiné. La cinétique du transfert de charge à l'équilibre correspond alors, en solution normale d'acide chlorhydrique, à

une densité de courant voisine de 10^{-3} A par cm^2 d'électrode. Sur d'autres métaux, l'échange d'électrons est beaucoup plus lent ; ainsi, dans les mêmes conditions, la densité de courant est de 10^{-6} A. cm^{-2} sur cuivre et seulement de 10^{-12} A. cm^{-2} sur mercure.

Enfin, la solution ne doit pas contenir de substances réductrices ou oxydantes (en particulier l'oxygène ou les ions nitrates qui réduisent l'hydrogène au contact du platine), ni d'impuretés telles que H_2S , CN^- qui « empoisonnent » l'électrode en ralentissant la cinétique de l'échange d'électrons.

Mesure des potentiels normaux en solution aqueuse.

Considérons à nouveau la pile précédente, associant une électrode à halogénure d'argent et une électrode à hydrogène. Sa f.é.m. peut être explicitée en fonction des potentiels normaux des couples rédox intervenant dans la réaction de pile et des activités de l'hydrogène et des espèces dissoutes :

$$E = E^0_{\text{AgX}} - E^0_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

E^0_{AgX} est le potentiel normal de l'électrode à halogénure d'argent (couple $\text{AgX} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{X}^-$) ; par convention, $E^0_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0$ à toute température ; en opérant sous une pression partielle en hydrogène égale à une atmosphère :

$$a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$$

de sorte que :

$$E = E^0_{\text{AgX}} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{X}^-}).$$

L'activité d'un ion i est le produit de deux termes : l'un reflétant la composition de la solution, l'autre traduisant les interactions responsables de l'écart à l'idéalité. On pose :

$$a_i = m_i \gamma_i$$

- m_i est la molalité de l'ion, c'est-à-dire le nombre de moles d'ion dissoutes dans 1000 g de solvant ; en solution aqueuse, m_i est voisine de la molarité c_i (nombre de moles dissoutes dans un litre de solvant) mais par rapport à c_i , la molalité présente l'avantage d'être une grandeur indépendante de la température pour une solution donnée ;
- γ_i est le coefficient d'activité de l'ion ; ce n'est pas une grandeur mesurable car les interactions auxquelles est soumis un ion donné dépendent de la nature des autres ions présents dans la solution. γ_i est défini par rapport à un état de réfé-

rence : il tend vers l'unité quand la dilution tend vers l'infini.

Dans le cas d'une solution d'acide halohydrique de molalité m :

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{X}^-} = m^2 \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{X}^-} = m^2 \gamma_+^2$$

γ_+ est mesurable ; c'est le coefficient d'activité ionique moyen de la solution. La f.é.m. de pile est donnée finalement par l'expression :

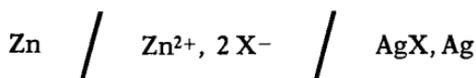
$$E = E^0_{\text{AgX}} - 2 \frac{RT}{F} \ln m \gamma_+$$

Le potentiel normal E^0_{AgX} peut être déterminé par mesure de la f.é.m. E de piles réalisées à partir de solutions diluées d'acide halohydrique ; la théorie de DEBYE-HÜCKEL [3, 4] montre que $\ln \gamma_+$ est alors proportionnel à \sqrt{m} :

$$E = E^0_{\text{AgX}} - 2 \frac{RT}{F} \ln m - A \sqrt{m}$$

Une représentation graphique de $E + \frac{2RT}{F} \ln m$, en fonction de \sqrt{m} , permet alors, par extrapolation, une détermination précise du potentiel normal E^0_{AgX} .

Une fois cette constante connue, une étude analogue réalisée sur la pile :



permet la détermination de $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$. Ainsi, de proche en proche, par mesures successives, il est possible d'établir l'échelle des potentiels normaux en solution aqueuse.

Retour sur le concept de l'ENH.

