

PREMIER MINISTRE

Collection

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**MESURE DU pH SOUS PRESSION
ET A TEMPERATURE ELEVEE**

par

Marcel LE PEINTRE, Claude MAHIEU
Centre National de la Recherche Scientifique

Robert FOURNIE
Commissariat à l'Energie Atomique

Rapport CEA N° 1951

**CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY**

CEA 1951 - LE PEINTRE M. , MAHIEU C. , FOURNIE R.

MESURE DU pH SOUS PRESSION ET A TEMPERATURE ELEVEE (1961).

Sommaire. - Dans une première partie, nous exposons la mise au point et le fonctionnement d'une électrode en verre sous pression à la température ordinaire.

L'équilibrage instantané de la pression à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane en verre de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur s'effectue par l'intermédiaire d'un siphon.

L'emploi d'une huile de silicone comme isolant électrique a permis le fonctionnement de l'électrode en verre à siphon sous haute pression (1000 kg/cm²).

Dans une deuxième partie, nous avons déterminé jusqu'à 250 °C les valeurs du pH des diverses solutions tampons avec une cellule de notre conception à deux électrodes d'hydrogène.

.../....

CEA 1951 - LE PEINTRE M. MAHIEU C. , FOURNIE R.

pH MEASUREMENT UNDER PRESSURE AND AT HIGH TEMPERATURES (1961).

Summary. - In the first part the development and operation of a glass electrode under pressure at room temperature is described.

The pressure equilibrium between the inside and outside of the glass membrane several centimetres thick is obtained instantaneously by means of a syphon.

The use of a silicone oil as electrical insulator makes possible the working of the glass electrode with the syphon at high pressures (100 kg/cm²).

In the second part, we determined the pH of various buffer solutions up to 250 °C using a cell of our design having two hydrogen electrodes.

The values thus obtained for the buffer solutions make it possible to verify and calibrate the pH electrodes independently of the oxydo-reduction potential of the medium.

.../...

Les valeurs des solutions tampons ainsi obtenues permettent de vérifier et d'étalonner les électrodes à pH indépendantes du potentiel d'oxydo-réduction du milieu.

Dans une troisième partie, nous relatons les résultats obtenus jusqu'à 200 °C avec les électrodes en verre mis au point en collaboration avec la Société Saint-Gobain.

In the third part we give the results obtained up to 200 °C with the glass electrodes developed in conjunction with the Société St Gobain.

- Rapport C.E.A. n° 1951 -

Service de Chimie

MESURE du pH SOUS PRESSION
ET A TEMPERATURE ELEVEE

par

Marcel LE PEINTRE, Claude MAHIEU
Centre National de la Recherche Scientifique

Robert FOURNIE
Commissariat à l'Energie Atomique

- 1961 -

MESURE DU pH SOUS PRESSION ET A TEMPÉRATURE ÉLEVÉE (1)

PAR M. MARCEL LE PEINTRE,
Chef du Laboratoire du Feu du C. N. R. S.

*En vue de mesurer le pH sous pression et à température élevée, une électrode en verre est décrite. Des résultats reproductibles ont été obtenus jusqu'à 150° C.
Les valeurs du pH des solutions-tampons utilisées pour l'étude de l'électrode en verre sont déterminées jusqu'à 250° C à l'aide d'une cellule spéciale à deux électrodes d'hydrogène.
Quelques applications industrielles sont examinées.*

INTRODUCTION.

A la fin du XIX^e siècle, après la découverte de l'existence des ions, on ne se rendait pas encore bien compte de l'importance spéciale de l'ion hydrogène; son influence sur les réactions biologiques minérales ou organiques était peu comprise.

SÖRENSEN [1], en 1909, eut le grand mérite d'observer qu'une méthode de mesure de l'acidité s'avérait entachée d'erreur si celle-ci provoquait pendant la mesure une variation de concentration de l'ion hydrogène.

Il distingua deux acidités :

1° L'acidité ionique représentée par la concentration en ion hydrogène.

2° L'acidité totale qui est la somme de l'hydrogène ionisé et de l'hydrogène resté englobé dans la molécule, c'est celle qui est mesurée par les dosages acidimétriques.

L'intérêt d'une mesure de la concentration de l'ion hydrogène obtenue sans perturbations du milieu est alors évident.

SÖRENSEN définit le pH par la relation

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

(C_{H^+} étant la concentration de l'ion hydrogène en moles par litre). Cette expression est plus commode que le calcul en normalité.

Pendant la période 1906 à 1920, on développa des méthodes précises pour la mesure du pH, on découvrit le coefficient d'activité et les méthodes thermodynamiques pratiques afférentes de G. N. LEWIS et l'on

La Société n'est pas solidaire des opinions émises par ses membres dans les discussions, ni responsable des Notes ou Mémoires publiés dans le Bulletin.

mit toute la question des équilibres ioniques sur une base relativement solide.

