

DEFINITIONS THERMODYNAMIQUE ET OPERATOIRE DES ACTIVITES IONIQUES. APPLICATIONS AUX MESURES DE pH

G. VALENSI

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de
l'Université, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86 Poitiers, France*

ABSTRACT

After discussing some limitations in the measurement of ionic activities, and recalling the IUPAC operational definition of pH, it is thermodynamically established that *compensated ionic activities*, based upon such a conventional choice of a reference electrolyte as potassium chloride, could be both measurable and answer analytical needs.

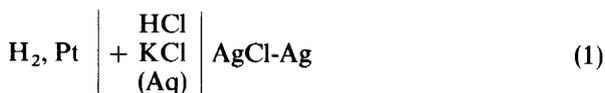
As applications, a new scale of pH standards is proposed and tested: at low concentrations, it agrees with that of the NBS, recommended by IUPAC, but its thermodynamical meaning is maintained even at high concentrations.

It is shown how the use of a saturated potassium chloride bridge with a pH standard solution having the same conductivity as the one studied practically eliminates the influence of the liquid junction when $3 < \text{pH} < 11$. However, in the case of a more basic (or acid) middle, it is better to take a pH standard solution of about the same pH as the one studied.

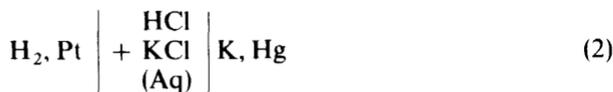
*'At the present time, we must conclude that
the determination of the absolute activity
of the ions is an interesting problem, but one
which is yet unsolved.'*

INTRODUCTION

Bien que datant de 1923, cette citation de G. N. Lewis¹, conserve sa pertinence. *L'intérieur* d'un conducteur est toujours électriquement neutre, les lois de l'électrostatique exigeant que toute charge non compensée émigre à sa périphérie: il n'est donc pas possible de l'enrichir en un ion sans y introduire conjointement une quantité équivalente d'un ion de signe opposé ou en extraire une quantité équivalente d'un autre ion de même signe. Le premier cas correspond à l'effet chimique d'une cellule telle que



dont les électrodes sont respectivement réversibles par rapport à deux ions de signes contraires; le second, à celui d'une cellule telle que



dont les électrodes sont respectivement réversibles par rapport à deux ions de mêmes signes.

Or, l'activité a_j d'un constituant j d'une solution n'est autre que l'expression fonctionnelle

$$a_j = \exp(\mu_j - \mu_j^\circ)/RT \quad (3)$$

de son potentiel chimique μ_j (R constante des gaz, T température absolue, μ_j° une valeur de référence conventionnellement définie et dont la grandeur numérique, qui s'élimine dans les applications faites, demeure d'ailleurs indéterminée), le dit potentiel chimique représentant la dérivée partielle, à température et pression maintenues constantes

$$\mu_j = \left| \partial G / \partial n_j \right|_{T, p}$$

de l'enthalpie libre G de la phase par rapport au nombre n_j des moles de j qu'elle contient. Tenant compte de la définition de l'enthalpie libre $G = E + pV - TS$ (E , V , S étant l'énergie, le volume et l'entropie), l'on voit qu'il s'agit plus concrètement du travail absorbé, corrigé du travail $-p dV$ d'expansion volumique concomittante, lorsque l'on enrichit réversiblement d'une mole de j la phase envisagée (supposée d'assez grande dimension pour que l'on puisse assimiler, sans erreur relative notable, des variations finies à des différentielles).

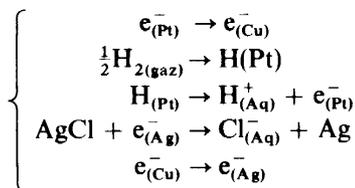
Lorsqu'il passe un faraday F de gauche à droite à l'intérieur de la cellule 1 de tension réversible e_1 (potentiel électrique de son pôle initial diminué de celui de son pôle terminal, qui doit être d'un même métal), à une constante C_1 près, caractérisant l'altération des phases non électrolytiques du circuit, le travail électrique $e_1 F$ mesure dès lors la somme des potentiels chimiques $\mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}$, tandis que lorsqu'il passe un faraday F de gauche à droite à l'intérieur de la cellule 2 de tension réversible e_2 , à une constante C_2 près, le travail électrique $e_2 F$ mesure la différence des potentiels chimiques $\mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{K}^+}$: l'on peut donc mesurer (en valeurs relatives) la somme des potentiels chimiques de deux ions monovalents de signes contraires, ou aussi la différence des potentiels chimiques de deux ions monovalents de même signe, mais non pas le potentiel chimique d'un seul d'entre eux. En termes d'activités, cela revient à dire, selon 3, que l'on peut mesurer le produit des activités de deux ions monovalents de signes contraires, ou aussi le quotient des activités de deux ions monovalents de même signe, mais non pas l'activité d'un seul d'entre eux.

Quand les ions i envisagés ont des électrovalences z_i quelconques, la simplicité des précédents énoncés se maintient, en y considérant, au lieu des potentiels chimiques ioniques μ_i ou bien des activités ioniques a_i les potentiels chimiques ioniques équivalents, que nous définirons par $\bar{\mu}_i = \mu_i / |z_i|$, ou bien les activités ioniques équivalentes, que nous définirons par

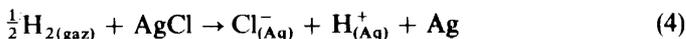
$$\bar{a}_i = \exp(\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_i^\circ)/RT = a_i^{|z_i|}$$

Cependant (si paradoxal que cela puisse paraître de premier abord), il n'est jamais nécessaire, en chimie analytique, de connaître effectivement

l'activité d'un ion : les réactions qu'elle met en oeuvre respectent en effet les neutralités électriques des intérieurs de chacune des phases, seuls réservoirs de réactifs ou de produits. Or, il est souvent commode dans les raisonnements thermodynamiques de considérer un système conducteur comme juxtaposant des *phases neutres* de grandes dimensions et des *interphases* peu épaisses, ne contenant que des quantités négligeables de matière mais pouvant être chargées. Selon l'ingénieuse classification proposée en 1964 par J. O'M. Bockris², l'*électrochimie ionique* intéresse essentiellement les premières, tandis que l'*électrochimie électrodiode* intéresse essentiellement les secondes. Pour fixer les idées, lors du passage d'un faraday de gauche à droite dans la cellule 1, supposée nantie de pôles d'un même métal tel que cuivre, il y a conjointement transferts de charge et de matière dans chacune des diverses interphases, ce qui correspond respectivement aux réactions interfaciales *électrodiodes* (ou bien *électroniques*, ou bien *chimiques*)



Toutefois, leur bilan est une *réaction ionique*, telle qu'ici



pouvant ou non† comporter des transferts de matière, mais jamais de transfert de charge de l'intérieur d'une phase à l'intérieur d'une autre.

En fait, les applications de la thermodynamique à la chimie analytique, s'étaient principalement sur les relations d'équilibre caractérisant l'aboutissement théorique des réactions utilisées. A température et pression constantes, le dit aboutissement implique $dG = 0$ (puisque la chaleur absorbée dans toute modification virtuelle, alors nécessairement réversible, est $T dS = dE + p dV = dG + T dS$). Or, le caractère de fonction homogène de degré 1 que doit posséder l'enthalpie libre de l'ensemble des intérieurs des phases d'un système‡, par rapport aux nombres n_j des moles j qu'il contient (un symbole tel que $j = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Aq pour l'acide acétique en solution aqueuse, groupant ici les indications de nature chimique et de phase d'appartenance) entraîne, selon le théorème d'Euler :

$$G = \sum_{(j)} n_j \mu_j$$

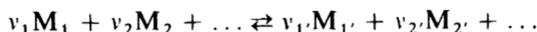
D'où, assimilant des variations finies à des différentielles dans un système de grandes dimensions,

$$\Delta G = \sum v_k \mu_k' - \sum v_k \mu_k = 0$$

† Selon qu'il s'agit d'une *réaction ionique hétérogène* comme la précédente, ou bien d'une *réaction ionique homogène* comme $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$. (5).

‡ A distinguer soigneusement, comme il l'a été vu, de l'enthalpie libre de la totalité du système, qui contient en outre ses interphases.

(k = réactif, k' = produit), lorsqu'à température et pression constantes, une réaction (chimique ou ionique)



transforme virtuellement à partir d'un état d'équilibre, les nombres de moles indiqués dans son libellé. Selon 3, l'on peut aussi écrire

$$\frac{a_1^{\nu_1'} \cdot a_2^{\nu_2'} \dots}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \dots} = \exp \frac{\sum \nu_k \mu_k^\circ - \sum \nu_k' \mu_k'^\circ}{RT} = K,$$

(K étant une constante isotherme ou constante d'équilibre), ce qui n'est autre que la loi de Guldberg-Waage généralisée.

