

Activité et concentration dans les calculs de pH

(Théorie de DEBYE et HÜCKEL)

par James FAIRBANK,
Lycée Carnot, Paris.

Le modèle solution idéale, soit activité = concentration, n'explique pas les écarts flagrants entre la théorie et l'expérience (par exemple pH = 1,1 au lieu de 1,0 pour l'acide chlorhydrique de concentration 10⁻¹ mol.l⁻¹). Reconnaisant ouvertement cette erreur systématique, il est fécond de l'expliquer qualitativement, puis de montrer qu'elle peut être facilement corrigée aux concentrations usuelles (10⁻¹ mol.l⁻¹) par les très simples formules de DEBYE et HÜCKEL.

On admet habituellement dans les hypothèses de base de la Chimie Analytique, que les solutions ioniques sont telles que l'on puisse confondre activité et concentration, et tous les problèmes, même les plus compliqués se font dans cette perspective. Mais les plus simples mesures exécutées en Travaux Pratiques montrent que le pH de l'acide chlorhydrique décimolaire est 1,1 et non 1,0, que le pK_A de l'acide acétique évalué par le pH du point de demi-neutralisation est (avec une solution décimolaire) 4,6 au lieu de 4,7, etc.

Il faut donc reconnaître ouvertement l'erreur systématique, l'expliquer qualitativement par les interactions ioniques, comme les interactions de VAN DER WAALS expliquent les propriétés des gaz réels, et enfin montrer que l'application très simple des formules de DEBYE et HÜCKEL permet de la corriger, dans le domaine des concentrations usuelles.

Il n'est pas question dans une classe non spécialisée de démontrer ces formules, mais seulement de montrer aux élèves que la théorie a pu être poussée plus loin que le trop simple modèle mathématique traditionnel où activité = concentration, et permet de mieux interpréter les résultats expérimentaux.

Il n'y a que deux formules à donner :

La formule de la force ionique I d'une solution :

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

où c_i est la concentration (en mol.l⁻¹) et z_i la charge (en prenant comme unité la charge élémentaire) de chaque ion i .

La formule du coefficient d'activité f_i de l'ion i , donnée par son cologarithme pour lequel nous utiliserons la notation usuelle p :

$$pf_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (*) \quad (2)$$

On a dès lors pour l'activité a_i d'un ion i :

$$a_i = f_i c_i \quad \text{d'où} : \quad pa_i = pc_i + pf_i.$$

Ces formules sont valables jusqu'à $I = 0,2$ environ.

Quant aux molécules qui, elles, ne sont pas chargées, on peut admettre que leur coefficient d'activité est égal à 1, jusqu'à des concentrations relativement fortes (1 mole par litre).

Examinons maintenant quelques exemples simples et classiques :

1 : **acide chlorhydrique HCl à la concentration $c = 10^{-1}$ mol.l⁻¹.**

Force ionique de la solution :

$$\text{pour l'ion Cl}^- : c = 10^{-1} \quad z = -1,$$

$$\text{pour l'ion H}_3\text{O}^+ : c = 10^{-1} \quad z = +1,$$

d'où $I = \frac{1}{2} [10^{-1} (-1)^2 + 10^{-1} (+1)^2] = 10^{-1}$ et la formule (2)

donne $pf_{\text{H}^+} = 0,12$ soit 0,1 pour la précision des pHmètres courants (en T.P.).

Dès lors, le pH de l'acide chlorhydrique décimolaire est : $\text{pH} = pa_{\text{H}^+} = pc_{\text{H}^+} + pf_{\text{H}^+} = 1 + 0,1 = 1,1$ conforme au résultat expérimental.

2 : **pK_A du système CH₃COOH/CH₃COO⁻ :**

On trace la courbe expérimentale de neutralisation de l'acide acétique par la soude, en solutions décimolaires, et on détermine le pH du point de demi-neutralisation, soit $\text{pH}_{1/2}$; ce n'est que le pK_A apparent, dépendant de la concentration, et tendant vers le pK_A vrai (en activité) quand on fait tendre les concentrations (la force ionique) vers 0 (extrapolation de LEWIS). Nous utiliserons tout simplement la formule d'HENDERSON (bien suffisante).