Entre 1920 et 1930, les méthodes de mesures du pH à l'aide de l'électrode d'hydrogène et au moyen d'indicateurs colorés se perfectionnèrent mais cette période fut surtout caractérisée par les publications de DEBYE et de son école sur l'influence des attractions électriques interioniques et sur les propriétés des ions en solution.

On s'aperçut également à cette époque des difficultés relatives à la définition thermodynamique du pH.

SÖRENSEN en effet obtenait son pH, comme on le fait aujourd'hui, à partir des mesures de f. é. m.; or, nous savons qu'il est impossible de passer du pH à la concentration en ions H^+ si l'on ne supprime pas les potentiels de jonction.

De plus les solutions ne sont pas parfaites, et il en résulte que, même si le pH pouvait être mesuré sans erreur, nous ne pourrions pas calculer la concentration en ions H^+ à partir d'une f. é. m.

MAC INNES définit le pH théorique appelé $\text{p}a\text{H}$ en écrivant

$$\text{p}a\text{H} = -\log a\text{H}^+ = -\log C_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}$$

$a\text{H}^+$ étant l'activité de l'ion H^+ et γ_{H^+} le coefficient d'activité de cet ion.

Les discussions sur ce sujet ne sont pas encore épuisées à ce jour, nous y reviendrons plus loin.

L'électrode en verre, découverte par CREMER [2] en 1906, fut minutieusement étudiée en 1909 par

(1) Séance du 17 février 1960 de la 3^e Section de la Société française des Électriciens.

HABER et KLEMENSIEWICZ [3]; ces derniers montrèrent que cette électrode se comportait pratiquement comme une électrode d'hydrogène; ce fait resta presque ignoré jusqu'en 1930.

Pourtant l'intérêt de cette électrode était apparu dans une importante communication de HUGUES [4] en 1922, qui montra que les potentiels de l'électrode en verre sont indépendants des potentiels d'oxydo-réduction du système considéré.

Par ce fait, l'électrode en verre permettait de mesurer le pH dans la plupart des solutions inaccessibles à l'électrode d'hydrogène.

En 1928, MORTON [5], ELDER [6] et PARTRIDGE [7] imaginèrent des potentiomètres à lampe triode qui remplacèrent les électromètres à quadrants peu appréciés pratiquement comme indicateur de zéro.

Aux États-Unis à partir de 1930 on assista, grâce à ces travaux, à la production d'appareils commerciaux qui rendirent rapide l'extension de l'emploi de l'électrode en verre.

En France, vers 1935, on commença à utiliser quelques appareils, réalisés par des artisans, qui fonctionnèrent d'ailleurs souvent avec difficulté. Maintenant les pH mètre à électrodes en verre sont fabriqués à la chaîne.

La facilité de mesure du pH avec l'électrode en verre, grâce à l'électronique moderne, a considérablement contribué au développement de la notion de pH.

Cependant, il ne faut pas oublier que la facilité de la méthode peut conduire l'opérateur non averti à un faux sentiment de sécurité expérimentale. Il ne faut pas se fier sans esprit critique aux pH lus sur des appareils de mesure si pratiques.

En 1955, quand nous avons entrepris l'examen de certains problèmes de corrosion par l'étude du pH sous pression, nous avons été surpris du petit nombre de travaux effectués sur ce sujet.

Les premières mesures de pH sous pression à la température ordinaire paraissent avoir été réalisées en 1924 par HAINSWORTH, ROWLEY et Mac INNES [8] qui ont étudié au-dessus de 700 kg/cm^2 de pression et à 25°C la cellule électrode hydrogène-électrode à calomel pour montrer que la loi de NERNST était suivie jusqu'à 630 kg/cm^2 par l'électrode d'hydrogène.

STÈNE [9] a décrit une électrode d'hydrogène fonctionnant jusqu'à 150°C .

Les mesures de caractère industriel ont été réalisées par colorimétrie en 1930 par MULLER et LUBER [10] en Allemagne et MOORE et BUCHANAN [11] aux États-Unis, il s'agissait dans ces deux cas de mesurer le pH du CO_2 sous pression.

Au début de nos essais (1955) aucune mesure de pH à notre connaissance, n'avait été tentée sous pression avec l'électrode en verre.

I. — MISE AU POINT D'UNE ÉLECTRODE EN VERRE PERMETTANT LA MESURE DU pH SOUS PRESSION A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.

L'électrode en verre classique est constituée par un tube en verre à l'extrémité duquel est soufflée une boule de faible épaisseur ($1/10^{\text{e}}$ de millimètre et même moins). La boule et le tube sont remplis d'un électrolyte dans lequel plonge une électrode réversible Ag-Ag Cl ou Hg-calomel.