Soient, à titre d'exemples, les aboutissements théoriques des réactions aqueuses 4 ou 5. Pour la première,

$$K_4 = \frac{a_{Cl^-} \cdot a_{H^+} \cdot a_{Ag}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{AgCl}}$$

et n'apparaît effectivement que le produit d'activités de deux ions monovalents de signe contraire. Pour la seconde

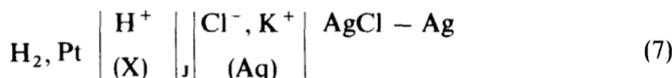
$$K_5 = \frac{a_{Sn^{4+}}^4 \cdot a_{Fe^{2+}}^2}{a_{Fe^{3+}}^2 \cdot a_{Sn^{2+}}^2} = \frac{\bar{a}_{Sn^{4+}}^4 \cdot \bar{a}_{Fe^{2+}}^2}{\bar{a}_{Fe^{3+}}^2 \cdot \bar{a}_{Sn^{2+}}^2} = \left(\frac{\bar{a}_{Sn^{4+}}}{\bar{a}_{Fe^{3+}}} \right)^4 \left(\frac{\bar{a}_{Fe^{2+}}}{\bar{a}_{Sn^{2+}}} \right)^2$$

et n'apparaissent effectivement que des quotients d'activités équivalentes d'ions de mêmes signes.

Il y a cependant paradoxe, parce que depuis 1924, à la suite de Sørensen et Linderstrom-Lang³, les biochimistes aussi bien que les analystes continuent à s'efforcer de déterminer expérimentalement des activités d'ions d'une seule sorte. L'exemple historique du pH, *a priori* défini comme le cologarithme décimal de l'activité de l'ion hydrogène, est facilement généralisable à tout autre ion i pour lequel l'on connaîtrait une électrode indicatrice: en associant, par l'intermédiaire d'une ou plusieurs jonctions salines J, la dite électrode (telle qu'une électrode à hydrogène gazeux) à une électrode de référence uniforme (telle qu'une électrode à chlorure d'argent), la réaction ionique



correspondant au passage d'un faraday dans la cellule



semblerait en effet impliquer sa tension réversible

$$c_7 = \frac{C_7}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(X)} \cdot a_{Ag} \cdot a_{Cl(KCl)}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{AgCl}}$$

(C_7 désignant une constante appropriée) ou encore, puisque dans une même sorte de phase gazeuse et une même sorte d'électrode à chlorure d'argent, $a_{H_2} \cdot a_{Ag} \cdot a_{AgCl} \cdot a_{Cl(KCl)}$ ne varient pas

$$e_7 = e_0 - \{(RT \ln 10)/F\} \text{pH}$$

DÉFINITIONS DES ACTIVITÉS IONIQUES

e_0 étant une autre constante, plus généralement caractéristique de l'électrode indicatrice (pouvant être une électrode à membrane, comme l'électrode de verre) et de l'électrode de référence adoptées.

Toutefois, la réaction ionique 6, sommant les seules réactions interfaciales proprement dites, *n'est pas l'unique changement* subi par la cellule 7 quand un faraday la traverse: s'y ajoutent les modifications de composition dues aux migrations ioniques responsables du passage du courant à travers la jonction J. Le bilan véritable doit cependant respecter la neutralité électrique partout ailleurs qu'aux interphases des électrodes, ce qui signifie, comme l'a nettement montré Taylor⁴, qu'ici encore la tension électrique ne pourrait fournir que des produits d'activités équivalentes d'ions de signes contraires ou encore des quotients d'activités équivalentes d'ions de même signe et non pas une activité ionique d'une seule sorte, que représenterait un symbole tel que pH.

Aussi, homologuant tout en les amendant des propositions de la Commission Electrotechnique Internationale⁵ et de l'American Standards Association⁶, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée⁷ a-t-elle fini par adopter la définition purement opérationnelle

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_X - E_S) / \{(RT \ln 10) / F\}$$

E_X et E_S représentant respectivement, à une même température, les forces électromotrices† des cellules

$\text{H}_2, \text{Pt} | \text{solution X} | \text{solution concentrée de KCl} | \text{électrode de référence}$

et

même

même

$\text{H}_2, \text{Pt} | \text{solution S} | \text{solution concentrée de KCl} | \text{électrode de référence}$

la solution S représentant un milieu *standard* auquel il a été conventionnellement attribué un certain pH.

Sans doute, *repérer* l'acidité en usant d'une échelle purement empirique (comme l'échelle Mohs pour la dureté d'un minéral) ne saurait être interdit. Mais cela exclut toute formulation *déductive* où figurerait le symbole correspondant. Aussi, Bates et Guggenheim⁸ ont-ils essayé de lui attribuer 'une signification raisonnablement orientative, même sur le terrain thermodynamique' (selon les termes de R. Piontelli⁹), tout au moins quand la force ionique ne dépasse pas quelques centièmes.

Nous aurons à revenir sur ce point mais notons dès maintenant qu'une telle restriction apparaît cependant superflue si l'on adopte le mode de systématisation préconisé depuis 1952 par G. Valensi¹⁰ et dont diverses applications ont été étudiées en collaboration avec G. Maronny¹¹. Le décès tragique en 1966 de cet excellent expérimentateur¹² incite à mieux coordonner ses contributions dans le cadre de la présente conférence, en y rappelant, en particulier, certains résultats peu connus¹³, n'ayant fait l'objet que de communications verbales¹⁴ ou encore de rapports non publiés¹⁵.

† La f.e.m. d'une cellule est la quantité égale et de signe contraire à sa tension réversible plus haut envisagée; autrement dit, c'est le potentiel électrique de son pôle terminal diminué de celui de son pôle initial, à l'équilibre électrochimique.

ACTIVITES COMPENSEES

Le mode de systématisation en question¹⁰ fait tout d'abord conventionnellement choix d'un électrolyte A'B', dit *électrolyte compensateur*. Pour la cohérence de la formulation qui suivra, il est généralement plus commode de supposer qu'il n'appartient primitivement pas à la solution ionique étudiée, mais lui est ajouté en quantité suffisamment faible pour ne l'altérer que d'une manière négligeable. Si l'un de ses ions est cependant un constituant effectif de la dite solution, l'on peut toujours imaginer que son adjonction est celle d'un isotope dont seules les propriétés rattachables à l'entropie (il s'agira ici de la part idéale de son potentiel chimique) diffèrent sensiblement de celles de son analogue initialement présent. Comme il n'est pas possible d'introduire un ion quelconque *i* dans une phase conductrice sans y introduire conjointement une quantité équivalente d'un ion de signe contraire ou bien en extraire conjointement une quantité équivalente d'un ion de même signe, nous appellerons *introduction compensée* d'un équivalent du dit ion, son introduction accompagnée de celle d'un demi équivalent de l'ion compensateur de signe contraire, ainsi que de l'extraction d'un demi équivalent de l'ion compensateur de même signe. La variation correspondante d'enthalpie libre (à température et pression fixes) sera dite le *potentiel chimique équivalent compensé* ($\bar{\mu}_i$) de l'ion *i*. En d'autres termes, les potentiels chimiques équivalents compensés d'un cation A ou d'un anion B sont les grandeurs expérimentalement significatives :

$$\begin{cases} (\bar{\mu}_A) = \bar{\mu}_A + \frac{1}{2} \bar{\mu}_B - \frac{1}{2} \bar{\mu}_A \\ (\bar{\mu}_B) = \bar{\mu}_B + \frac{1}{2} \bar{\mu}_A - \frac{1}{2} \bar{\mu}_B \end{cases}$$

Le potentiel chimique compensé (μ_i) de l'ion *i* sera alors, bien entendu, $(\mu_i) = |z_i| (\bar{\mu}_i)$.

