**Zeitschrift:** Bulletin technique de la Suisse romande

**Band:** 63 (1937)

Heft: 5

**Artikel:** Le pH, cote d'acidité et d'alcalinité

**Autor:** Roy-Pochon

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-48434

## Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

# Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# BULLETIN TECHNIQUE

# DE LA SUISSE ROMANDE

#### ABONNEMENTS:

Suisse: 1 an, 12 francs Etranger: 14 francs

Pour sociétaires :

Suisse: 1 an, 10 francs Etranger: 12 francs

Prix du numéro : 75 centimes.

Pour les abonnements s'adresser à la librairie F. Rouge & Cie, à Lausanne. Paraissant tous les 15 jours

Organe de la Société suisse des ingénieurs et des architectes, des Sociétés vaudoise et genevoise des ingénieurs et des architectes, de l'Association des anciens élèves de l'Ecole d'ingénieurs de l'Université de Lausanne et des Groupes romands des anciens élèves de l'Ecole polytechnique fédérale. — Organe de publication de la Commission centrale pour la navigation du Rhin.

COMITÉ DE RÉDACTION. — Président: R. Neeser, ingénieur, à Genève. — Membres: Fribourg: MM. L. Hertling, architecte; A. Rossier, ingénieur; Vaud: MM. C. Butticaz, ingénieur; E. Elskes, ingénieur; EPITAUX, architecte; E. Jost, architecte; A. Paris, ingénieur; Ch. Thévenaz, architecte; Genève: MM. L. Archinard, ingénieur; E. Odier, architecte; Ch. Weibel, architecte; Neuchâtel: MM. J. Béguin, architecte; R. Guye, ingénieur; A. Méan, ingénieur cantonal; Valais: MM. J. Couchepin, ingénieur, à Martigny; Haenny, ingénieur, à Sion.

RÉDACTION : H. DEMIERRE, ingénieur, 11, Avenue des Mousquetaires, La Tour-de-Peilz.

#### ANNONCES

Le millimètre sur l colonne, largeur 47 mm.:

Rabais pour annonces répétées.

Tarif spécial pour fractions de pages.

Régie des annonces : Annonces Suisses S. A. 8, Rue Centrale (Pl. Pépinet) Lausanne

CONSEIL D'ADMINISTRATION DE LA SOCIÉTÉ ANONYME DU BULLETIN TECHNIQUE A. Dommer, ingénieur, président ; G. Epitaux, architecte ; M. Imer.

SOMMAIRE: Le pH, cote d'acidité et d'alcalinité, par M<sup>ine</sup> Roy-Росной, ingénieur. — Concours d'idées pour la construction d'un bâtiment administratif et l'aménagement de ses abords, à Lausanne. (suite et fin). — L'organisation de la vente à l'exportation dans l'industrie des machines, par M. E. Lavater, ingénieur en chef, à Winterthour (suite et fin). — Sociétés: Association amicale des anciens élèves de l'Ecole d'ingénieurs de Lausanne et Société vaudoise des ingénieurs et des architectes. — Société vaudoise des ingénieurs et des architectes. — Bibliographir. — Bureau d'entr'aide technique. — Service de placement.

# Le pH, cote d'acidité et d'alcalinité,

par Mme ROY-POCHON, ingénieur 1.

Nous sommes reconnaissants à M<sup>me</sup> Roy-Pochon, ingénieur au puissant consortium français de produits chimiques Rhône-Poulenc, d'avoir rédigé, à notre prière, à l'intention des lecteurs du « Bulletin technique », un résumé, en la forme didactique, admirablement clair, de la couférence qu'elle a faite à l'Association française des anciens élèves de l'Ecole d'ingénieurs de Lausanne et du mémoire qu'elle a publié, dans le numéro de décembre dernier du « Bulletin de la Société française des Electriciens », sur le pH, cette « cote » dont les applications sont si nombreuses et si importantes dans une foule de domaines, y compris ceux que cultivent les ingénieurs et les architectes. — Réd.

Le pH d'une solution aqueuse est la cote de son acidité ou de son alcalinité. Le pH est un chiffre repère qui n'exprime pas une grandeur physique directement mesurable.

Considérons, à volumes égaux, deux solutions aqueuses moléculairement équivalentes d'acides différents, c'est-à-dire deux solutions neutralisables par la même quantité de base; de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique, par exemple. Ges deux solutions ont même titre, même acidité totale. Gependant, leur action est bien différente : l'acide chlorhydrique est un acide fort, l'acide acétique est un acide faible.