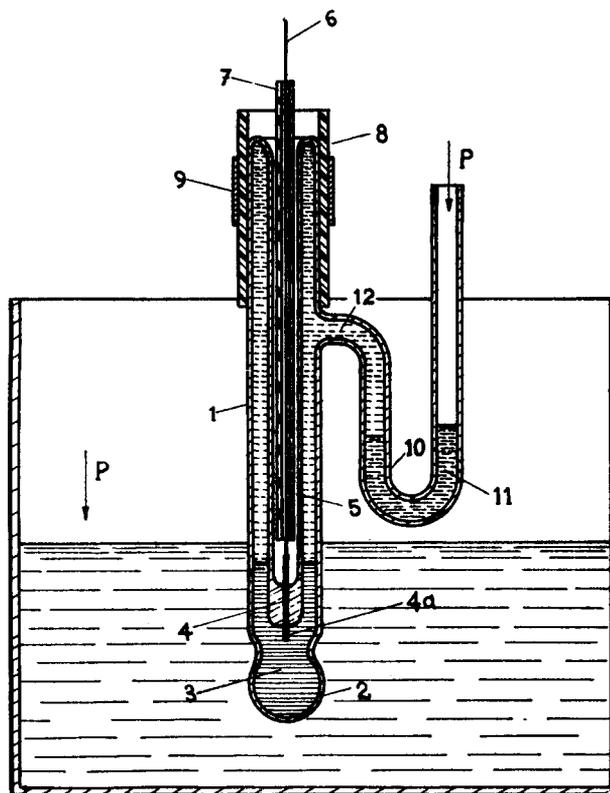


Fig. 1.

L'électrode interne est reliée par un câble blindé, au potentiomètre à lampe de grande impédance d'entrée. La résistance de la membrane de verre est de l'ordre de 100 à 200 $\text{M}\Omega$ à 20°C .

Cette électrode construite pour être employée à la pression atmosphérique est inutilisable sous pression à cause de la faible épaisseur de la membrane du verre fonctionnant comme électrode d'hydrogène.

Une augmentation de l'épaisseur du verre aboutit à une résistance électrique telle que les mesures deviennent impossibles.

L'électrode que nous avons réalisée en 1957 permettant les mesures de pH sous pression est représentée schématiquement par le croquis (fig. 1). Elle comprend un tube de verre (1) prolongé à son extré-

mité inférieure par une boule de verre (2) à paroi mince en verre spécial.

L'électrode en verre renferme à l'intérieur une solution aqueuse d'électrolyte (3) constitué par un mélange HCl-KCl. Dans cette solution (3), plonge une électrode interne constituée par un fil de platine (4) soudé à un tube de verre (5); le platine (4 a) plongeant dans la solution (3) est recouvert d'argent par électrolyse; ce dépôt d'argent est lui-même chloruré par attaque électrolytique.

L'électrode interne est reliée par un fil extérieur (6) à une borne intérieure de l'autoclave; une gaine (7) en téflon est montée coaxialement au fil (6), La partie supérieure du tube externe (1) est entourée par une gaine isolante (8) permettant la fixation de l'électrode sur un support interne situé dans l'autoclave, lequel est relié à la terre.

Au tube extérieur (1) de l'électrode en verre est raccordé un siphon (10) dont l'autre extrémité est ouverte à la pression extérieure. Dans la partie en U de ce siphon (10) est disposé un index de mercure (11) évitant la dissolution des gaz.

La liaison hydraulique entre l'index de mercure (12) et la solution aqueuse d'électrolyte (3) est assurée par une huile de silicone (12) qui remplit toute l'enceinte délimitée par le tube extérieur (1) et le tube intérieur (5).

Cette électrode peut être utilisée sous pression, car la boule de verre mince (2) est soumise sur ses deux faces à des pressions égales et opposées.

Nous avons vérifié les propriétés mécaniques de cette électrode jusqu'à $1\ 000\text{ kg/cm}^2$ en faisant varier brusquement la pression de 250 kg/cm^2 . Après retour à la pression ordinaire, on a vérifié par mesure de la résistance électrique de la boule de verre qu'il n'y avait pas de fêlure; l'électrode mise dans un tampon de pH connu a repris sa valeur initiale.

L'intérieur de l'électrode communiquant par le siphon avec l'atmosphère extérieure de l'autoclave (liquide ou vapeur), on conçoit aisément l'importance de l'isolement électrique nécessaire entre le liquide (3) et l'extérieur.

L'huile isolante doit avoir une résistivité électrique au minimum $1\ 000$ fois supérieure à la résistivité de la membrane de verre.

Ce problème d'isolement a donné lieu à des difficultés; la résistance des huiles ordinaires à base de carbures d'hydrogène (huile de vaseline) au contact de la solution acide diminuait rapidement.

Avec l'huile de silicone, nous avons obtenu des électrodes dont la résistance électrique est de $5 \cdot 10^6\text{ M}\Omega$; après deux ans, elle avait même légèrement augmenté.

Des mesures effectuées sous pression d'azote de 100 kg/cm^2 sur des solutions-tampons ont montré la grande stabilité du système dans le temps et une reproductibilité à température constante avec une précision égale à celle des mesures (1 à 2 mV).

L'électrode de référence est une électrode Ag-AgCl plongeant dans une solution de KCl N/10, qui communique avec la solution à étudier grâce à un rivet (Brevet Leeds).