Or, mettant à part ses constituants non ioniques *l*, l'on peut aussi bien écrire l'enthalpie libre du système

$$G = \sum_{(l)} n_l \mu_l + \sum_{(i)} n_i \mu_i = \sum_{(l)} n_l \mu_l + \sum_{(i)} \bar{n}_i \bar{\mu}_i$$

(\bar{n}_i représentant le nombre d'équivalents de *i*) que, faisant appel aux potentiels chimiques compensés

$$G = \sum_{(l)} n_l \mu_l + \sum_{(i)} \bar{n}_i (\bar{\mu}_i) = \sum_{(l)} n_l \mu_l + \sum_{(i)} n_i (\mu_i)$$

Ceci tient à ce qu'il y a dans la phase ionique du système, autant d'équivalents anioniques que d'équivalents cationiques, soit $\sum_{(A)} \bar{n}_A = \sum_{(B)} \bar{n}_B$; d'où

$$\begin{aligned} \sum_{(A)} \bar{n}_A (\bar{\mu}_A) + \sum_{(B)} \bar{n}_B (\bar{\mu}_B) &= \sum_{(A)} \bar{n}_A \bar{\mu}_A + \frac{1}{2} \sum \bar{n}_A \bar{\mu}_B - \frac{1}{2} \sum \bar{n}_A \bar{\mu}_A + \sum \bar{n}_B \bar{\mu}_B \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum \bar{n}_B \bar{\mu}_A - \frac{1}{2} \sum \bar{n}_B \bar{\mu}_B \end{aligned}$$

soit

$$\sum_{(A)} \bar{n}_A (\bar{\mu}_A) + \sum_{(B)} \bar{n}_B (\bar{\mu}_B) = \sum_{(A)} \bar{n}_A \bar{\mu}_A + \sum_{(B)} \bar{n}_B \bar{\mu}_B \text{ (c.q.f.d.)}$$

En définissant maintenant l'activité équivalente compensée par

DÉFINITIONS DES ACTIVITÉS IONIQUES

$(\bar{a}_i) = \exp \{(\bar{\mu}_i) - (\bar{\mu}_i^{\circ})\}/RT$ ainsi que l'activité compensée par $(a_i) = (\bar{a}_i)|z_i| = \exp \{(\mu_i) - (\mu_i^{\circ})\}/RT$, on voit que l'on a aussi

$$G = \sum_{(i)} (n_i \mu_i^{\circ} + n_i RT \ln a_i) + \sum_{(i)} [n_i (\mu_i^{\circ}) + n_i RT \ln (a_i)]$$

ce qui montre que toutes les relations régissant l'équilibre d'un système ionique demeurent inchangées, littéralement comme numériquement (c'est-à-dire quant aux valeurs des constantes d'équilibre), quand on y substitue des activités compensées aux activités vraies.

Cependant l'activité compensée d'un ion est séparément mesurable, contrairement à son activité vraie.

Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que pour l'électrolyte compensateur A'B' lui-même

$$(\bar{\mu}_{A'}) = \frac{1}{2} \bar{\mu}_{A'} + \frac{1}{2} \bar{\mu}_{B'} \text{ et } (\bar{\mu}_{B'}) = \frac{1}{2} \bar{\mu}_{B'} + \frac{1}{2} \bar{\mu}_{A'}$$

Ses potentiels chimiques équivalents compensés admettent donc une commune valeur, égale à la moyenne arithmétique de ses potentiels chimiques équivalents vrais. En termes d'activités, cela revient à dire que ses activités équivalentes compensées admettent aussi une commune valeur, ici égale à la moyenne géométrique de ses activités équivalentes vraies.

Définitions conventionnelles ou propriétés déduites, toutes les relations qui précèdent demeurent séparément applicables à la part idéale $\bar{\mu}_i^*$ et à la part d'excès μ_i° de chacun des potentiels chimiques ioniques μ_i . Ne nous attardons pas ici sur des conceptions clairement exposées dans la plupart des traités modernes de thermodynamique chimique¹⁶: l'on sait que pour tout constituant d'une solution liquide, par exemple un ion i , la part idéale μ_i^* de son potentiel chimique μ_i est celle qui se manifesterait si les interactions moléculaires subies par les particules de i étaient les mêmes que dans un certain milieu de référence conventionnellement choisi et qui est ordinairement le solvant s de la dite solution. Si l'on exprime les concentrations dans l'échelle des molalités m_i (nombre de moles de i par kg de solvant s), ce qui est le plus recommandable en électrochimie, la part idéale du potentiel chimique $\bar{\mu}_i$ peut s'écrire

$$\mu_i^* = \mu_i^{\circ} + RT \ln m_i$$

En solution extrêmement diluée, ceci constitue la totalité du potentiel chimique μ_i , ce qui signifie que l'activité a_i s'identifie numériquement à la molalité m_i et l'activité équivalente \bar{a}_i à $m_i^{1/|z_i|}$. Arrivés à ce point, il est particulièrement commode de choisir un électrolyte compensateur d'ions de mêmes valences en valeur absolue ($z_{A'} = |z_{B'}|$), ce qui conduit pour la partie idéale ($\bar{\mu}_{A'}^*$) du potentiel chimique équivalent compensé ($\bar{\mu}_{A'}$) d'un cation A à

$$(\bar{\mu}_{A'}^*) = \bar{\mu}_{A'}^{\circ} + RT \ln m_{A'}^{(1/z_{A'})} + \frac{1}{2} (\bar{\mu}_{B'}^{\circ} - \bar{\mu}_{A'}^{\circ}) + \frac{1}{2} RT \ln \frac{m_{B'}^{(1/z_{A'})}}{m_{A'}}$$

et, puisque $m_{B'} = m_{A'} = m_{A'B'}$ = molalité de l'électrolyte compensateur ajouté, $(\bar{\mu}_{A'}^*) = (\bar{\mu}_{A'}^{\circ}) + RT \ln m_{A'}^{(1/z_{A'})}$ ou encore $(\mu_{A'}^*) = (\mu_{A'}^{\circ}) + RT \ln m_{A'}$, en groupant les potentiels chimiques standard, en un 'potentiel chimique standard compensé' ($\mu_{A'}^{\circ}$), ce qui, aisément généralisable à un anion, montre qu'un potentiel chimique ionique compensé idéal a la même expression que le potentiel chimique ionique vrai correspondant.

Passons donc au *potentiel chimique d'excès* μ_i^* , c'est-à-dire à la part caractéristique des interactions moléculaires qu'il convient d'ajouter au potentiel chimique idéal μ_i^* pour retrouver le potentiel chimique effectif μ_i ($\mu_i = \mu_i^* + \mu^*$). Sous le nom de *coefficient d'activité* de i , le potentiel chimique d'excès est ordinairement signifié fonctionnellement selon

$$\gamma_i = \exp \mu_i^*/RT = \exp (\mu_i - \mu_i^*)/RT$$

Faisant à nouveau appel à l'électrolyte compensateur A'B' comme pour le potentiel chimique total, on pourra ici encore envisager, en vue des possibilités de leurs déterminations expérimentales, les potentiels chimiques d'excès équivalents compensés d'un cation ou d'un anion, soit

$$(\bar{\mu}_A^*) = \bar{\mu}_A^* + \frac{1}{2} \bar{\mu}_B^* - \frac{1}{2} \bar{\mu}_A^* \text{ ou } (\bar{\mu}_B^*) = \bar{\mu}_B^* + \frac{1}{2} \bar{\mu}_A^* - \frac{1}{2} \bar{\mu}_B^* ;$$

leurs potentiels chimiques d'excès compensés, soit $(\mu_A^*) = z_A (\bar{\mu}_A^*)$ ou $(\mu^*)_B = |z_B| (\bar{\mu}_B^*)$: leurs coefficients d'activité compensés, soit $(\gamma_A) = \exp (\mu_A^*)/RT$; $(\gamma_B) = \exp (\mu_B^*)/RT$. Pour l'électrolyte compensateur lui-même (supposant $z_A = |z_B|$), $(\bar{\mu}_A^*) = (\bar{\mu}_B^*) = \frac{1}{2} (\bar{\mu}_A^* + \bar{\mu}_B^*)$; $(\mu_A^*) = (\mu_B^*) = \frac{1}{2} (\mu_A^* + \mu_B^*)$; $(\gamma_A) = (\gamma_B) = (\gamma_A \gamma_B)^{\frac{1}{2}}$. L'on peut d'ailleurs remarquer que, de même que l'activité vraie apparaît comme le produit de la molalité par le coefficient d'activité, l'activité compensée apparaît ainsi comme le produit de la molalité par le coefficient d'activité compensée.

