

tout le monde souffre plus ou moins d'embarras gastriques, il importe de varier les menus ; il convient d'apprécier de mieux en mieux les plats légers, d'une digestion facile, et c'est là ce que lui procure par excellence l'usage du Poisson de rivières et d'étangs.

Toutes ces raisons invoquées pour un plus judicieux emploi culinaire de notre gent aquatique, ne manquant assurément pas d'à propos et gagnent peu à peu toutes nos populations à la ville comme à la campagne. Et s'il est vrai que seuls certains hôteliers et restaurateurs y restent réfractaires et s'obstinent à ne pas faire figurer de Poissons sur leurs menus quotidiens, de plus en plus nombreuses sont les petites guinguettes qui en font une spécialité des plus achalandées.

Et notre conclusion sera le mot d'ordre suivant :

Economie et retour à la santé par le Poisson frais.

CONCEPTIONS MODERNES DE L'ACIDITÉ LE PH - SA MESURE - APPLICATIONS.

Par M. OUDIN

Inspecteur principal des Eaux et Forêts, Chef de la 1^{re} Section
de la Station de Recherches et d'Expériences de l'Ecole Nationale des Eaux et Forêts (1).

GÉNÉRALITÉS — NOTIONS DE PH

Autrefois, il y a quelque trente ou quarante ans, les manuels d'enseignement caractérisaient la fonction acide par les propriétés suivantes : les acides renferment dans leurs molécules un ou plusieurs atomes d'hydrogène, remplaçable par un métal ; les acides s'unissent aux bases pour donner des sels, aux alcools pour donner des éthersels ; ils font virer au rouge la teinture de tournesol, etc... Exemple : dans l'acide chlorhydrique (H Cl), l'hydrogène peut être remplacé par le sodium (Na) pour donner le chlorure de sodium (NaCl), qu'on obtient facilement par action de l'acide sur la soude.

Aujourd'hui comme hier, ces propriétés restent les caractères essentiels des acides, mais les théories modernes ont ajouté une notion nouvelle considérée actuellement comme fondamentale : les acides en solution dans l'eau donnent naissance à des ions H, tandis que les bases en solution dans l'eau donnent naissance à des ions OH.

(1) La première partie de cet article est, à peine retouché, le texte d'une conférence donnée à la Société des amis et anciens élèves de l'Ecole nationale des Eaux et Forêts et publiée en 1930 par le Bulletin de cette Société (n° 30) ; la reproduction en ayant été aimablement autorisée par le Président : M. le Conservateur des Eaux et Forêts MADELIN.

La seconde partie est originale, ayant été rédigée spécialement pour le *Bulletin français de pisciculture* dont les lecteurs sauront grand gré à M. OUDIN d'avoir pris la peine d'exploiter et résumer, à leur intention, les travaux ayant trait aux applications piscicoles des connaissances acquises en matière d'acidité (N. d. l. R.).

Comment concevoir cette dissociation ionique? Comment la mesurer? Quelle relation a-t-on constatée entre la dissociation ionique et certains phénomènes biologiques? Voilà le sujet quelque peu austère que j'ai mission d'esquisser devant vous.

Faute de temps, il me sera impossible d'entrer dans quelques détails. Je me bornerai donc, au cours de cet exposé forcément très schématique, à montrer l'enchaînement des idées, à indiquer les méthodes générales les plus habituellement suivies, et à dire quelques mots des résultats qu'on peut en attendre.

Notion d'ion. — Dissociation ionique des solutions. — La théorie des ions n'est pas à proprement parler une nouveauté. Le mot « ion » date de FARADAY (1794-1867), il est vieux de près d'un siècle; quant à la théorie classique de l'ionisation, elle a été présentée pour la première fois en 1887 par un savant suédois : ARRHÉNIUS. On peut la résumer ainsi :

L'eau pure et un certain nombre d'autres liquides tels que l'acide sulfureux liquide, l'ammoniac liquide, etc... ne conduisent pas le courant électrique, mais l'expérience montre qu'ils deviennent conducteurs si on y dissout certains corps : acides, bases, sels, qu'on appelle des électrolytes.