Une électrode de référence à siphon avec huile de silicone et mercure peut être également utilisée et être totalement immergée comme l'électrode en verre; dans ce cas également on ne constate aucune fuite électrique nuisible.

Cette électrode a été brevetée en août 1957 — et un Mémoire la décrivant a été publié à Genève en septembre 1958 — à la deuxième conférence internationale des Nations-Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques.

Quelques semaines après le dépôt du Brevet, nous avons eu connaissance d'un rapport [12] déclassé par la commission américaine de l'énergie atomique relatif à une électrode en verre pour mesure du pH sous pression.

Cette électrode est constituée par un tube en U dans lequel circule la solution dont on veut mesurer le pH; la paroi amincie de ce tube est recouverte de plomb, la liaison électrique se fait à partir de ce métal, le tube en U étant complètement immergé dans l'huile de silicone qui est elle-même contenue dans un autoclave; une liaison hydraulique extérieure est assurée entre l'huile de silicone et la solution aqueuse par un système assez volumineux.

En février 1959, DISTÈCHE du Laboratoire de Biologie de Liège a publié un Mémoire [13] décrivant une électrode voisine de la nôtre spécialement étudiée pour le bathyscaphé français.

A température fixe, la thermodynamique nous apprend que la pression affecte les coefficients d'activité.

D'autre part, le potentiel asymétrique de l'électrode en verre varie avec la pression et il faut en tenir compte lors des mesures au-dessus de 500 kg/cm^2 comme l'a montré DISTÈCHE.

II. MESURE DU pH AUX TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 100° C AVEC L'ÉLECTRODE D'HYDROGÈNE. pH DES SOLUTIONS TAMPONS.

Pour étudier le fonctionnement et la reproductibilité d'un système de mesure ne donnant pas directement la valeur absolue de la concentration des ions hydrogène d'une solution, il nous faut déterminer le pH de solutions étalons tampons qui serviront à l'étalonnage du système de mesure projeté.

L'électrode d'hydrogène a été utilisée à ces fins pour les températures atteignant 95° C (BATES), mais, au-dessus, à part le travail de STÈNE donnant des valeurs jusqu'à 150° C , il n'existe rien dans la littérature.

L'utilisation de l'électrode d'hydrogène pour les mesures pratiques est exclue pour les principales raisons suivantes :

1° Elle ne peut fonctionner en continu (l'équilibre n'étant pas instantané).

2° Elle ne peut être employée en présence de n'importe quel gaz.

3° Elle ne peut être employée en présence de substances oxydantes ou réductrices.

4° Le noir de platine se détériore très facilement.

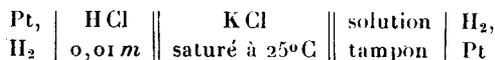
Par contre, nous l'avons utilisée pour déterminer le pH des solutions tampons de 100 à 250° C.

Quelques recherches ont été effectuées jusqu'à 250 et même 275° C pour déterminer la valeur du potentiel de l'électrode d'argent — chlorure d'argent en présence d'HCl à l'aide de l'électrode d'hydrogène.

Les travaux de RATHINDRA, ROY-CHOUDHURY et BONNILLA [14] présentent des divergences avec les calculs de LIETZKE [15] les derniers essais de GREELEY [16] s'accordent avec la théorie de DEBYE.

Ces travaux nous donnent les coefficients d'activité moyens des ions H⁺ et Cl⁻ et permettent de calculer le pH de la solution de référence.

Pour déterminer le pH des solutions tampons, nous avons établi la chaîne :



HCl 0,01 *m* étant pris comme solution de référence.

Cette cellule a la propriété d'être indépendante de la pression d'hydrogène et supprime de ce fait la mesure de celle-ci; ce dernier point a d'ailleurs été vérifié jusqu'à 150 kg/cm² à la température ordinaire et également à haute température (250° C).

Nous avons calculé le pH de la solution de référence par la relation

$$\text{pH} = -\log m_{\text{H}^+} \gamma_{\pm} \text{HCl}$$

m H⁺ étant la molalité des ions et γ_{\pm} HCl le coefficient d'activité ionique moyen.

a. Calcul du coefficient d'activité.

Le coefficient d'activité ionique moyen γ_{\pm} d'une solution d'acide chlorhydrique, jusqu'à des concentrations de 0,1 *m* peut être calculé à l'aide de l'équation de DEBYE-HÜCKEL sous la forme donnée par HARNED et COOK [17]

$$(i) \quad -\log \gamma_{\pm} = \frac{(1,814 \cdot 10^6) Z_i m^{\frac{1}{2}}}{(DT)^{\frac{3}{2}} \left[1 + 50,30 (DT)^{-\frac{1}{2}} \tilde{a} m^{\frac{1}{2}} \right]}$$

avec :

Z_i , valence de l'ion considéré;

\tilde{a} , distance moyenne d'approche des ions en unités Angström;

D , constante diélectrique de l'eau;

T , température en degrés Kelvin;

m , concentration en moles par 1 000 g de solvant, l'hypothèse étant faite que les coefficients d'activités des ions H⁺ et Cl⁻ sont égaux (hypothèse de Guggenheim).