Pour des raisons purement techniques, même en respectant la condition $z_A = |z_B|$, le choix de l'électrolyte compensateur A'B' ne saurait d'ailleurs être absolument quelconque. Il faut tout d'abord que l'on connaisse une électrode indicatrice pour chacun de ses ions; il faut ensuite que ni l'un ni l'autre de ses ions soit susceptible de réagir avec un constituant de la phase, ce qui pourrait altérer d'une manière difficilement prévisible sa molalité initiale: ainsi est exclu le choix de HCl, revenant à poser $(\gamma_H) = (\gamma_{Cl}) = (\gamma_H \gamma_{Cl})^{\frac{1}{2}}$ comme il a été autrefois suggéré¹⁷, en raison de la fonction acide de H_3O^+ ; *a fortiori*, celui de H_2O , revenant à poser $(\gamma_H) = (\gamma_{OH})$ dans les solutions aqueuses, comme l'avaient proposé Prigogine et Defay¹⁸ en 1946. Une telle convention sans doute 'satisfaisante du point de vue esthétique' (selon les termes de Bates et Guggenheim⁸) n'aurait pas plus d'utilité pratique que celle auparavant suggérée par R. G. Bates¹⁹ et qui consiste dans l'égal partage de l'ensemble de l'enthalpie libre ionique d'excès, entre tous les équivalents d'ions présents. Par contre, le choix de KCl conforme à l'hypothèse selon laquelle en tout milieu $\gamma_K = \gamma_{Cl}$, émise par MacInnes²⁰ dès 1919, non seulement échappe à ces critiques, mais, comme nous le verrons plus loin, est celui qui rapprocherait le mieux le pH opératoire⁷ du pH théorique. Ce dernier serait dès lors avantageusement définissable par:

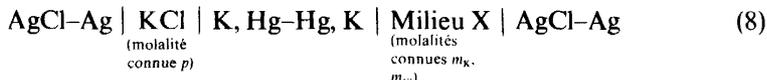
$$pH = -\log(a_H) = -\log m_H(\gamma_H) \text{ avec } (\gamma_H) = \gamma_H \gamma_{Cl}/(\gamma_K \gamma_{Cl})^{\frac{1}{2}}$$

Il ne s'agit cependant pas ici d'une *hypothèse* ($\gamma_{Cl} = \gamma_K$), de l'exactitude de laquelle pourrait dépendre la signification-même des résultats trouvés, mais d'une simple *convention* [$(\gamma_{Cl}) = (\gamma_K)$], ne prétendant pas fournir des activités ioniques véritables, encore que conduisant sans équivoque à des activités ioniques compensées, pouvant jouer les rôles des premières dans relations d'équilibre.

NOUVEAUX STANDARDS DE pH

En principe, la mesure potentiométrique du pH d'un milieu X, supposé contenant des ions K^+ et Cl^- (dans le cas contraire, on lui ajouterait des quantités connues de KCl que l'on ferait ensuite tendre vers zéro) sollicite donc tout d'abord celle de son coefficient d'activité moyen en chlorure de potassium $\gamma_{\pm K, Cl} = (\gamma_K \gamma_{Cl})^{\frac{1}{2}} = (\gamma_K) = (\gamma_{Cl})$.

Il est commode, dans ce but, de coupler en opposition les deux cellules à électrodes d'amalgame de potassium gouttant et de chlorure d'argent :



Il est essentiel que l'amalgame liquide, tombant goutte à goutte dans les deux phases ioniques, soit exactement le même de part et d'autre, ce que l'on réalise aisément au moyen d'un réservoir commun alimentant deux capillaires plongeant respectivement dans chacune d'elles. La tension réversible e_8 d'une telle chaîne peut s'écrire :

$$e_8 = (RT/F) (-2 \ln p - 2 \ln \gamma_{\pm K, Cl}^{(KCl)} + \ln m_K + \ln m_{Cl} + 2 \ln \gamma_{\pm K, Cl}^{(X)})$$

D'où l'on tire $\gamma_{\pm K, Cl}^{(X)}$, les valeurs à adopter pour $\gamma_{\pm K, Cl}^{(KCl)}$ étant par exemple celles de Robinson²¹. L'on mesure ensuite la tension réversible e_1 d'une cellule telle que 1, à électrodes à hydrogène et à chlorure d'argent, mais ayant pour phase ionique le même milieu X. L'on aura alors :

$$e_1 = (RT/F) [-(\ln 10) pH_X + \ln m_{Cl} \gamma_{\pm K, Cl}^{(X)} - e_{AgCl}^{\circ}]$$

D'où pH_X , les valeurs e_{AgCl}° à adopter comme tensions standard de la cellule 1 (selon la température) étant par exemple celles de Bates²².

La généralité de cette méthode, théoriquement parfaite, se heurte cependant à de nombreuses restrictions d'ordre technique : bien que remarquablement reproductible dans des conditions d'emploi appropriées (comme l'avaient d'ailleurs reconnu dès 1910 Lewis et ses collaborateurs²³ sur diverses électrodes à amalgames alcalins), l'électrode à amalgame à potassium ne fonctionne réversiblement que si l'acidité n'est pas trop grande ($pH \geq 2$), si l'ion potassium est effectivement présent en quantité relativement importante ($m_K \geq 0,05$ mol/kg), si aucun autre cation que K^+ ou Li^+ n'est par contre présent en quantité relativement importante (il serait déplacé par le potassium de l'amalgame), ni certains oxydants, tels que l'acide ou l'ion acétique, qui réagiraient trop vite sur l'amalgame de potassium. Divers tampons privilégiés (HCl très dilué, KOH, LiOH, phosphates, borates, citrates, phthalates de potassium ou de lithium etc...) restent malgré tout disponibles et peuvent donc servir à attribuer des valeurs précises ($\pm 0,001$ U.pH) à des milieux standard S répondant correctement à la définition opérationnelle⁷.

Les Tableaux 1 à 7 rassemblent les données soigneusement établies par G. Maronny¹³ sur les sept types de milieux suivants, à des températures s'échelonnant de 10 en 10 degrés entre 0 et 40°C et à des dilutions comprises entre 1/1 (force ionique molale environ) et 1/10 (force ionique décimolale environ) :

1. Tampons à l'acide chlorhydrique : HCl 0,01N ; KCl ($p = 1$)
2. Tampons au biphthalate de potassium : $KHC_8H_4O_4$ ($m = 0,1$) ; KCl ($p = 1$)

3. Tampons aux phtalates: $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4(m_1 = 0,1)$; $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4(m_2 = 0,1)$; $\text{KCl}(p = 1)$
4. Tampons aux phosphates: $\text{KH}_2\text{PO}_4(m_1 = 0,1)$; $\text{K}_2\text{HPO}_4(m_2 = 0,1)$; $\text{KCl}(p = 1)$
5. Tampons au borate: $\text{BO}_3\text{H}_3(m_1 = 0,2)$; $\text{KOH}(m_2 = 0,1)$; $\text{KCl}(p = 1)$
6. Tampons aux carbonates: $\text{HKCO}_3(m = 0,1)$; $\text{Li}_2\text{CO}_3(m_2 = 0,1)$; $\text{KCl}(p = 1)$
7. Tampons à la potasse: $\text{KOH } 0,1\text{N}$; $\text{KCl}(p = 1)$.

L'utilité de considérer diverses dilutions d'un même type de tampons, comme aussi de connaître leurs conductivités χ_{25} respectives, sera justifiée plus complètement dans ce qui suivra. Remarquons toutefois la possibilité ainsi offerte d'extrapoler les précédentes données à des forces ioniques nettement moindres, par exemple 0,05 mol/kg, ce qui permet des comparaisons avec les données établies au NBS par Bates et ses collaborateurs²⁴, que préconise précisément l'IUPAC⁷. En effet, tandis que notre méthode ne saurait se prêter à des déterminations directes pour des concentrations aussi faibles (à cause de la nécessité d'une molalité en KCl supérieure à 0,05), la méthode suivie au NBS perdrait sa signification à des concentrations plus élevées.

Rappelons à ce propos qu'à des forces ioniques I n'excédant pas 1 dixième†, la seconde approximation de la théorie de Debye et Hückel²⁵ assigne au coefficient d'activité vrai d'un ion i la valeur

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}/(1 + A'\tilde{a}_i \sqrt{I})$$

A et A' étant des constantes ne dépendant que du solvant et de la température, dont on trouvera les valeurs numériques pour les solutions aqueuses, par exemple dans le traité de Harned et Owen²⁶. Ainsi à 25°C, la première vaut 0,5091 tandis que la seconde, qui dépend d'ailleurs assez peu de la température, vaut 0,328. Quand à \tilde{a}_i , que l'on exprime commodément en Ångströms, il est censé représenter le 'rayon d'approche' de l'ion i , mais,

Tableau 1. Tampon à l'acide chlorhydrique. Milieu initial: HCl 0,01 N; KCl ($p = 1,0$)

Dilutions	$\Omega \cdot \chi_{25}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	pH					
		0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
1/1	0,1126	2,066	2,072	2,080	2,084	2,089	2,096
1/1,5	0,0777	2,267	2,272	2,278	2,282	2,286	2,293
1/2	0,0587	2,400	2,405	2,411	2,414	2,417	2,423
1/2,5	0,0479	2,500	2,505	2,509	2,513	2,516	2,521
1/4	0,0308	2,704	2,707	2,711	2,714	2,716	2,720
1/5	0,0250	2,799	2,802	2,806	2,808	2,809	2,814
1/10	0,0129	3,088	3,090	3,094	3,095	3,096	3,098

† La force ionique serait plus correctement définie par $I = \frac{1}{2} \sum_{(i)} z_i^2 c_i$ (c_i désignant la molarité de l'ion i) que par $I = \frac{1}{2} \sum_{(i)} z_i^2 m_i^2$, m_i désignant la molalité de l'ion i comme il l'est ici supposé: un ajustage des constantes numériques permet cependant, sans grosse erreur, une telle substitution.