Les lettres accentuées correspondant aux concentrations, activité, et coefficient d'activité de la base (CH₃COO⁻), et les lettres non accentuées à l'acide (CH₃COOH), on aura :

(*) N.D.L.R. : $pf_i = -\log_{10} f_i$.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_A + \log \frac{a'}{a} = \text{pK}_A + \log \frac{f' c'}{f c} \\ &= \text{pK}_A + \log \frac{c'}{c} + pf - pf' \end{aligned}$$

soit au point de demi-neutralisation où $c = c'$:

$$\text{pH}_{1/2} = \text{pK}_A + pf - pf'$$

On a pour l'acide (neutre) : $f = 1$; pour la base et l'ion Na^+ : $c' = 1/30$ puisque les concentrations initiales étaient de $1/10$ d'où une force ionique $I = 1/30$ et pour l'ion CH_3COO^- dans ces conditions : $pf' = 0,077 \approx 0,1$; et c'est ainsi que le $\text{pH}_{1/2}$ ou pK_A apparent trouvé généralement de 4,6 nous amène à un pK_A vrai (en activité) de 4,7 :

$$\text{pK}_A = \text{pH}_{1/2} - pf + pf' = 4,6 + 0,1 = 4,7.$$

3 : pK_A du système $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

Même processus ; on trace la courbe de neutralisation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique (en solutions décimolaires). On détermine le $\text{pH}_{1/2}$ ou pK_A apparent ; on a encore :

$$\text{pK}_A = \text{pH}_{1/2} - 0,1.$$

La correction s'est faite cette fois en sens inverse.

4 : influence de la force ionique :

On pourra encore comparer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration 10^{-3} mol.l⁻¹ : correction négligeable, solution idéale, avec le pH de la même solution chlorhydrique, mais contenant en outre, par exemple du chlorure de sodium à la concentration 10^{-1} ; la correction n'est plus négligeable.

On pourra rapprocher du cas d'un gaz, disons l'oxygène, à 400 K et sous 1 atmosphère : Etat parfait. Mais si 1 atmosphère n'est plus que sa pression partielle dans un mélange à 1000 atmosphères, ce n'est plus du tout l'état parfait.

Ces quelques exemples que chacun pourra aisément adapter, multiplier, voire compliquer (1) (cas des mélanges, des poly-

(1) On pourra traiter n'importe quel cas en se souvenant que les équations de concentrations (conservation de la masse, conservation de la quantité de protons, électro-neutralité) s'expriment bien sûr en concentration, mais que les lois d'action de masses comme tout ce qui découle de l'énergie libre, de l'enthalpie libre, du potentiel chimique (produit de solubilité) doivent s'écrire en activité. On pourra également essayer de traiter les problèmes de potentiels d'électrodes, de produit de solubilité.

acides et des polybases) montrent bien à quel point il est facile et utile de faire la correction activité-concentration. Ces notions (2) me semblent indispensables en Classes Préparatoires (3) et très possibles à un niveau plus élémentaire en Seconde et Première; dès l'instant qu'on dit à des élèves que la loi de MARIOTTE par exemple ne s'applique plus (aussi bien) aux fortes pressions, il est logique de leur dire que les lois des pH exprimées en concentrations ne s'appliquent plus (aussi bien) aux fortes concentrations (grandes forces ioniques).

(2) Bibliographie : G. CHARLOT, *l'Analyse qualitative et les réactions en solutions*, éditions Masson; pour les formules sans démonstration.

Pour l'étude théorique et la démonstration des formules, tous les livres d'Electrochimie, tels ceux de R. AUDUBERT qu'on trouvera encore dans les bibliothèques, et de Thermodynamique chimique tel celui de P. SOUCHAY, chapitre Dissociation des Electrolytes, éditions Masson.

(3) Je les pratique en Mathématiques Supérieures depuis environ une dizaine d'années, en travaux pratiques essentiellement; mais je continue *conventionnellement* à utiliser le modèle traditionnel pour les problèmes.