Pour expliquer cette conductibilité, ARRHÉNIUS (1) admet que par le seul fait de leur dissolution dans l'eau ou dans les autres liquides ayant comme l'eau le pouvoir ionisant, tels que l'acide sulfureux liquide, l'ammoniac liquide, l'acide cyanhydrique, etc..., les électrolytes se scindent partiellement en 2 ions. Ces ions, résultat de la dissociation des molécules en deux parties sont des corps simples ou complexes chargés l'un d'électricité positive, l'autre d'électricité négative, les deux charges étant égales en valeur absolue, puisque la solution est électriquement neutre. Exemple : le chlorure de sodium, NaCl , se dissocie en ion Na positif monovalent que l'on écrit Na^+ ou encore Na^+ , et en ion chlore négatif monovalent que l'on écrit Cl^- ou Cl^- . Le sulfate de soude SO_4Na_2 se dissocie en 2 ions Na^+ positifs monovalents et 1 ion SO_4^{2-} négatif divalent. L'acide chlorhydrique HCl se dissocie en 1 ion H^+ et 1 ion Cl^- .

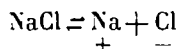
Supposons que nous plongeons dans la solution 2 électrodes en relation avec une source d'électricité : on constate que le courant qui, pratiquement, ne traversait pas le solvant pur, traverse la solution et qu'il passe d'autant mieux que le nombre des ions libres est plus grand. En vertu des lois de l'électrostatique, les ions positifs se dirigent vers le pôle négatif, y déposent leur charge et se transforment en molécules neutres; les ions négatifs se dirigent vers le pôle positif, y perdent leur charge pour donner des molécules neutres. Ce sont donc les ions qui assurent le transport de l'électricité, servent de véhicule en quelque sorte au courant.

Cette hypothèse de la dissociation ionique (2) explique donc très simplement la conductibilité des solutions d'électrolytes, le phénomène de l'électrolyse. Elle permet aussi d'expliquer facilement un grand nombre d'autres questions, par exemple : anomalies des électrolytes en matière de pression osmotique, cryoscopie, ébullioscopie, tonométrie, etc...; il n'est pas exagéré de dire qu'actuellement, en chimie minérale, elle domine toute la chimie des solutions.

(1) Pour simplifier, nous nous abstenons systématiquement de toute allusion aux modifications apportées récemment aux théories d'ARRHÉNIUS.

(2) On dit indifféremment dissociation ionique ou dissociation électrolytique.

Degré de dissociation électrolytique — En exposant le principe de la dissociation ionique, j'ai dit tout à l'heure : le chlorure de sodium se dissocie en ions Na et Cl. L'acide chlorhydrique se dissocie en ion H et Cl. Mais cette dissociation, d'après ARRHÉNIUS, n'est jamais complète : il reste un certain nombre de molécules non ionisées ; nous avons donc en équilibre, dans la solution, des ions Na, des ions Cl, provenant de la dissociation d'un certain nombre de molécules de NaCl, et des molécules entières, c'est-à-dire non dissociées, de NaCl, ce qu'on traduit par l'équation d'équilibre :

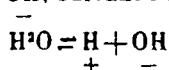


On appelle degré de dissociation électrolytique, le rapport entre le nombre de molécules dissociées et le nombre total de molécules dissoutes. Le degré de dissociation indique donc le nombre *relatif* d'ions libres. Il dépend de l'électrolyte, de la concentration de la solution, de la température. La dissociation augmente avec la dilution et avec la température. Elle est théoriquement complète pour une dilution infinie. Mais ce qu'il est essentiel de noter, ce sont les variations considérables du degré de dissociation d'un électrolyte à un autre. Voici à cet égard quelques chiffres concernant les acides courants en solution N/10, c'est-à-dire en solution contenant 1/10 d'équivalent-gramme par litre (3 gr. 65 d'acide chlorhydrique, 4 gr. 9 d'acide sulfurique, etc...) à 18° :