A la lumière des développements qui précèdent, on comprend pourquoi l'ENH est irréalisable. Compte tenu de l'expression de la f.é.m. de la pile que nous avons considérée :

$$E = E^0_{\text{AgX}} - 2 \frac{RT}{F} \ln m \gamma_+$$

on pourrait penser que l'ENH est réalisée lorsque :

$$E = E^0_{\text{AgX}}$$

En fait, la valeur de m satisfaisant à la condition $m \gamma_+ = 1$ dépend :

- à température donnée, de la nature de l'ion halogénure,
- pour un ion X⁻ donné, de la température.

Pour obtenir une « électrode normale à hydrogène », il faudrait que simultanément [6] :

$$m_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \qquad \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$$

conditions irréalisables.

On retiendra que les potentiels d'électrodes sont repérables par rapport au potentiel normal de l'électrode à hydrogène et non mesurables par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène. Cette conclusion, déduite de l'étude en milieu aqueux, est bien entendu généralisable aux milieux non aqueux.

Potentiels normaux en solvants non aqueux [7].

De nombreux travaux ont déjà été effectués dans des solvants variés. Comme pour le milieu aqueux, les potentiels normaux, dans un solvant donné, sont exprimés par rapport à l'ENH fonctionnant dans ce solvant.

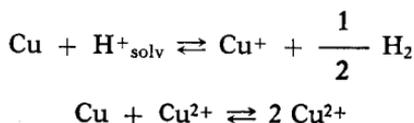
A la lecture des données actuellement disponibles, on constate, en comparant différents couples rédox, qu'il existe des inversions par rapport à l'ordre des potentiels normaux mesurés en solution aqueuse ; l'un des exemples les plus frappants est celui des couples du cuivre dans l'acétonitrile (Tableau III).

Tableau III

Potentiels normaux des couples du cuivre [8]

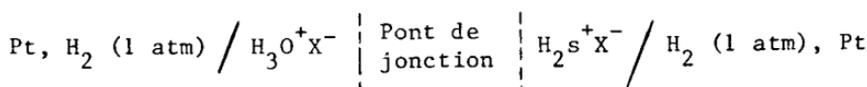
Couple rédox	Potentiel normal à 25°C	
	dans l'eau	dans l'acétonitrile
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,52 V	- 0,48 V
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,16 V	+ 0,75 V

Alors que l'ion Cu⁺ se dismute en solution aqueuse, il est stable en solution dans l'acétonitrile ; de plus, le cuivre est oxydé par le proton solvaté dans CH₃CN, contrairement à ce que l'on observe dans l'eau. En d'autres termes, les équilibres :



sont déplacés vers la droite dans l'acétonitrile, par suite de la très forte solvation du cation Cu^+ par ce solvant.

Signalons enfin qu'il peut être intéressant de comparer les échelles de potentiels dans l'eau et dans un solvant quelconque, que nous symboliserons par Hs; pour cela, il est nécessaire de comparer les origines des deux échelles, c'est-à-dire d'évaluer la f.é.m. normale de la pile théorique ci-après, dans laquelle les potentiels de jonction seraient négligeables :



La mesure est impossible, mais la f.é.m. peut être déterminée :

- soit par calcul thermodynamique à l'aide des enthalpies libres de solvation du proton,
- soit par utilisation d'un couple rédox de référence, dont le potentiel est pratiquement indépendant du solvant; le plus utilisé est le couple ion ferricinium/ferrocène.

On constate, par rapport à l'ENH aqueuse, (fig. 1) :