Les valeurs numériques des constantes de l'équation (1) sont :

$Z_i = 1$ dans le cas de HCl;

\tilde{a} , la valeur de \tilde{a} a été choisie égale à 5 Å, à toute température, ce qui est certainement inexact, mais LIETZKE a montré qu'une variation double de la dimension de \tilde{a} n'affecte la valeur de γ_{\pm} que de moins de 1 p. 100.

La constante diélectrique de l'eau est un des plus importants paramètres dans toutes les théories modernes des solutions aqueuses.

Si cette constante est bien connue entre 0 et 100° C [18], [19], [20], au-dessus de 100° C, seuls WYMAN et INGALS [21] et AKERLOF et OSHRY [22] ont étudié ce problème.

Nous avons retenu les résultats de ce dernier, entre 273 et 640° K; D suit l'équation

$$D = \frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + ET^3$$

$$A = 5321$$

$$B = 233,76$$

$$C = -0,9297^{-1}$$

$$D = 0,01417^{-2}$$

$$E = 0,0000008292^{-3}$$

Cette équation a été résolue de 10 en 10° de 100 à 370° C, les valeurs du pH des solutions HCl 0,01 *m* et HCl 0,1 *m* sont résumées dans le tableau A.

b. Calcul du pH d'une solution tampon.

D'après la chaîne décrite précédemment, le pH_T de la solution tampon est donné par la formule

$$(2) \quad \text{pH}_T = \frac{(E + E_j)F}{2,306RT} + \text{pH HCl } 0,1 \text{ } m$$

où :

E , force électromotrice de la cellule;

E_j , potentiel de jonction;

F , constante de Faraday;

R , constante des gaz parfaits;

T , température absolue.

pH HCl 0,1 *m* = pH de la solution de référence HCl 0,1 *m*.

T A B L E A U A

Tableau récapitulatif du pH des solutions de références et des solutions tampons
jusque 250° C

SOLUTIONS DE REFERENCES et SOLUTIONS TAMPONS	20°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°
HCl 0,1 m	1,08	1,12	1,13	1,14	1,15	1,17	1,19	1,21
HCl 0,01 m	2*,04	2*,05	2*,05	2*,06	2*,06	2*,07	2*,08	2*,09
HCl + KCl	2,20	2,21	2,23	2,25	2,26	2,28	2,30	2,32
Bitartrate de K saturé à 25°	3,55	3,68	3,80	3,95	-	-	-	-
Acide acétique 0,01 m Acétate de Na 0,01 m	4,72	4,82	4,93	5,03	5,15	5,35	5,56	5,80
Phosphates KH m/15 - 975 cc Na ² H m/15 25 cc	5,30	5,45	5,54	5,65	5,8	6,05	6,18	6,30
Phosphates KH 0,025 m Na ² 0,025 m	6,86	6,88	6,92	7,04	7,15	7,30	7,45	7,60
Borate de soude 0,01 m	9,22	8,22	8,75	8,65	8,60	8,56	8,57	8,50

La relation (2), nous permet de calculer pH_T à la condition de connaître E_j .

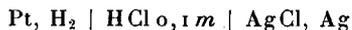
L'adjonction d'une solution de KCl saturée permet de diminuer considérablement E_j , qui, à la température ordinaire, varie de 0 à 4 mV; mais nous ne connaissons pas sa variation avec la température.

Il nous a été possible de montrer que l'utilisation d'une solution de KCl saturée comme liquide de jonction permettait de réduire EJ ainsi que sa variation avec la température.

En effet, les valeurs du pH d'une solution HCl déterminées par la pile



entre 100 et 250° C ne diffèrent jamais plus de 0,05 unité pH des valeurs obtenues par GREELEY [16] à l'aide de la pile sans potentiel de jonction



Ceci montre que le potentiel de jonction, avec une solution de KCl saturée, n'augmente pas avec la température d'une façon notable.

Il y a quand même là une source d'erreur, c'est pourquoi certains électrochimistes américains considèrent qu'il n'y a pas de relation simple entre la concentration en ion hydrogène ou l'activité et le pH lui-même. M. VALENSI [23] a fait ici même, il y a deux ans, un important exposé sur les nouveaux fondements électrochimiques de la notion de pH et a établi une définition qui supprime une grande partie de ces critiques.

Les résultats intéressants publiés par cet auteur et M. MARONNY montrent que dans le domaine où les nouveaux pH ainsi définis peuvent être mesurés, les différences entre ceux-ci et les pH standards sont faibles. Il est évident que ces considérations présentent un grand intérêt théorique, mais ne sont pas exploitables à haute température (instabilité de l'amalgame de K).

c. Appareillage.

Il consiste essentiellement en un autoclave pouvant atteindre 400° C et une pression de 300 kg/cm²; il a été conçu et réalisé par les laboratoires J. Basset. Ses dimensions sont :

- Ø : 90 mm;
- hauteur : 380 mm,

l'étanchéité se faisant par des joints en Klingerite — le chauffage étant assuré par un four électrique à enroulement de 5 kW — la température est réglée; les températures des parois et à l'intérieur de l'autoclave sont mesurées par des thermocouples Fer-Constantan au moyen d'un enregistreur de température.