DÉFINITIONS DES ACTIVITÉS IONIQUES

Tableau 2. Tampon au biphtalate de potassium. Milieu initial: $\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4(m = 0,1)$; $\text{KCl}(p = 1,0)$

Dilutions	$\Omega^{-1} \chi_{25}^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH					
		0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
1/1	0,1121	3,591	3,590	3,599	3,608	3,616	3,638
1/1,5	0,0790	3,642	3,639	3,646	3,654	3,661	3,683
1/2	0,0606	3,687	3,682	3,689	3,695	3,703	3,722
1/2,5	0,0505	3,711	3,706	3,712	3,719	3,727	3,748
1/4	0,0320	3,779	3,769	3,774	3,780	3,787	3,806
1/5	0,0262	3,805	3,797	3,799	3,806	3,812	3,831
1/10	0,0137	3,899	3,888	3,890	3,895	3,901	3,911
1/20	0,00717	3,978	3,966	3,967	3,972	3,978	3,989

Tableau 3. Tampon au phtalate et biphtalate. Milieu initial: $\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4(m_1 = 0,1)$; $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4(m_2 = 0,1)$; $\text{KCl}(p = 1,0)$

Dilutions	$\Omega^{-1} \chi_{25}^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH					
		0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
1/1	0,1152	4,818	4,800	4,797	4,799	4,802	4,817
1/1,5	0,0816	4,844	4,822	4,816	4,817	4,819	4,832
1/2	0,0640	4,870	4,846	4,837	4,838	4,842	4,856
1/2,5	0,0529	4,894	4,869	4,860	4,860	4,864	4,877
1/4	0,0342	4,949	4,923	4,913	4,914	4,917	4,933
1/5	0,0280	4,977	4,951	4,939	4,940	4,946	4,961
1/10	0,0146	5,064	5,038	5,027	5,029	5,033	5,053
1/20	0,0076	5,142	5,117	5,107	5,109	5,115	5,139

Tableau 4. Tampon aux phosphates. Milieu initial: $\text{KH}_2\text{PO}_4(m_1 = 0,1)$; $\text{K}_2\text{HPO}_4(m_2 = 0,1)$; $\text{KCl}(p = 1,0)$

Dilutions	$\Omega^{-1} \chi_{25}^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH					
		0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
1/1	0,1170	6,650	6,598	6,560	6,545	6,537	6,530
1/1,5	0,0829	6,707	6,652	6,613	6,597	6,589	6,579
1/2	0,0643	6,746	6,692	6,651	6,634	6,623	6,615
1/2,5	0,0530	6,778	6,721	6,680	6,663	6,654	6,644
1/4	0,0342	6,841	6,783	6,741	6,723	6,713	6,703
1/5	0,0280	6,871	6,811	6,768	6,751	6,742	6,731
1/10	0,0147	6,957	6,896	6,853	6,836	6,826	6,815
1/20	0,0076	7,033	6,972	6,929	6,912	6,902	6,891

Tableau 5. Tampon au borate. Milieu initial: $H_2BO_3(m_1 = 0,2)$; $KOH(m_2 = 0,1)$; $KCl(p = 1,0)$

Dilutions	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH					
		0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
1/1	0,1131	9,313	9,189	9,089	9,045	9,005	8,936
1/1,5	0,0788	9,321	9,195	9,096	9,051	9,011	8,943
1/2	0,0605	9,330	9,204	9,103	9,059	9,018	8,949
1/2,5	0,0489	9,338	9,211	9,110	9,065	9,025	8,956
1/4	0,0313	9,357	9,228	9,127	9,083	9,042	8,972
1/5	0,0255	9,386	9,237	9,135	9,091	9,050	8,980
1/10	0,0133	9,393	9,264	9,161	9,116	9,076	9,004
1/20	0,0068	9,419	9,288	9,185	9,139	9,098	9,025

Tableau 6. Tampon au bicarbonate. Milieu initial: $Li_2CO_3(m_1 = 0,1)$; $HKCO_3(m_2 = 0,1)$; $KCl(p = 1,0)$

Dilutions	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH					
		0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
1/1	0,1152	9,923	9,798	9,690	9,643	9,606	9,534
1/1,5	0,0816	9,982	9,852	9,743	9,695	9,656	9,584
1/2	0,0640	10,025	9,893	9,782	9,733	9,694	9,620
1/2,5	0,0529	10,057	9,925	9,813	9,764	9,725	9,651
1/4	0,0342	10,126	9,993	9,878	9,829	9,789	9,715
1/5	0,0281	10,158	10,024	9,910	9,860	9,820	9,745
1/10	0,0146	10,252	10,115	10,000	9,951	9,909	9,834
1/20	0,0076	10,333	10,197	10,081	10,031	9,991	9,914

Tableau 7. Tampon à la potasse. Milieu initial: $KOH 0,1 N$; $KCl(p = 1,0)$

Dilutions	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH					
		0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
1/1	0,1287	13,788	13,360	13,012	12,841	12,676	12,371
1/1,5	0,0895	13,610	13,201	12,832	12,660	12,495	12,191
1/2	0,0692	13,489	13,079	12,710	12,538	12,373	12,068
1/2,5	0,0564	13,397	12,987	12,617	12,445	12,280	11,976
1/4	0,0361	13,206	12,795	12,425	12,253	12,090	11,785
1/5	0,0290	13,115	12,705	12,335	12,163	11,999	11,696
1/10	0,0153	12,838	12,427	12,057	11,886	11,723	11,421

théoriquement inaccessible individuellement, l'on ne peut en déceler expérimentalement que des valeurs moyennes, conjointement caractéristiques des ions de signes contraires d'un même électrolyte. Dans les solutions aqueuses d'halogénures ou d'hydracides alcalins, celles-ci s'échelonnent entre 3 Å (CsI) et 6 Å (LiCl). Le coefficient de l au dénominateur serait donc compris entre 1 et 2 environ.

DÉFINITIONS DES ACTIVITÉS IONIQUES

L'on voit alors aisément que si I ne dépasse pas 0,05 environ, le faisceau des valeurs de $\log \gamma_i$ déduit de la précédente formule est suffisamment serré pour que les écarts à la médiane (qui représenteraient ceux du pH selon le coefficient d'activité adopté) n'y dépassent pas $\pm 0,01$. Aussi, à titre d'approximation, assez satisfaisante en l'absence de données expérimentales appropriées, Güntelberg²⁷, puis Guggenheim²⁸, ont-ils suggéré de faire abstraction du coefficient de \sqrt{I} au dénominateur de la précédente expression, c'est-à-dire, optant pour la simplicité maximale, poser uniformément $A'a = 1$. Mais comme c'est la limite inférieure du dit coefficient (impliquant $\dot{a} = 3 \text{ \AA}$), la valeur médiane $A'\dot{a} = 1,5$ (impliquant $\dot{a} = 4,5 \text{ \AA}$) lui a été préférée par Bates²⁴ et a donc été admise dans le rapport Bates-Guggenheim⁸, en tant que base des standards de pH homologués par l'IUPAC⁷. Le diamètre d'approche de KCl en solution aqueuse ($\dot{a}_{\text{KCl}} = 4 \text{ \AA}$) impliquerait cependant la valeur assez voisine $A'\dot{a}_{\text{KCl}} = 1,3$: même à des forces ioniques de l'ordre de 0,1 l'on peut donc s'attendre à un accord substantiel (à quelques millièmes d'unité près) entre les $\text{pH}_{\text{M1}}^{\text{S}}$ des tampons de Maronny, conformes à la convention $(\gamma_{\text{K}}) = (\gamma_{\text{Cl}})$ selon MacInnes et les $\text{pH}_{\text{BG}}^{\text{S}}$ des mêmes milieux, conformes à la convention

$$\log \gamma_{\text{Cl}} = -A\sqrt{I}/(1 + 1,5\sqrt{I})$$

selon Bates-Guggenheim, qui permet de ne faire usage que d'une cellule de type [1] et dispense donc du maniement délicat de l'électrode à amalgame de potassium, c'est-à-dire de la chaîne 8 fournissant $(\gamma_{\text{Cl}}) = (\gamma_{\pm \text{KCl}})$.

Bien entendu, *calculés* l'un ou l'autre selon l'approximation de Bates-Guggenheim ($A'\dot{a} = 1,5$ pour tous les ions monovalents), γ_{Cl} et (γ_{Cl}) coïncideraient toujours, mais dans la confrontation très probante qu'établissent la seconde et la troisième colonne du *Tableau 8*, relatif aux tampons 4 à 7 pour la dilution $\frac{1}{10}$, γ_{Cl} est tiré de la relation approximative de Bates-Guggenheim, tandis que (γ_{Cl}) est obtenu expérimentalement avec précision.