Gette constatation n'est pas nouvelle. Depuis qu'on connaît les acides, on sait qu'ils ne sont pas de même force. On peut s'en rendre compte, par exemple, en plongeant une plaque d'aluminium dans chacune des solutions. Dans l'acide chlorhydrique, l'aluminium est attaqué rapidement ; il ne l'est pratiquement pas dans l'acide acétique.

On a essayé d'exprimer la «force » des acides par leur action corrosive. Mais on n'a pu aboutir à une cotation simple et suffisamment générale parce que la corrosion est un phénomène très complexe où interviennent d'autres facteurs que la force intrinsèque des acides.

Les travaux d'Arrhénius (1887) sur la conductibilité des électrolytes ont été le point de départ de la théorie actuelle des acides et des bases en solution aqueuse. Ils ont permis de créer une méthode à la fois pratique et précise de mesure de

Ecole d'ingénieurs de Lausanne.

l'acidité et de l'alcalinité. D'après Arrhénius, toute solution conductrice (électrolyte) est dissociée : un certain nombre de molécules sont divisées non pas en leurs atomes constituants mais en ions ou particules portant des charges électriques de signes contraires. Par exemple, l'acide chlorhydrique HCl se sépare en un ion positif  $H^+$  et un ion négatif Cl—. L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  se sépare en deux ions positifs  $H^+$  et un ion négatif  $SO_4$ ——. La soude caustique NaOH se divise en un ion positif  $Na^+$  et un ion négatif OH—.

Les ions seuls sont responsables du passage du courant électrique. Il faut retenir que le courant n'est pas la cause de la dissociation; celle-ci existe avant l'application de la tension.

La théorie d'Arrhénius s'applique à tous les électrolytes et en particulier aux bases et aux acides. Elle conduit à l'affirmation suivante : tous les acides en se dissolvant dans l'eau produisent des ions  $H^+$ , toutes les bases des ions OH —. On en conclut que la réaction acide d'une solution aqueuse est due à la prédominance des ions  $H^+$  et la réaction alcaline, à celle des ions OH — (oxhydrile).

Pour fixer les idées, reprenons les exemples du début. Les deux solutions renferment chacune le même nombre de molécules d'acide; nous admettons qu'elles sont décinormales, c'est-à-dire que dans un litre de solution le poids d'acide dissous est égal au dixième de son poids moléculaire exprimé en grammes. Le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique est 36; une solution décinormale renferme donc 3,6 grammes

d'acide chlorhydrique par litre. Le poids moléculaire de l'acide acétique est 60 ; il s'en trouve donc 6 grammes par litre dans une solution décinormale.

L'étude de la conductibilité électrique de ces solutions nous apprend que 90 % environ des molécules d'acide chlorhydrique sont dissociées alors que pour l'acide acétique la proportion n'est que de 1,3 %. L'acide chlorhydrique, acide «fort», présente une forte concentration en ions  $H^+$ : l'acide acétique, acide «faible», est peu concentré en ions  $H^+$ .

La même règle s'applique aux bases en solutions aqueuses. Dans ce cas, on se réfère à la concentration en ions OH —.

A première vue, il semble qu'il n'y ait qu'analogie entre les bases et les acides, mais pas de commune mesure. En réalité, on peut rapporter bases et acides à la même échelle parce que, dans l'eau, la concentration en ions  $H^+$  et celle en ions  $OH^-$  ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. On a trouvé la relation suivante : le produit de la concentration en ions  $H^+$  par la concentration en ions  $OH^-$  est égal à  $10^{-14}$  qui est la constante de dissociation de l'eau (à la température ambiante, cette valeur peut être admise comme constante, dans les conditions usuelles d'utilisation ; en fait, elle varie un peu avec la température).

Par conséquent, lorsque la concentration en ions  $H^+$  croît, c'est-à-dire lorsque le milieu devient plus acide, la concentration en ions OH — doit décroître ; inversement, tout accroissement de l'alcalinité, représentée par la concentration en ions OH —, a pour effet de diminuer la concentration en ions  $H^+$ .

On a admis de caractériser les solutions acides, de même que les solutions alcalines, par leur concentration en ions  $H^+$ . Si nous prenions pour cote la valeur même de la concentration, l'échelle s'étendrait de 1 (acide très concentré) à  $10^{-14}$  (base très concentrée); elle comprendrait des nombres peu maniables et difficilement comparables.