ACIDES	Degré de dissociation électrolytique
Acides chlorhydrique (HCl), bromhydrique (HBr), iodhydrique (HI).	90 %
Acide azotique (NO ³ H).....	60 %
— sulfurique (SO ⁴ H ²).....	20 %
— orthophosphorique (PO ⁴ H ³), 1 ^{re} fonction acide..	13 %
— acétique (CH ³ CO ² H).....	1 %
— sulfhydrique (H ² S), 1 ^{re} fonction acide....	0,05 %
— cyanhydrique (HCN).....	0,01 %

La dissociation est donc extrêmement variable suivant les électrolytes. Dans les conditions indiquées, une solution d'acide chlorhydrique contient 90 fois plus d'ions libres qu'une solution d'acide acétique, 9.000 fois plus qu'une solution d'acide cyanhydrique. Or, la plupart des réactions chimiques en solution sont des réactions d'ions. La réaction sera d'autant plus rapide, plus intense, que la solution contiendra davantage d'ions. On est donc amené à considérer que la force d'un acide est d'autant plus grande que sa dissociation électrolytique est elle-même plus complète. La dissociation électrolytique ou, ce qui revient au même, la concentration des ions H, dans des conditions données, sera donc le critérium de la force d'un acide.

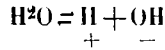
Dissociation de l'eau. — Un cas particulier de dissociation électrolytique que nous devons examiner de plus près est celui de l'eau. Au point de vue ionique, l'eau H²O se dissocie en ions H et OH, suivant l'équilibre :



Cette dissociation est prodigieusement faible : la concentration des ions H et OH par litre d'eau chimiquement pure à 23° est 10⁻⁷, c'est à dire que sur

10 millions de molécules d'eau, une seule sera dissociée en ions H et OH ; ou encore dans 180 millions de grammes d'eau, c'est-à-dire dans 180 tonnes d'eau, on trouvera seulement 1 gramme d'ion H à 23°.

Dans de l'eau chimiquement pure, le nombre d'ions H est égal à celui des ions OH, puisqu'ils proviennent de la dissociation d'une même molécule en ses deux ions :



Mais ajoutons quelques gouttes d'acide : par exemple, quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; l'acide se dissocie et donne naissance à des ions H. Cet apport d'ions H est considérable, car l'acide HCl est fortement dissocié. Par conséquent : l'équilibre qui existait primitivement entre les ions H et OH dans l'eau pure est détruit. Les ions OH disparaissent en grande partie, s'unissent à des ions H pour donner des molécules entières d'H²O.

Pour expliquer cette rétrogradation électrolytique, je suis obligé de faire appel à la loi fondamentale qui régit les équilibres, la loi d'action de masse, et qui dans le cas le plus simple peut se formuler ainsi : étant donné l'équilibre chimique $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$, si nous faisons varier les concentrations des constituants de l'équilibre, le produit $\frac{\text{C}_\text{A} \times \text{C}_\text{B}}{\text{C}_\text{AB}}$ reste constant à une température donnée.

C_{AB}, C_A, C_B, désignent les concentrations des corps AB, A et B, c'est-à-dire ici le nombre de molécules par litre de solution.

L'expérience montre que cette loi des masses, appelée encore loi de GULBERG et WAAG, s'applique aux équilibres ioniques, quand il s'agit des électrolytes faibles, c'est-à-dire des électrolytes faiblement dissociés, ce qui est le cas de l'eau. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{\text{C}_\text{H} \times \text{C}_\text{OH}}{\text{C}_\text{H}^{\text{+}}\text{O}} = \text{constant à une température donnée.}$$