Aux forces ioniques élevées (par exemple de l'ordre de $I = 1$), la formule approchée ne saurait cependant convenir et si l'on s'en tient à la systématique de Bates-Guggenheim, la définition du pH ne peut plus être qu'opérationnelle (c'est-à-dire *a priori* dépourvue de signification thermodynamique). Il n'en va cependant pas de même avec la systématique Maronny-Valensi, en dépit des incertitudes que suscitent les cellules à deux compartiments salins, qui demeurent malgré tout nécessaires à la comparaison du pH_{X} d'un milieu inconnu au pH_{S} d'un standard préétabli.

EMPLOI D'UNE CELLULE A JONCTION SALINE

Comme nous l'avons déjà dit, une réaction ionique 6, n'est pas la seule transformation subie dans une cellule à jonction saline J (telle que 7) quand y circule un faraday: s'y superposent diverses modifications de composition, dues aux migrations des ions i à travers la dite jonction. Théoriquement, la part e_j de tension qui leur est attribuable s'exprime selon

$$e_j = \frac{1}{F} \sum_{(i)} \int_{(X)}^{(\text{KCl})} \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$$

z_i représentant en grandeur et en signe l'électrovalence de l'ion i , t_i son nombre de transport et μ_i son potentiel chimique, qui varient l'un et l'autre selon l'emplacement dans la zone J de mélange des deux phases électrolytiques. Les limites d'intégration correspondent aux *intérieurs* des dites phases : dans l'exemple envisagé, la première est le milieu étudié ; la seconde, une solution de KCl. En introduisant les potentiels chimiques équivalents $\bar{\mu}_i$, on peut aussi écrire

$$e_J = \frac{1}{F} \sum_{(i)} \int_{(X)}^{(KCl)} \pm t_i d\bar{\mu}_i$$

en prenant le signe + pour les cations et le signe - pour les anions. Il apparaît ainsi qu'il est impossible de connaître e_J (en vue de corriger la tension totale e mesurée), puisque (quels que soient les t_i), cette expression contient des sommes (et non des différences) de potentiels chimiques équivalents.

Toutefois, faisant appel à l'électrolyte compensateur A'B', l'on pourra *rigoureusement* exprimer la tension totale e de la cellule [7] par une somme de trois termes où ne figurent que des activités compensées :

$$e = \frac{RT}{F} \ln(a_H^*) + \frac{RT}{F} \sum_{(i)} \int_{(X)}^{(KCl)} \frac{t_i}{z_i} d \ln(a_i) + \frac{RT}{F} \ln(a_{Cl}^{KCl}) - e_{AgCl}^{\circ}$$

Il ne convient cependant pas de considérer les parts de e correspondant à chacun d'eux comme successivement localisées à l'interphase de l'électrode à hydrogène, la jonction J, l'interphase de l'électrode à chlorure d'argent : bien que leur somme demeure toujours la même, chacun d'eux dépend individuellement de l'électrolyte compensateur conventionnellement choisi : nous dirons donc qu'il s'agit respectivement de trois *tensions compensées* (e_H), (e_J), (e_{AgCl}), qui, contrairement aux tensions e_H , e_J , e_{AgCl} véritables deviendraient *mesurables* (au moins en valeurs relatives, puisque les tensions d'électrodes sont ordinairement rapportées à celle de l'électrode standard à hydrogène).

Cependant, les techniques sollicitées seraient généralement trop laborieuses pour être pratiquées dans un laboratoire non spécialisé, d'où l'intérêt d'une élimination au moins approchée de (e_J). En vue d'étayer la méthode nouvelle que nous proposons dans ce but, la *Figure 1* schématise les variations respectives, le long de l'épaisseur affectée par leur mélange à la jonction J, des conductivités partielles propres à l'électrolyte X (tel qu'un sel AB) de l'électrode indicatrice et l'électrolyte R (tel que KCl) de l'électrode de référence. Ces courbes se coupent en un point M, à gauche duquel les nombres de transport t_i à considérer essentiellement sont ceux de X et à droite duquel, évidemment ceux de R. Poser dès lors en première approximation $t_K = t_{Cl} = 0$ à gauche de M et $t_A = t_B = \dots = 0$ à droite de M serait d'autant plus exact que l'électrolyte R est plus concentré (ce qui évoque d'ailleurs la méthode de Bjerrum²⁹, revenant en somme à extrapoler à une concentration infinie en

DÉFINITIONS DES ACTIVITÉS IONIQUES

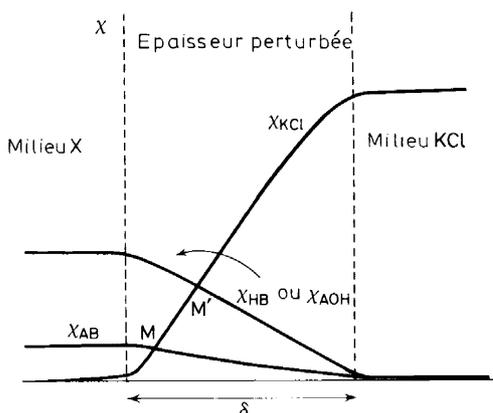


Figure 1. Schématisation d'une jonction à KCl saturé.

KCl les résultats obtenus avec divers ponts de jonction). Pour des forces ioniques habituelles en électrolyte X (par exemple comprises entre 0,01 et 0,5), l'on aura donc intérêt à utiliser à saturation un électrolyte R suffisamment soluble (dans l'eau $m_{\text{KCl}}^{\text{saturé}} = 4,83 \text{ mol.kg}^{-1}$). Dans de telles conditions, au point de croisement M, les molalités $m_A, m_B \dots$ et par conséquent les activités compensées (a_A), (a_B)... des ions A, B... sont encore suffisamment voisines de celles au coeur de la phase X, pour qu'à gauche de ce point, l'on puisse faire abstraction de leurs participations à la tension totale de jonction compensée (e_j), soit

$$(e_j^{\text{AB}}) = \frac{RT}{F} \int_X^M \left[\frac{t_A}{z_A} d \ln(a_A) + \frac{t_B}{z_B} d \ln(a_B) + \dots \right] \approx 0$$

compte-tenu des étroitesse des intervalles d'intégration. Il ne resterait donc à considérer, à droite du point de croisement M, que les participations des ions de l'électrolyte R :

$$(e_j^{\text{KCl}}) = \frac{RT}{F} \int_M^R \left[t_K d \ln(a_K) - t_{\text{Cl}} d \ln(a_{\text{Cl}}) \right]$$

ou, séparant en termes de molalités et termes de coefficients d'activités compensées

$$(e_j^{\text{KCl}}) = \frac{RT}{F} \left[\int_M^R (t_K - t_{\text{Cl}}) d \ln m_{\text{KCl}} + \int_M^R t_K d \ln(\gamma_K) - \int_M^R t_{\text{Cl}} d \ln(\gamma_{\text{Cl}}) \right]$$

Supposons que les deux ions de l'électrolyte R aient la même mobilité V_i (vitesse acquise par unité de champ); l'on aura $t_K = t_{\text{Cl}} = \frac{1}{2}$ et le premier

terme s'éliminerait lui aussi. Mais l'on ne pourrait rien dire *a priori* des deux suivants, à moins que l'électrolyte R ait été choisi comme électrolyte compensateur. S'il s'agit, par exemple, de KCl, l'on aurait alors en effet $(\gamma_K) = (\gamma_{Cl}) = \gamma_{\pm KCl}$ et (dans la mesure où $t_K = t_{Cl} = \frac{1}{2}$) les deux derniers termes se compensent.

Ceci démontre que, quel que soit le procédé d'attribution (pouvent être celui du NBS²⁴) d'un pH_S à la solution standard S que l'on utilise, la coïncidence approchée du pH théorique et du pH opérationnel, tel que le définit l'IUPAC⁷, suppose implicitement que l'on a choisi le chlorure de potassium comme électrolyte compensateur.

Cette coïncidence ne saurait cependant qu'être approchée, notamment du fait que les ions K^+ et Cl^- n'ont pas rigoureusement les mêmes mobilités (A 25°C, $V_K^\circ = 76,09 \times 10^{-5}$; $V_{Cl}^\circ = 79,01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \text{ s}^{-1}$; d'où dans KCl (Aq), $t_K = 0,49$; $t_{Cl} = 0,51$). A 25°C, la tension compensée de la jonction

$$\begin{array}{c} \text{KCl} \\ (m = 0,01) \end{array} \parallel \begin{array}{c} \text{KCl}_{\text{sat}} \\ (m = 4,83) \end{array}$$

serait ainsi

$(e_f) = 0,05916 (0,49 - 0,51) \log 4,83/0,01 = -0,0032 \text{ V}$ ce qui correspondrait à une erreur $0,0032/0,059 = 0,054$ sur un pH_X opérationnel. L'écart est bien entendu moindre pour deux solutions de forces ioniques respectives relativement voisines et l'on peut donc espérer qu'il s'élimine en grande partie, dans la différence $E_X - E_S$ qu'introduit la définition opérationnelle du pH. Ceci apparaît effectivement dans le Tableau 8, qui compare divers modes d'évaluation du pH.