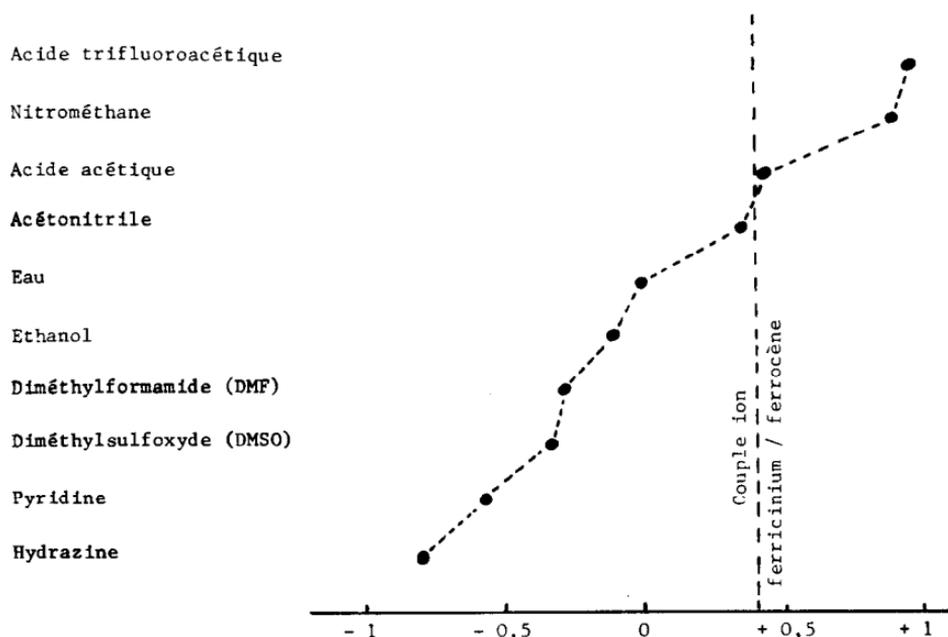


Fig. 1. — Potentiel normal de l'électrode à hydrogène dans quelques solvants [9]; 25°C.

- que le potentiel normal du couple H_2S^+/H_2 est positif dans des solvants comme l'acide acétique ou l'acétonitrile qui solvantent moins fortement le proton ;
- que ce potentiel est négatif dans le DMF ou la pyridine qui solvantent mieux le proton.

Une fois les origines des différentes échelles situées les unes par rapport aux autres, il est possible de comparer les domaines d'électroactivité de différents solvants, représentant les limites des potentiels accessibles (fig. 2). Ainsi, dans l'eau, par un choix judicieux de l'électrolyte, il est possible de réaliser des oxydations jusqu'à + 1,9 V et des réductions jusqu'à - 2 V. Des oxydations plus énergiques peuvent être effectuées dans le carbonate de propylène ou le nitrométhane (jusqu'à + 4,2 V de l'échelle en solution aqueuse). De la même façon, le DMF ou le DMSO sont les solvants de choix pour réaliser des réductions très poussées.

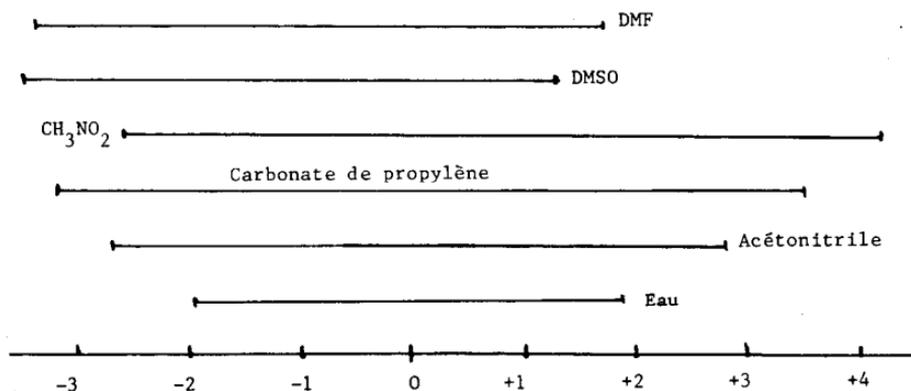


Fig. 2. — Domaines d'électroactivité de quelques solvants (25°C) [9].

III. LE pH : DEFINITION ET MESURE.

Les réactions acide-base sont, par définition même, celles dans lesquelles le proton joue un rôle fondamental. Nous ne reprendrons pas ici l'étude détaillée de la théorie de BRÖNSTED. Seuls, seront envisagés les problèmes liés à la définition et à la mesure du pH.

Définition du pH en solution aqueuse.