Sörensen (1909) a eu l'heureuse idée de prendre comme termes de comparaison non pas directement les concentrations en ions  $H^+$  mais leurs logarithmes. Geux-ci se rapportant à des nombres (concentrations) inférieurs à l'unité, sont tous négatifs. Toujours pour simplifier, Sörensen a supprimé le signe — : il a donc adopté pour cote d'acidité et d'alcalinité le logarithme de la concentration en ions hydrogène et l'a désigné par l'abréviation pH.

Nous voici donc parvenus, après un préambule un peu long mais nécessaire, à la définition du symbole pH. Appliquons-la aux exemples déjà cités et calculons les valeurs respectives du pH de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique, l'un et l'autre en solution décinormale, autrement dit à une concentration moléculaire de 0,1 (0,1 molécule-gramme par litre). A ce degré de concentration moléculaire, l'acide chlorhydrique est dissocié au taux de 90 % (plus la dilution est grande, plus l'acide est dissocié). La concentration en ions  $H^+$  est donc :

$$0.1 \times 0.9 = 0.09 = 9 \times 10^{-2} = 10^{0.96} \times 10^{-2} = 10^{-1.04}$$

d'où pH=1,04 pour l'acide chlorhydrique décinormal.

L'acide acétique décinormal est dissocié au taux de 1,3 %. Sa concentration en ions  $H^+$  est de :

$$\begin{array}{c} 0.1\times0.013=0.0013=1.3\times10^{-3}=10^{+0.11}\times10^{-3}=10^{-2.89}\\ \text{d'où } pH=2.89. \end{array}$$

Il est à remarquer que le pH décroît lorsque l'acidité croît, Quel est le pH d'une solution neutre ? Par définition, les concentrations en ions  $H^{\pm}$  (acide) et OH — (base) ont même valeur. On connaît, d'autre part, le produit des deux concentrations :  $10^{-14}$ . D'où concentration en ions  $H^{\pm}$  = concentration en ions OH — OH = OH

La gamme acide part de pH=7 (acidité nulle) ; la valeur du pH diminue à mesure que l'acidité croît (limite vers pH=0).

La gamme alcaline part de pH=7; le pH croît avec l'alcalinité (limite vers pH=14).

Détermination du pH par la méthode électrométrique.

On ne peut pas à proprement parler, mesurer le pH. Il faut connaître une grandeur fonction du pH qui permette de le calculer.

Parmi les phénomènes déterminés par la concentration en ions H+ d'une solution, il en est un qui se mesure avec précision. Il s'agit de la force électromotrice qui prend naissance lorsqu'on plonge dans la solution (acide ou alcaline) une électrode d'hydrogène, constituée par un support en platine recouvert de noir de platine, lui-même saturé d'hydrogène. La force électromotrice est due au travail chimique de dissolution des ions H+ de l'électrode dans la solution. La quantité d'ions H+ qui passent de l'électrode dans la solution est limitée par la concentration de la solution en ions H+. Si la concentration initiale est forte, autrement dit si le pH est bas (solution acide), le nombre d'ions H+ passant dans la solution sera faible. Par contre, dans une solution alcaline de pH élevé, le nombre d'ions déplacés sera plus important.

Ce transfert d'ions  $H^+$  chargés positivement a pour effet de rendre la solution plus positive que l'électrode. Nernst a trouvé que la différence de potentiel qui s'établit entre l'électrode d'hydrogène et la solution est proportionnelle au pH de cette dernière (autre avantage de la cotation en pH). La force électromotrice est, en outre, proportionnelle à la température (absolue). Aussi est-il nécessaire de noter la température et de la maintenir constante au cours des mesures.

La différence de potentiel électrode-solution ne peut être mesurée isolément; il faut nécessairement une deuxième électrode pour établir la liaison avec l'appareil de mesure. Par un « pont » électrolytique (solution de KCl), on réunit la solution à l'étude à une demi-pile ou « électrode de référence » de j.e.m. bien déterminée. En général, on utilise l'électrode au calomel (mercure, calomel, solution de KCl). La chaîne mercure (pôle positif)-calomel-KCl-solution de pH inconnuélectrode d'hydrogène (pôle négatif) constitue une « pile de concentration ».