Tableau 8. Comparaison entre divers modes d'évaluation du pH ($\theta = 25^\circ\text{C}$)

Milieux	pH^S de ces milieux		pH^X du milieu 4 selon les divers pH^S	
	pH_{BG}^S	pH_{M1}^S	pH_{BG}^X	pH_{M1}^X
4. Phosphates $\frac{1}{10}$	6,837	6,836	6,837	6,836
5. Borate $\frac{1}{10}$	9,121	9,116	6,839	6,834
6. Carbonates $\frac{1}{10}$	9,955	9,950	6,842	6,837
7. Potasse $\frac{1}{10}$ (KOH 0,01; KCl 0,1)	11,891	11,886	6,844	6,839

Tableau 9. Cohérence des pH opérationnels (solutions également diluées)¹⁵. Cellule: H_2 , Pt | Tampon A || KCl (sat.) || Tampon B | Pt, H_2 (25°C). Tampon A: milieu 4 (phosphates) dilué dix fois; $pH_A = 6,836$. Tampons B: les autres milieux dilués dix fois.

Tampons B	pH compensé	e volts	pH_B	ΔpH
1	3,095	-0,22190	3,084	-0,011
2	3,895	-0,17445	3,887	-0,008
3	5,029	-0,10740	5,021	-0,008
4	6,836	0,00000	6,836	0,000
5	9,116	+0,13500	9,118	+0,002
6	9,950	+0,18420	9,949	-0,001
7	11,886	+0,29855	11,883	-0,003

DÉFINITIONS DES ACTIVITÉS IONIQUES

Tableau 10. Cohérence des pH opérationnels (solutions diversement diluées)¹⁵. Cellule: H₂, Pt|Tampon A||KCl (sat.)||Tampon B|Pt, H₂ (25°C). Tampon A : milieu 4 (phosphates) dilué dix fois; pH_A = 6,836. Tampons B : les autres milieux non dilués.

Tampons B	pH compensé	<i>e</i> volts	pH _B	Δ pH
1	2,084	-0,28240	2,062	-0,022
2	3,608	-0,19210	3,589	-0,017
3	4,799	-0,11965	4,782	-0,016
4	6,545	-0,01770	6,537	-0,008
5	9,045	+0,13030	9,039	-0,006
6	9,643	+0,16560	9,636	-0,007
7	12,839	+0,35360	12,813	-0,026

D'une part, pour divers tampons de Maronny, les pH^S standards c'est-à-dire obtenus avec des cellules à un seul compartiment salin, sont comparés selon que la convention adoptée est celle de Bates-Guggenheim (pH_{BG}^S) ou bien celle de MacInnes (pH_{M1}^S): comme nous l'avons déjà vu, au voisinage de la force ionique 0,1 (limite extrême de validité de la convention de Bates-Guggenheim), leurs écarts n'excèdent pas un demi-centième d'unité.

D'autre part, le pH^X opératoire que manifesterait le tampon aux phosphates de Maronny à la dilution de $\frac{1}{10}$, selon le milieu standard S utilisé: sont ainsi successivement empruntés les tampons de Maronny au borate, aux carbonates, à la potasse, tous dilués dix fois. Les deux dernières colonnes attribuent respectivement à ces tampons les précédentes valeurs pH_{BG}^S ou pH_{M1}^S; sur chaque ligne, la différence pH_{BG}^X - pH_{M1}^X est évidemment la même que pH_{BG}^S - pH_{M1}^S, mais les écarts apparaissant dans une même colonne ne peuvent être attribués qu'aux différences entre tensions de jonctions: ainsi, les disparités de pH_{BG}^X peuvent atteindre 0,007 unité, selon la solution standard S choisie.

Les *Tableaux 9* et *10* traduisent des comparaisons analogues, plus directement établies sur les sept types de tampons de Maronny¹⁵: si la compensation entre les deux tensions de jonction était parfaite, la cellule à pont de KCl saturé



aurait à 25°C la tension

$$e = -0,05915 (\text{pH}_A^S - \text{pH}_B^S)$$

Utilisant comme solution standard S, un tampon A uniforme (par exemple un tampon aux phosphates), l'on aurait, en réalité, *par définition*

$$e = -0,05915 (\text{pH}_A^S - \text{pH}_B^X)$$

pH_B^X étant le pH opérationnel ainsi manifesté par le tampon B: la différence pH_B^X - pH_B^S est uniquement attribuable à l'erreur de tension de jonction, *a priori* d'autant plus grande que diffèrent les forces ioniques respectives des tampons A et B.

Or l'on voit (*Tableau 9*) qu'avec des forces ioniques uniformes d'environ 0,1 cette erreur n'excède jamais le centième d'unité, tandis qu'elle peut

atteindre le triple (*Tableau 10*) quand les forces ioniques sont respectivement 1 et 0,1 environ. Les écarts les plus grands sont alors relatifs à des milieux S plutôt acides ou plutôt basiques, c'est-à-dire qui contiennent un ion rapide (H^+ ou OH^-) en quantité relativement importante. C'est ce qu'interprète d'ailleurs la *Figure 1* où, à une force ionique analogue à celle du sel AB (environ 0,1), la conductibilité partielle due à un acide fort AH ou à une base forte BOH a aussi été schématisée: le point de croisement M' se rapproche du milieu de la zone perturbée δ et les participations à (e_j) de tels électrolytes ne peuvent plus alors être négligées, compte-tenu de l'élargissement des intervalles d'intégration qui les concernent. C'est pourquoi, pour plus de raffinement, les prescriptions de l'IUPAC⁷ conseillent une interpolation

$$\frac{pH(X) - pH(S_1)}{pH(S_2) - pH(S_1)} = \frac{E_X - E_1}{E_2 - E_1}$$

entre deux tampons S_2, S_1 dont les acidités encadrent d'aussi près qu'il se peut l'acidité du milieu X.

Or, il nous paraît plus important de tenir compte avant tout des conductivités χ_X des milieux X: à mêmes conductivités, la position du point de croisement M est en effet la même, de sorte que l'intégrale exprimant la plus grande partie de (e_j)

$$(e_j^{KCl}) = \frac{RT}{F} \int_M^{KCl} (t_K - t_{Cl}) d \ln m_{KCl} \gamma_{\pm KCl}$$

qui diffère peu de

$$(e_j^{KCl}) = \frac{RT}{F} \int_M^{KCl} (t_K - t_{Cl}) d \ln \chi_{KCl}$$

puisque pour un électrolyte fort $1 - 1$, $\chi_{AB} = (V_A + V_B)F C_{AB}/10^3$ et qu'en solution aqueuse $C_{AB} \approx m_{AB}$, demeurera elle aussi sensiblement la même.

Il est en définitive à recommander, lors de la détermination du pH opérationnel d'un milieu X d'utiliser un tampon S non seulement de pH aussi voisin que possible de celui du milieu X mais aussi de conductivité aussi voisine que possible de celle de ce milieu.

Jusqu'à des molalités de 0,1 mol.kg⁻¹ environ, auxquelles correspondent généralement des conductivités aqueuses de l'ordre de 0,01 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, l'erreur de jonction saline est alors tout à fait négligeable, comme en rendent parfaitement compte les *Figures 2, 3, 4* exprimant à 25°C, pour divers tampons S de Maronny¹⁴ peu basiques, les tensions de jonction compensées (e_j) par rapport à une solution aqueuse de KCl saturé. Elles sont déduites des tensions e de cellules de type



tensions qui à 25°C sont rigoureusement conformes à la relation :

$$e = -0,05915 \text{ pH}_S + (e_j) + 0,05915 \log m_{KCl}^{(\text{sat})} + 0,05915 \log \gamma_{KCl}^{(\text{sat})} - e_{AgCl}^{\circ}$$

DÉFINITIONS DES ACTIVITÉS IONIQUES

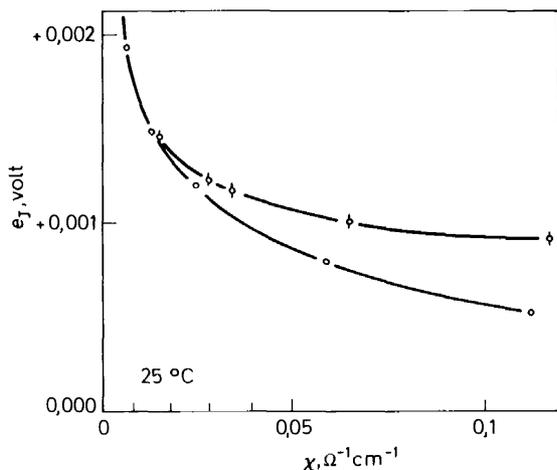


Figure 2. Variation de (e_J) en fonction de la conductibilité, χ . o KCl pur; \diamond Mélange initial: $\text{KCl}(m = 1)$; $\text{K}_2\text{HPO}_4(m' = 0,1)$; $\text{KH}_2\text{PO}_4(m'' = 0,1)$.