La f. é. m. de la pile est elle aussi enregistrée sur un pH mètre-millivolt-mètre.

Une des principales difficultés de mise au point fut la réalisation de passage de courant présentant, à haute température, un isolement électrique élevé.

Nous avons obtenu de très bons résultats en isolant les électrodes avec des bagues de téflon faisant en

même temps joints d'étanchéité; malheureusement au-dessus d'une pression de 50 kg/cm^2 et à 200°C , le fluage du téflon nous occasionnait des fuites d'hydrogène. Nous pensons avoir résolu le problème de l'isolement et de l'étanchéité à haute température en soudant sur une tige de tungstène de diamètre $10/10^\circ$ du verre B.40 et en moulant le verre à chaud suivant la forme de l'électrode.

Ces électrodes recuites une heure à 400°C supportent, sans fêlures, plusieurs manipulations; leurs isollements par rapport à la masse est de : 150 à $300 \text{ M}\Omega$ en atmosphère sèche à 250°C et 1 à $1,5 \text{ M}\Omega$ en atmosphère humide à 250°C .

La température à l'intérieur de l'autoclave est

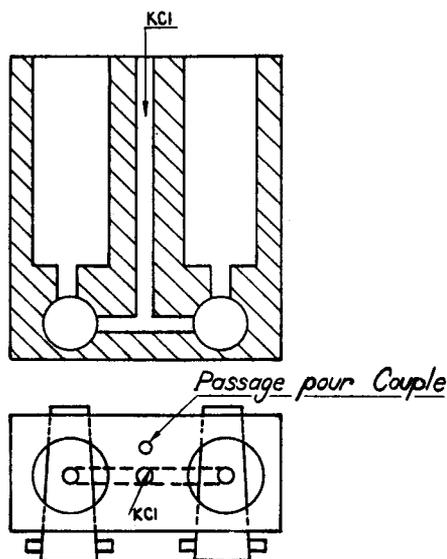


Fig. 2.

mesurée par un thermo-couple Fer-Constantan grâce à des électrodes en fer et en Constantan isolées.

Les cellules de mesures ont la forme d'un U (fig. 2).

Les solutions sont réunies par un pont de KCl saturé diminuant le potentiel de jonction liquide.

Nous avons utilisé des cellules en pyrex et en quartz pour l'étude de pH des solutions acides, mais une corrosion importante, même pour des solutions phosphates de $\text{pH} = 6,86$ nous a amenés à concevoir une cellule de mesure entièrement en téflon.

Nous avons remarqué qu'en travaillant jusqu'à 250°C à des pressions de l'ordre de 120 à 170 kg/cm^2 et en utilisant des bouchons avec une petite entrée en chicane pour laisser passer l'hydrogène, l'évaporation de l'eau des solutions pendant l'expérience était très faible; d'ailleurs nous avons toujours mesuré le pH des solutions au retour à la température ordinaire.

La différence de pH, toujours inférieure à $0,05$,

est due certainement à une légère diffusion à travers les robinets.

Après 3 h de chauffage à 200°C , on a trouvé 100 mg/l de KCl dans la solution tampon.

D'autre part, l'hydrogène utilisé est de l'hydrogène électrolytique du commerce. Cependant nous n'avons jamais remarqué d'empoisonnement de nos électrodes et les valeurs mesurées au départ à 20°C ont toujours été correctes; nous sommes également revenus à l'état initial aux erreurs de diffusion près.

d. Discussion des résultats.

Nous avons vu que E_j , potentiel de jonction liquide, ne dépassait pas, dans les cas extrêmes, 4 mV à 20°C ; il nous faut admettre, d'après nos essais sur HCl, qu'il ne variait pratiquement pas avec la température; nous considérerons donc que E_j est au plus égal à 4 mV .

La température est connue jusqu'à 250°C à $\pm 2,5^\circ \text{C}$, ce qui correspond à une erreur sur $\frac{RT}{F}$ de $\pm 1 \text{ mV}$.

Le coefficient d'activité dépend de la pression et la variation peut être considérée comme négligeable aux pressions où nous avons travaillé (150 kg/cm^2).

En additionnant ces différentes erreurs nous trouvons à 200°C une erreur de $-0,02$ à $-0,05$ unité pH.

D'autre part, nous ne pouvons pas négliger les différences que nous trouvons dans la mesure du pH des solutions avant chauffage et après retour à l'état initial, différence qui est au plus égale à $\pm 0,05$ unité pH; en définitive, nous avons une erreur maximale de $\pm 0,10$ unité pH.

Le tableau A donne les valeurs des pH des principales solutions tampons de 100 à 250°C .

Ces valeurs permettent l'étalonnage et la vérification du fonctionnement des électrodes servant à la mesure du pH.