La première définition est due à SÖRENSEN qui pose :

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

[H⁺] représentant la molarité en proton hydraté. Compte tenu de ce qui précède, il serait préférable d'écrire :

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+].$$

Sur cette base, SÖRENSEN a proposé une échelle de pH, basée sur la mesure de f.é.m. de piles dont l'une des électrodes était une électrode à hydrogène. Mais on s'aperçut rapidement que les f.é.m. de ces piles dépendaient, non pas de la concentration en proton hydraté, mais de son activité.

La définition thermodynamique du pH est donc :

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

avec : $a(\text{H}_3\text{O}^+) = m_+ \gamma_+$

m_+ et γ_+ désignant respectivement la molalité et le coefficient d'activité de l'ion H_3O^+ hydraté.

Malheureusement, comme nous l'avons déjà signalé, l'activité ou le coefficient d'activité d'un ion n'est pas une grandeur mesurable ; la seule grandeur que l'on peut évaluer est le coefficient d'activité ionique moyen γ_+ , qui dans le cas d'un électrolyte mono-monovalent est lié aux coefficients d'activité du cation et de l'anion par :

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \cdot \gamma_-$$

Pour réaliser une échelle pratique de pH, on est donc conduit à formuler des hypothèses concernant γ_+ ou γ_- . L'échelle actuellement la plus utilisée est celle préconisée par le National Bureau of Standards (U.S.A.) et établie à partir :

- d'une « définition expérimentale du pH »,
- de l'utilisation de solutions étalons auxquelles sont assignées des valeurs de pH de référence (« pH standards »).

Définition expérimentale du pH [10].

Le plus souvent, la mesure du pH s'effectue à l'aide d'une pile à jonction liquide du type :

Electrode au calomel saturé	Pont de jonction (KCl saturé)	Solution de pH_X	Electrode réversible aux ions H_3O^+
-----------------------------	-------------------------------	---------------------------	--

La f.é.m. de cette pile est donnée par l'expression :

$$E_X = E_c + E_j - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}_X$$

E_c est une constante incluant le potentiel de l'électrode de référence et le potentiel standard de l'électrode de mesure qui peut être une électrode à hydrogène, une électrode de verre...

E_j est le potentiel de jonction liquide que l'on ne sait pas évaluer avec précision ; on admet qu'il est constant :

- si la force ionique de la solution de pH_X est inférieure à 0,1,
- si pH_X est compris entre 2 et 12 ; en dehors de ces limites, il y a diffusion soit des ions H_3O^+ , soit des ions OH^- et la valeur absolue de E_j augmente.

Lorsque les deux conditions précédentes sont satisfaites :

$$E_X = \text{Constante} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}_X.$$

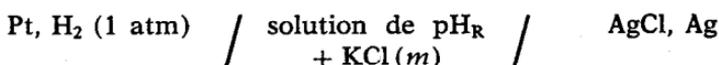
La valeur inconnue pH_X est déterminée par comparaison de E_X à la f.é.m. E_R d'une pile identique, dans laquelle la solution de pH_X est remplacée par une solution de référence de pH connu et noté pH_R :

$$\text{pH}_X - \text{pH}_R = - \frac{F(E_X - E_R)}{2,3 RT}.$$

Cette relation est d'autant plus rigoureuse que les valeurs pH_X et pH_R sont voisines.

Les « pH standards » ou pH de référence [10].

Il reste à assigner à des solutions de référence des « valeurs étalons » pH_R . La méthode utilisée par le NBS repose sur la mesure de f.é.m. de piles sans jonction :



m représente la molalité du chlorure de potassium ajouté à la solution de référence.

En désignant par γ_- le coefficient d'activité de l'ion chlorure, la f.é.m. de la pile est donnée par :

$$E = E^0_{\text{AgCl}} - 2,3 \frac{RT}{F} \log m \gamma_- a(\text{H}_3\text{O}^+).$$

La f.é.m. E est mesurée pour différentes valeurs de m ; E^0_{AgCl} étant connu, on en déduit :

$$\log \gamma_- a(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Les résultats expérimentaux montrent que ce terme varie linéairement avec m si m est inférieur à 10^{-2} ; une extrapolation graphique permet alors de déterminer :

$$[\log \gamma_- a(\text{H}_3\text{O}^+)]^0$$

correspondant à $m = 0$ (valeur du terme ci-dessus pour la solution R).