A des molalités d'environ 1 mol.kg^{-1} , auxquelles correspondent des conductivités de l'ordre de 0,1, ces différences entre tensions de jonction compensées ne dépassent pas encore $\pm 0,0005 \text{ V}$, ce qui correspond à une erreur encore inférieure à 0,01 U.pH.

Par contre, comme en rend compte la Figure 5, les écarts peuvent devenir nettement plus importants avec des milieux d'alcalinité (ou, par extension, d'acidité) nettement plus marquée. Il a cependant été remarqué sur cette même figure, en se référant aux pH des tampons correspondants, que les alignements approximativement horizontaux des points expérimentaux

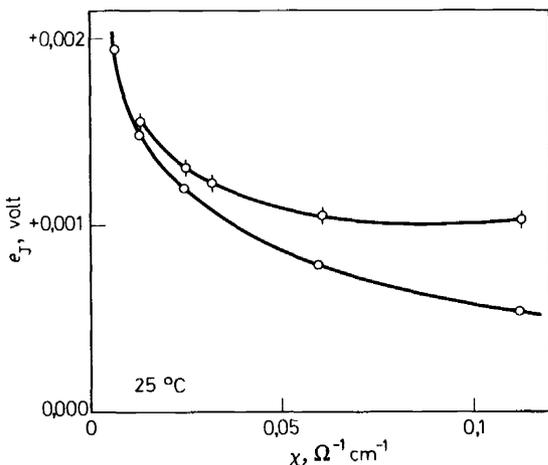


Figure 3. Variation de (e_J) en fonction de la conductibilité, χ . o KCl pur; \diamond Mélange initial: $\text{KCl}(m = 1)$; $\text{H}_3\text{BO}_3(m' = 0,2)$; $\text{KOH}(m'' = 0,1)$.

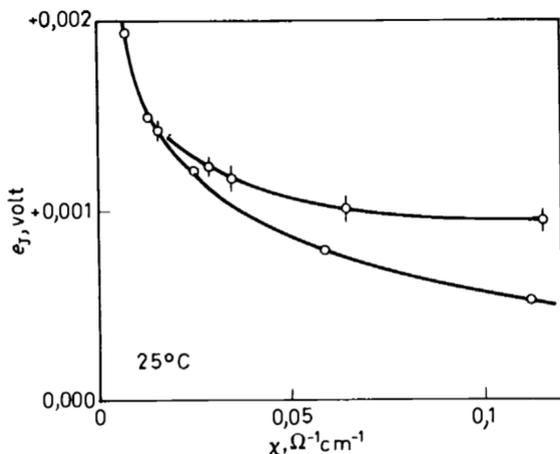


Figure 4. Variation de (e_j) en fonction de la conductibilité, χ . o KCl pur; ϕ Mélange initial: KCl($m = 1$); Li_2CO_3 ($m' = 0,1$); KHCO_3 ($m'' = 0,1$).

indiqués sur les trois courbes inférieures correspondent effectivement à des lignes d'iso-pH, à quelques millièmes d'unité près. D'où, spécialement dans de tels cas extrêmes de l'échelle, la possibilité pratique d'éliminer encore assez correctement les erreurs dues aux différences des tensions de jonction, en choisissant des tampons dont les pH sont aussi voisins que possible de ceux des milieux X (basiques ou acides), plutôt que de conductivités identiques.

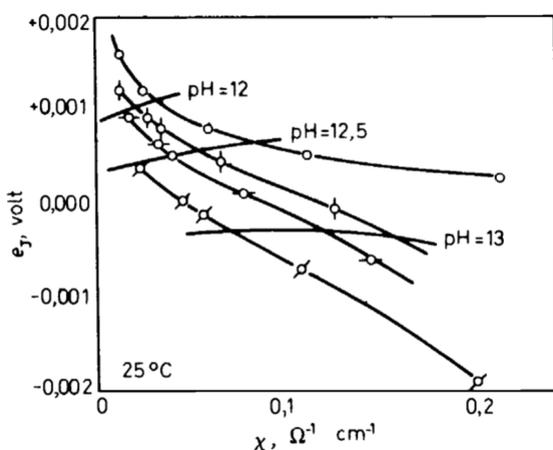


Figure 5. Variation de (e_j) en fonction de la conductibilité, χ . o KCl pur; ϕ Mélange initial: KCl($m = 1$); KOH, 0,1 N. $-o-$ Mélange initial: KCl($m = 1$); KOH, 0,2 N. ϕ Mélange initial: KCl($m = 1$); KOH, 0,5 N.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, p 383, McGraw-Hill: New York (1923).
- ² J. O'M. Bockris et B. E. Conway, *Record of Chemical Progress*, **25**, 31 (1964);
J. O'M. Bockris et A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, **1**, 3 et 31 (1970).
- ³ S. P. L. Sørensen et K. Linderstrom-Lang, *C.R. Lab.-Carlsberg*, **15**, (No. 6), 40 (1924).
- ⁴ P. B. Taylor, *J. Phys. Chem.* **31**, 1478 (1927).
- ⁵ Commission Electrotechnique Internationale. Comité d'Etudes 1 (Nomenclature) *Définition 50.05.295*, **1** (50), 260 (1956).
- ⁶ American Standards Association. *Electrical Terms. Définition 60.01.200*, **C42-60**, 7 (1957).
- ⁷ *IUPAC Information Bulletin*, **32**, 35 (1968). Voir aussi *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, Butterworths: London (1969).
- ⁸ R. G. Bates et E. A. Guggenheim, *Pure Appl. Chemistry*, **1**, 163 (1960). Voir aussi *C.R. Conf. IUPAC*, **20**, 269 (1959).
- ⁹ R. Piontelli, *Gazz. Chim. Ital.* **85**, 665 (1955).
- ¹⁰ G. Valensi, *C.R. CITCE*, **3**, 438 (1952), Manfredi: Milano; *J. Chim. Phys.* **49**, C84 (1952);
Corrosion et Anticorrosion **7**, 185 et 253 (1959); *Bull. Soc. Fr. Elect.* **9**, 419 (1959).
- ¹¹ G. Maronny et G. Valensi, *C.R. CITCE*, **3**, 456 (1952), Manfredi: Milano; *J. Chim. Phys.* **49**, C91 (1952); *Proc. CITCE*, **7**, 38 (1955), Butterworths: London; *Colloques CNRS*, **73**, 187 (1957).
G. Maronny, *J. Chim. Phys.* **56**, 140 (1959); *Electrochimica Acta*, **2**, 326 (1960).
- ¹² G. Valensi, *Electrochimica Acta*, **12**, 463 (1967).
- ¹³ G. Maronny, *C.R. Congr. Soc. Savantes*, **87**, 431 (1962), Gauthiers Villars: Paris.
- ¹⁴ G. Maronny, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2017 (1963).
- ¹⁵ G. Maronny, *Rapport d'activité CNRS*, annexe 4 (1965).
- ¹⁶ M. A. Paul, *Principles of Chemical Thermodynamics*, p 331, McGraw-Hill: New York (1951).
- ¹⁷ W. M. Clark, *The Determination of Hydrogen Ions*, p 468, Williams and Wilkins: Baltimore (1928).
- ¹⁸ I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, **2**, 197 (1946), Desoer: Liège.
- ¹⁹ R. G. Bates, *J. Phys. Chem.* **34**, 1758 (1930).
- ²⁰ D. A. MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 1086 (1919).
- ²¹ R. A. Robinson, *Trans. Roy. Soc.* **75**, 203 (1945).
- ²² R. G. Bates, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **53**, 283 (1954).
- ²³ G. N. Lewis et collab. *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 1459 (1910); **34**, 119 (1912); **35**, 340 (1913); **37**, 1983 (1915).
- ²⁴ R. G. Bates et collab. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **29**, 183 (1942); **30**, 129 (1943); **45**, 418 (1950);
Chem. Rev. USA, **42**, 1 (1948); *J. Wash. Acad. Sci.* **38**, 61 (1948).
- ²⁵ P. Debye et E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 305 (1923).
- ²⁶ H. S. Harned et B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, p 165, Reinhold: New York (1958).
- ²⁷ E. Güntelberg, *Z. Phys. Chem.* **123**, 243 (1926).
- ²⁸ E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.* **19**, 588 (1935).
- ²⁹ N. Bjerrum, *Z. Elektrochem.* **17**, 58, 389 (1911).