III. ÉTUDE AUX TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 100°C , DE L'ÉLECTRODE EN VERRE.

Lorsqu'on chauffe une électrode en verre classique munie d'un siphon entre 100 et 150°C pendant, environ 2 h, il est impossible d'avoir une mesure stable. Après refroidissement, on s'aperçoit que la membrane en verre n'a pas subi de dommage apparent mais que le pH de la solution intérieure a varié de plusieurs unités pH.

La cause de cette variation est la corrosion du verre support qui est en cristal. L'essentiel de ce travail a porté sur la possibilité de supprimer la solution aqueuse interne. A cette fin les revêtements métalliques semblaient intéressants.

a. Mercure.

La réalisation d'une telle électrode est simple. Une électrode Meci (point noir) (fig. 3) dont le bulbe contient du mercure est rempli d'huile de silicone, un fil de platine isolé par du téflon et blindé plonge dans le mercure et assure le passage du courant électrique.

THOMPSON, qui avait essayé le mercure se plaignait de l'infidélité des réponses.

A froid, nous avons obtenu des résultats satisfaisants. Par contre, après plusieurs chauffages à 60° C on constate que le potentiel pris par l'électrode à 20° C dans un tampon déterminé, et par rapport à une électrode de référence Ag-Ag Cl, varie de manière fluctuante autour de + 350 mV environ.

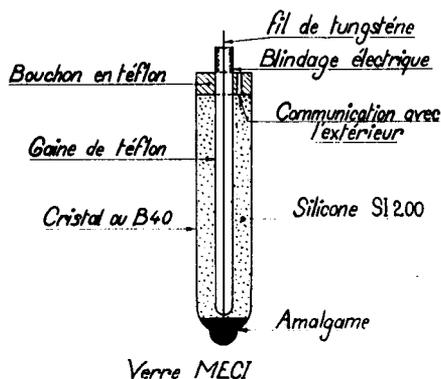


Fig. 3.

b. Amalgame de plomb.

L'amalgame est préparé de façon classique par dissolution dans le mercure de 3 p. 100 en poids de plomb, lavage sulfurique et rinçage. Après quelques chauffages au-dessous de 100° C le potentiel de l'électrode pris par rapport à une électrode Ag-Ag Cl dans un tampon de pH 4, se stabilise de manière satisfaisante pendant plusieurs semaines.

Nous avons vérifié que l'électrode ainsi préparée obéit bien à la loi de Nernst à 25 et 60° C.

Ensuite, nous avons essayé d'utiliser cette électrode à 150° C. La figure 4 montre la stabilisation à cette température du potentiel de l'électrode dans deux tampons de pH respectifs 7,04 et 8,65 (les potentiels de stabilisations n'étant pas les mêmes, nous avons des coordonnées différentes pour chaque courbe, mais l'échelle est la même).

Après trois chauffages successifs, on n'a pas observé de déplacement des paliers, à 5 mV près. Notons cependant qu'après 1 ou 2 h de stabilisation le potentiel évolue légèrement à cette température par suite d'une légère corrosion du verre de la boule; après des chauffages plus longs et répétés, il est

nécessaire de régénérer la couche superficielle de la boule en verre en traitant par de l'acide fluorhydrique dilué.

La loi de Nernst est vérifiée à cette température pour des valeurs du pH comprises entre 4 et 9,2. Certaines de ces électrodes ont été portées à 150° C pendant 40 h, ce qui représente une douzaine de cycles successifs. A la suite de ces résultats le C. E. A. a déposé un brevet (R. Fournie-Taillant, n° PV 797.086).

Avec des verres plus résistants, obtenus grâce à l'aide de la Société de Saint-Gobain, le potentiel de stabilisation à 150° C évolue beaucoup moins rapidement.

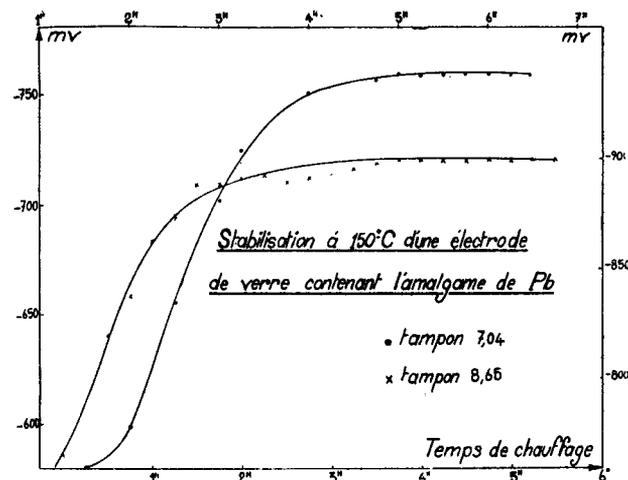


Fig. 4.

Avec ces verres, des résultats encourageants sont déjà obtenus à 200° C.

INGRUBER [24] a essayé une électrode Beckman en verre à 200° C sous 14 kg/cm², mais sa vie est très brève.