On pose alors :

$$\text{pH}_R = -[\log \gamma_- a(\text{H}_3\text{O}^+)]^0 + \log \gamma_-^0.$$

Le terme $\log \gamma_-^0$ est calculé par application de la théorie de DEBYE-BÜCKEL :

$$\log \gamma_-^0 = -\frac{A I}{1 + 1,5\sqrt{I}}$$

I représente la force ionique de la solution R ; c'est la demi-somme des produits $m_i Z_i^2$ de la molalité et du carré de la charge de tous les ions contenus dans la solution R.

A est un paramètre calculable dont la valeur numérique est connue pour différentes températures ; par exemple à 25°C, A est voisin de + 0,5.

Les solutions retenues comme étalons par le NBS conduisent à des mesures cohérentes et reproductibles. Quelques-unes des valeurs de pH_R sélectionnées sont rassemblées dans le Tableau IV.

Tableau IV

pH_R des solutions d'étalonnage du NBS

Température t °C	Tétraoxalate de K 0,05 M	Hydrogène tartrate de K, saturé à 25°C	Hydrogène phtalate de K, 0,05 M	KH_2PO_4 0,25 M Na_2HPO_4 0,25 M	Borax 0,1 M	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturé à 25°C
15	1,67		4,00	6,90	9,28	12,81
20	1,68		4,00	6,88	9,22	12,63
25	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18	12,45
30	1,68	3,55	4,01	6,85	9,14	12,29
35	1,69	3,55	4,02	6,84	9,10	12,13

L'électrode de mesure : l'électrode de verre [4].

En principe, l'électrode de choix pour la mesure du pH est l'électrode à hydrogène. Cependant, comme signalé précédemment, celle-ci est d'un emploi délicat. Son utilisation est pratiquement limitée à la mesure du pH des solutions de référence ; pour les déterminations courantes, il est préférable d'utiliser d'autres électrodes.

On pourrait penser utiliser toute électrode sur laquelle intervient un couple rédox dont le potentiel est fonction du pH ; en fait, de tels systèmes sont le plus souvent irréversibles ; les rares électrodes de ce type fonctionnant de façon réversible (électrode à quinhydrone, électrode à oxyde d'antimoine ou de mercure) n'ont plus aujourd'hui qu'un intérêt historique.

Actuellement, l'électrode la plus utilisée est incontestablement l'électrode de verre. Elle est constituée d'une boule de verre de faible épaisseur (de l'ordre du dixième de mm), remplie d'une solution d'acide chlorhydrique (normale ou décimale selon le fabricant), dans laquelle plonge un fil d'argent. L'ensemble est immergé dans la solution dont on veut mesurer le pH et le potentiel de l'électrode de verre E_v est mesuré par rapport au potentiel E_R d'une électrode de référence (le plus souvent une électrode au calomel saturé).

Le mécanisme du fonctionnement de l'électrode de verre peut être résumé de la façon suivante : sur les parois interne et externe de la membrane de verre, directement en contact avec les solutions aqueuses, se forment des « couches gélatineuses hydratées » (épaisseur de l'ordre de 100 Å) ; des sites préférentiels sont ainsi créés sur la membrane, rendant possible l'échange de protons hydratés entre la « couche gélatineuse » et la solution en contact. Cet échange est minime et n'affecte pas la composition de la solution, mais il suffit pour que s'établisse, entre chaque face de la membrane et la solution en contact, une d.d.p. interfaciale, fonction du pH de la solution.

La chaîne électrochimique est schématisée sur la figure 3. φ désigne le potentiel interne d'une phase.