On peut calculer le pH lorsqu'on connaît la force électromotrice de la pile de concentration. Les termes et facteurs constants sont donnés par des tables.

En général, la mesure s'effectue par la méthode d'opposition. Au moyen d'un potentiomètre, on oppose à la f. e. m. à mesurer une f. e. m. égale et de signe contraire. On constate l'égalité au moyen d'un galvanoscope très sensible. Il suffit, alors, de lire sur le potentiomètre la valeur de la f. e. m. que l'on a opposée à celle à mesurer. Elle est de l'ordre du volt ou d'une fraction de volt; on l'exprime le plus souvent en millivolts.

Le pH étant défini par rapport à l'électrode d'hydrogène, celle-ci constitue l'étalon primaire. Mais elle n'est pas utilisable dans tous les cas. Les solutions oxydantes ou réductrices, certains poisons tels que l'arsenic, les cyanures, l'hydrogène sulfuré troublent le fonctionnement de l'électrode d'hydrogène. On a créé des électrodes secondaires dont les indications ont été soigneusement comparées à celles de l'électrode d'hydrogène. Les plus utilisées sont l'électrode à quinhydrone et l'électrode d'antimoine. La première comprend un fil de platine brillant qui plonge dans la solution à laquelle on a ajouté un peu de quinhydrone. Le potentiel que prend le

fil de platine ne diffère que par un terme constant connu de celui de l'électrode d'hydrogène. L'électrode à quinhydrone n'est utilisable qu'en milieu acide ou faiblement alcalin (pH) inférieur à 8,5).

L'électrode d'antimoine est constituée simplement par un bâtonnet d'antimoine pur. Elle doit être étalonnée par rapport à l'électrode  $^1$  d'hydrogène. Son principal avantage est un domaine d'emploi étendu : de pH=1 pH=11,5, dans la plupart des solutions qui empoisonnent l'électrode d'hydrogène.

#### Méthode colorimétrique.

Par colorimétrie, on peut déterminer le pH d'une manière moins précise mais plus simple et plus rapide que par la méthode électrométrique.

On connaît un grand nombre d'indicateurs colorés; lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'indicateur à une solution, elle prend une teinte déterminée par son pH. Chaque indicateur est caractérisé par une zone de virage. Par exemple, le rouge de phénol vire de pH 6,8 à pH 8,4; dans un milieu de pH inférieur à 6,8, il fait apparaître une coloration jaune; si le pH croît de 6,8 à 8,4, la couleur vire graduellement du jaune à l'orangé et au rouge. Au delà de 8,4, la teinte rouge se maintient. La zone sensible, donc utile, du rouge de phénol est celle du virage. Toute la gamme du pH peut être explorée par des indicateurs appropriés: bleu de thymol, qui a deux zones, de 1,2 à 2,8 (virage du rouge au jaune) et de 8,0 à 9,6 (jaune-bleu), bleu de bromophénol, 3,0 à 4,6 (jaune-bleu), vert de bromocrésol, 3,8 à 5,4 (jaune-bleu), etc...

Les indicateurs cités appartiennent à la famille d'indicateurs de Clark et Lubs. On connaît aussi ceux de Michaelis qui, incolores au-dessous d'un certain pH, virent graduellement au jaune (ou au rouge pour la phénolphtaléine) dans une zone déterminée. Le tournesol, bien connu, est aussi un indicateur de pH; de 5 à 8, il vire du rouge au bleu. L'hélianthine vire de l'orangé au jaune entre 3,1 et 4,4; le rouge de méthyle, du rouge au jaune entre 4,2 et 6,3. Par mélange de plusieurs indicateurs bien choisis, on réalise des indicateurs universels utilisables sur la totalité de l'échelle de pH.

Pour faire une mesure colorimétrique de pH, on a recours à une gamme colorée type ; le plus souvent, la couleur caractéristique est donnée par un liquide coloré renfermé dans un tube à essai scellé. Les gammes courantes fournissent des repères de pH différant entre eux de 0.2 unité.

# Aperçu des applications.

#### Chimie générale et Chimie analytique.

Un nombre important de phénomènes chimiques et de propriétés des corps dépendent du pH: précipitations, hydrolyse, tension superficielle, états colloïdaux, cataphorèse, perméabilité des membranes, vitesse de filtration, etc... Par exemple, le pH optimum pour la précipitation de l'ion Fe+++ est égal à 2,0; pour celle de l'ion Ag, 9,3; de l'ion Al, 4,3.