IV. APPLICATIONS INDUSTRIELLES.

La mesure du pH à haute pression et haute température intéresse certaines industries par exemple :

1° L'Énergie atomique. Les rapports déclassés ou les mémoires américains cités dans cet exposé sont tous relatifs à des recherches effectuées pour le compte de la Commission de Énergie atomique. Ce problème intéresse en particulier les spécialistes de la corrosion par l'eau à haute température.

2° L'industrie du papier pour la mesure du pH des solutions de SO₂ sous pression vers 130° C.

3° L'industrie pharmaceutique pour la stérilisation de ses milieux de culture (pénicilline) vers 125° C.

4° L'industrie pétrolière pour la pétrochimie, les études de corrosion et l'épuration des gaz. A l'usine

de Lacq actuellement, des essais avec l'électrode à siphon sont en cours pour déterminer le pH à 40° C sous 80 kg/cm² de pression de l'eau, lors de la séparation de l'H₂S et du CO₂ des carbures d'hydrogène.

La S. N. P. A. désire également connaître le pH des nappes d'eaux souterraines situées à 3 900 m au Sahara, à la température de 120° C sous 400 kg/cm² de pression.

5° Les responsables du bathyscaphe français veulent mesurer le pH aux grandes profondeurs pour étudier les problèmes biologiques et hydrogéologiques.

V. CONCLUSION.

Jusqu'à 150° C et sous des pressions atteignant 1 000 kg/cm², la mesure du pH des solutions aqueuses est possible avec l'électrode en verre.

Cependant, la mesure industrielle du pH en continu à haute température et sous pression demandera encore quelques délais.

REMERCIEMENTS.

J'exprime ici ma reconnaissance et mes remerciements à :

M. SALESSE, Chef du Département de Métallurgie du C. E. N. de Saclay qui a mis à notre disposition d'importants moyens de travail.

M. HURÉ, Chef de Service pour ses judicieux conseils.

M^{me} SAINT-JAMES et M. FOURNIE, Chefs de laboratoires qui ont résolu l'important problème de jonction par amalgame.

M. MAHIEU, Ingénieur de mon laboratoire pour ses heureuses initiatives qui ont permis l'utilisation pratique de l'électrode d'hydrogène à haute température.

La Société Meci, en la personne de M. PARAGON qui a mis son verrier à notre disposition.

La Société de Saint-Gobain, qui a permis à ses spécialistes MM. BLANCHARD, LE CLERC et PONS d'étudier et de fabriquer pour nous des verres spéciaux.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] S. P. L. SORENSEN, *Biochem. Z.*, t. 21, 1909, p. 131-201.
 [2] M. CREMER, *Z. Biol.*, t. 47, 1906, p. 562.
 [3] F. HABER et Z. KLEMENSIEWICZ, *Z. Physik. Chem.*, t. 67, 1909, p. 385.
 [4] W. S. HUGHES, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 44, 1922, p. 2860.
 [5] C. MORTON, *Trans. Faraday Soc.*, t. 24, 1928, p. 14.
 [6] L. W. ELDER, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, t. 14, 1928, p. 936.
 [7] H. M. PARTRIDGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 51, 1929, p. 1.
 [8] W. R. HAINSWORTH, H. J. ROWLEY et MAC INNES, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 46, 1924, p. 1437.
 [9] S. STÈNE, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas*, t. 49, 1930, p. 1133-1145.
 [10] MULLER et LUBER, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 190, 1930, p. 427.
 [11] R. L. MOORE, BUCHANAN, IOWA et coll., *J. Sc.*, t. 4, 1930, p. 431-439.
 [12] W. H. MARBURGER, K. ANDERSON et G. L. WIGLE, A. N. L. 5298 Technical information Service, Oak Ridge (Tennessee).
 [13] A. DISTECHE, *Rev. Scient. Instr.*, vol. 30, n° 6, 1959, p. 474.
 [14] R. N. ROY, CHOUDHURY et C. F. BONILLA, *Thèse*, Columbia University, mai 1952.
 [15] M. H. LIETZKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 77, n° 6, 1955, p. 1344.
 [16] R. S. GREELEY, *Thèse*, Oak Ridge, National Laboratory, mai 1959.
 [17] H. S. HARNED et M. A. COOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 59, 1937, p. 2304.
 [18] C. G. MALMBERG et A. A. MARYOTT, *J. Res. Nat. Bur. Stds*, t. 56, p. 1-56.
 [19] G. AKERLOF, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 54, 1932, p. 4125.
 [20] J. WYMAN, *Phys. Rev.*, t. 35, 1930, p. 623.
 [21] J. WYMAN et E. N. INGALLS, *J. Amer. Soc.*, t. 60, 1938, p. 1182.
 [22] G. C. ÅKERLÖF et H. J. OSHRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 72, 1950, p. 2844.
 [23] G. VALENSI, *Corrosion. Anti-Corrosion*, mai 1959.
 [24] Ö. INGRUBER, *The Industrial Chemist*, 1956, p. 513-519.

(Manuscrit reçu le 17 mai 1960.)