Le potentiel de l'électrode de verre est :

$$E_v = \varphi_{Ag} - \varphi_X.$$

Il se décompose en quatre termes :

$E_R = \varphi_{Ag} - \varphi_R$ = potentiel de l'électrode d'argent,

$E_i = \varphi_R - \varphi_i$ = d.d.p. de contact entre la solution de pH_R et la paroi interne de la membrane.

La composition de la solution interne étant invariable, ces deux termes sont constants.

$E_d = \varphi_i - \varphi_e$ = potentiel de diffusion dans la membrane ; en première approximation, ce terme est négligeable,

$E_e = \varphi_e - \varphi_X$ = d.d.p. de contact entre la paroi externe de la membrane et la solution de pH_X.

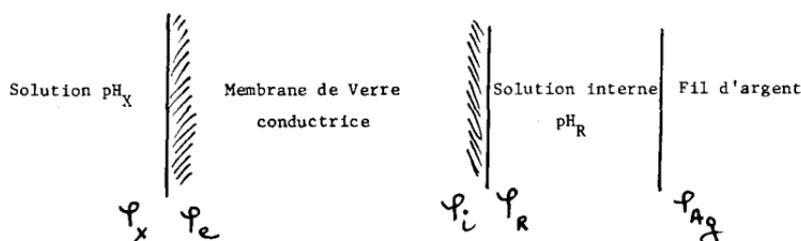
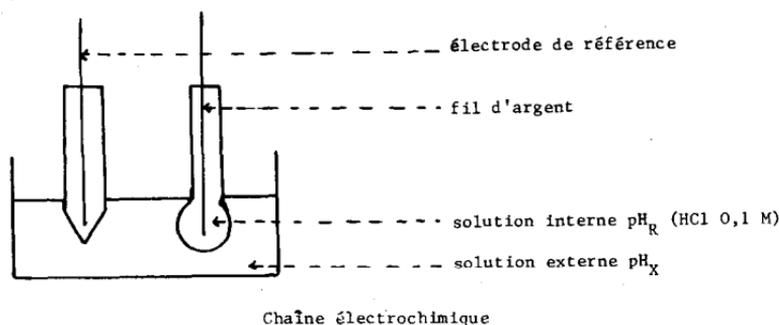


Fig. 3. — Schéma de Principe de l'électrode de verre.

En considérant uniquement l'échange de proton verre-solution, on montre que :

$$E_e = \text{Constante} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}_X$$

$$E_i = \text{Constante} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}_R.$$

$$\text{D'où : } E_i + E_d + E_e = a + 2,3 \frac{RT}{F} (\text{pH}_R - \text{pH}_X)$$

a est le potentiel d'asymétrie de l'électrode.

On obtient finalement, puisque pH_R est constant :

$$E_V = \text{Constante} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}_X.$$

En réalité, l'électrode n'est pas uniquement perméable aux protons ; d'autres cations monovalents, en particulier les ions des métaux alcalins peuvent interférer ; l'équilibre global d'échange est alors :



On démontre, dans ces conditions, que :

$$E_e = \text{Constante} + \frac{RT}{F} \ln [(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_X + \Sigma K (a_{\text{M}^+})]$$

K est la constante de sélectivité de la membrane, vis-à-vis du cation M^+ dont l'activité en solution est a_{M^+} . Elle dépend de la nature du verre et doit être aussi faible que possible.

Par exemple, pour un verre couramment utilisé à 72 % de SiO_2 , 6 % de CaO et 22 % de Na_2O , la principale interférence est due à Na^+ et la constante de sélectivité est de l'ordre de 10^{-12} ; on a donc :

$$E_v = \text{Constante} + \frac{RT}{F} \ln [(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_X + 10^{-12} (a_{\text{Na}^+})].$$

De tels verres donnent une réponse linéaire en pH_X tant que $2 < \text{pH}_X < 10$.

En milieu plus basique, le pH indiqué par l'électrode est inférieur au pH réel de la solution; l'erreur (appelée erreur alcaline) est d'autant plus importante que la concentration en ions Na^+ dans la solution est élevée.

En milieu acide, le pH indiqué est supérieur au pH réel; l'origine de cette « erreur acide » est mal connue. Il est probable que des anions participent alors à l'échange.