En analyse chimique, le pH permet de déceler la présence d'impuretés acides ou basiques.

#### Biologie, médecine, bactériologie, pharmacie.

Dans toute étude de phénomènes biologiques, il est nécessaire de connaître le pH du milieu. Il influe sur la tension superficielle des cellules, sur la perméabilité de leurs parois. Toutes les fermentations dépendent du pH.

Les liquides du corps doivent normalement se maintenir dans des limites assez étroites de pH. C'est ainsi que le sang d'un homme en bonne santé présente un pH oscillant entre

<sup>1</sup> Dans le langage des chimistes, le mot «électrode » s'applique indifféremment à l'électrode proprement dite (électrode-pôle), à la demi-pile formée par l'électrode et la solution, ou encore au vase en verre qui la renferme.

7,28 et 7,42 (à  $37^{\rm o}$ ). (On a trouvé que la vie de l'homme n'est possible que lorsque le pH du sang se maintient entre 7,0 et 7,8.) Dans ces limites seulement, il peut varier en fonction de l'activité musculaire, de la nourriture, de l'irradiation (aux rayons ultra-violets ou aux rayons X) et par suite de maladie.

A chaque espèce de bactéries correspond, pour son développement, une valeur optima du pH du milieu. On peut isoler certaines bactéries par variation du pH.

Dans tous les problèmes de désinfection, le pH est un facteur important, car l'action des désinfectants en dépend.

De même, la stabilité des produits pharmaceutiques en cours de stérilisation dépend du pH; la valeur optima diffère d'un produit à l'autre.

Indiquons encore que les solutions à injecter doivent présenter un pH bien déterminé et qu'il en est de même des émulsions colloïdales pour qu'elles soient stables.

Le pH a, en tout ce qui touche à la médecine et à la biologie, une importance considérable dont nous n'avons fait que donner une vague idée.

#### Le pH des eaux.

On le détermine pour l'étude de la clarification, de la sédimentation, de la filtration, de la putréfaction, de la corrosion. Il influe notamment sur la rapidité de la sédimentation et de la filtration.

Tous les ingénieurs savent à quel point il importe de contrôler l'eau d'alimentation des chaudières pour éviter la corrosion. Dans ce problème complexe, le pH n'est pas le seul facteur qui intervienne, mais il est essentiel. On sait que toute solution qui n'est pas franchement alcaline attaque le fer.

L'eau potable, si elle est trop acide, corrode les canalisations (plomb, fer, ciment). On surveille le pH dans ce cas, comme aussi dans celui des eaux minérales.

Il n'est pas indifférent, pour la vie des plantes et des animaux, que le pH de l'eau d'un étang soit modifié.

### Agriculture, chimie et industries de l'alimentation.

L'étude du terrain, en vue de la culture, comporte toujours des déterminations de pH. On sait, par exemple, qu'à certaines espèces de légumes convient un équilibre acide-base bien défini.

Pour les produits alimentaires, la réaction acide représente l'état normal; le vinaigre a un pH compris entre 2,4 et 3,3; celui du jus de raisin oscille entre 3,0 et 3,3; le miel entre 3,9 et 5,1; le lait entre 6,3 et 6,5; la bière entre 3,4 et 4,9; le vin entre 2,8 et 3,8.

Lorsqu'on fait des conserves, on se préoccupe du pH parce qu'il influe sur la conservation des vitamines, celle du goût et de la couleur naturelle et sur la prise en gelée.

Toutes les industries qui s'occupent de fermentations ont un intérêt primordial à suivre le pH. C'est le cas dans les industries qui concernent le pain, le lait et ses dérivés, le sucre, l'alcool, le vin, la bière.

#### Industries diverses.

Nous ne pouvons pas songer à passer en revue toutes les industries où l'on fait couramment des mesures de pH. Nous énumérerons encore quelques exemples importants : le nicke-lage et la galvanoplastie ; l'industrie du papier et de la cellulose ; les industries textiles, la teinturerie et l'industrie des matières colorantes ; la tannerie ; la photographie ; et des industries variées comme celles des colles, gélatines, savons, graisses et huiles.

Il faudrait entrer dans le détail des applications pour bien mettre en évidence le rôle du pH. Notre exposé squelettique ne peut que donner une idée de la diversité des cas où il intervient.