Signalons qu'il existe maintenant des électrodes à verres spéciaux (généralement au lithium) permettant des mesures correctes de $\text{pH} = 0$ à $\text{pH} = 13$.

Comparaisons à d'autres solvants [7, 9].

De nombreuses études concernant l'acido-basicité ont été effectuées dans des solvants non aqueux.

Si l'on considère un solvant amphiprotique — symbolisé par Hs — et partiellement ionisé par autoprotolyse selon :



on y définit :

$$\text{pH}_s = -\log a_{\text{H}_2\text{S}^+}.$$

Les mesures sont souvent délicates car l'électrode à hydrogène n'y fonctionne pas toujours de façon réversible; de même, l'électrode de verre est inutilisable dans certains solvants.

L'intérêt de ces études est de permettre une comparaison des échelles d'acidité de différents solvants. Conventionnellement, on fixe les limites de l'échelle d'acidité :

- d'une part, au pH d'une solution d'activité 1 en acide le plus fort dans le solvant considéré (H_2S^+ dans notre symbolisme),
- d'autre part, au pH d'une solution d'activité 1 en base la plus forte (ici s^-).

L'échelle d'acidité s'étend donc de $pH_s = 0$ à $pH_s = pK_s$. K_s est la constante d'autoprotolyse du solvant définie par $K_s = [H_2S^+] [s^-]$.

Ainsi, l'étendue de l'échelle accessible est :

- de 14 unités dans l'eau,
- de 16,6 unités dans le méthanol,
- de 23,5 unités dans le DMF,
- de 33 unités dans le DMSO.

Pour que les comparaisons aient un sens, il est nécessaire de situer les unes par rapport aux autres les origines des échelles. Pour cela, on admet que deux solutions ont même acidité absolue si le proton solvaté possède le même potentiel chimique dans les solutions. On démontre alors qu'une solution de $pH_s = 0$ dans le solvant H_s possède la même acidité qu'une solution aqueuse dont le pH est donné par :

$$pH = - \frac{\Delta G_{\text{solv}}^0 (H_2S^+) - \Delta G_{\text{solv}}^0 (H_3O^+)}{2,3 RT}$$

La connaissance des échelles d'acidité permet alors de choisir le solvant convenant à une réaction donnée : des milieux « super-acides » peuvent être réalisés dans l'acide trifluoroacétique, des milieux « super-basiques » dans l'ammoniac ou le DMSO.

En conclusion de ce tour d'horizon des problèmes soulevés par la chimie du proton en solution, il apparaît que des concepts apparemment aussi simples que le pH ou le potentiel rédox posent en fait de nombreuses difficultés expérimentales ou théoriques.

A. TALLEC,
(Université de Rennes).

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] B.-E. CONWAY. — *Modern aspects of electrochemistry*, Volume 3, Butterworths, London, 1964.
- [2] P. GIGUÈRE. — *Journal of Chemical Education*, 56 (9), p. 571 (1979).
- [3] J. BOCKRISS et A. REDDY. — *Modern Electrochemistry*, Plenum Rosetta Editions, New-York, 1970.
- [4] M. QUINTIN. — *Electrochimie*, Presses Universitaires de France, Paris, 1970.
- [5] A. CAMUS. — B.U.P., 567, p. 1181 (1974).
- [6] O. ROBBINS. — *Journal of Chemical Education*, 48 (11), p. 737 (1971).
- [7] B. TRÉMILLON. — *La chimie en solvants non aqueux*, P.U.F., Collection Sup, Paris, 1971.
- [8] O. POPOVYCH, dans *Treatise on Analytical chemistry*, édité par I. KOLTHOFF et P. ELVING, Volume 1, chap. 12, John Wiley, New-York, 1978.
- [9] D. BAUER et M. BREANT. — *Electroanalytical chemistry*, édité par A.-J. BARD, Volume 8, M. Dekker, New-York, 1975.
- [10] R.-G. BATES. — *Determination of pH*, Wiley, New-York, 1973.
-