Le numérateur est le produit de la concentration des ions H par la concentration des ions OH ; le dénominateur représente la concentration des molécules non dissociées. Étant donné la très faible dissociation de l'eau (une molécule sur 10⁷), je puis au dénominateur négliger la molécule ou fraction de molécule dissociée par rapport aux molécules entières. Le dénominateur peut donc être considéré comme pratiquement indépendant de la dissociation, c'est-à dire comme constant. La loi des masses nous conduit donc à l'égalité : C_H × C_{OH} = K à une température donnée = 10⁻¹⁴ à 23°, puisque, à 23°, dans l'eau chimiquement pure :

$$\text{C}_\text{H} = \text{C}_\text{OH} = 10^{-7}$$

Si donc, par addition d'acide, nous ajoutons des ions H, C_H augmente. Pour que le produit reste constant, il faut que C_{OH} diminue : autrement dit, des ions OH s'unissent à des ions H et repassent à l'état de molécules d'eau. Tandis que dans l'eau pure, les concentrations des ions H et OH étaient égales entre elles, et égales chacune à 10⁻⁷ à 23°, dans l'eau acidulée, la concentration des ions H aug-

mente devient égale à 10^{-9} , 10^{-8} , etc... ; celle des ions OH diminue parallèlement et devient égale à 10^{-9} , 10^{-11} ; le produit $C_H \times C_{OH}$ devant rester constant est égal à 10^{-14} (température 23°). A une autre température, nous aurons : $C_H \times C_{OH} = 10^{-14} \pm \epsilon$.

Inversement, si l'on met une base en solution dans l'eau, il y aura excès d'ions OH. La concentration des ions OH sera par exemple 10^{-3} , 10^{-2} ; celle des ions H diminuera par rapport à ce qu'elle était dans l'eau pure et deviendra par exemple égale à 10^{-9} , 10^{-11} , etc.

Conclusion. — Si la concentration des ions H est $> 10^{-7}$, la solution est acide ; si la concentration des ions est égale à 10^{-7} , la solution est neutre ; si la concentration des ions H est $< 10^{-7}$, la solution est basique.

Prenons quelques exemples : dans une solution N/10 d'acide fortement dissocié, la concentration des ions H est voisine de 10^{-1} . Elle serait exactement 10^{-1} si la dissociation ionique était complète.

Dans une solution N/10 de base forte, la concentration des ions H est voisine de 10^{-13} . Les variations de concentration des ions H sont donc énormes, impossibles, par exemple, à représenter graphiquement sans réduction considérable des échelles, et ces chiffres 10^{-1} , 10^{-13} , etc..., sont d'un maniement peu commode.

Notation PH. — Pour obvier à ces inconvénients, SORENSEN, en 1909, a proposé un changement de variable ; il a proposé de remplacer, dans la terminologie, la concentration des ions H par ce qu'il a appelé *l'exposant des ions hydrogènes* : c'est l'exposant de la puissance de 10 changé de signe. On le désigne par le symbole PH, puissance des ions hydrogènes. La définition du PH est donc donnée par l'équation $C_H = 10^{-PH}$.

En passant aux logarithmes vulgaires, c'est-à-dire aux logarithmes décimaux, on a : $PH = -\log_{10} C_H$. *Le PH ou exposant des ions H est donc le logarithme vulgaire de l'inverse de la concentration des ions hydrogènes.* définition un peu abstraite au premier abord. J'espère que ces quelques explications préliminaires vous auront permis d'en saisir plus facilement le sens.

Pour préciser cette notation spéciale nouvelle, voici quelques éléments du tableau de correspondance entre le PH et la concentration des ions H :

Concentration des ions H	PH
1	0
10^{-1}	1
10^{-2}	2

Prenons des nombres fractionnaires : par exemple :

$$C_H = 0,8 \cdot 10^{-7}$$

$$\log. 0,8 \times 10^{-7} = \log. 0,8 + \log. 10^{-7} = 1,9 + 7 = 8 + 0,9 = -(7,10) : \text{ donc à } C_H = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ correspond } PH = 7,1.$$

Si la concentration des ions H est doublée, $\log. 2 = 0,3$: le PH diminue de 0,3.

Si la concentration des ions H est multiplié par 10, $\log. 10 = 1$: le PH diminue d'une unité.

MESURE DU PH PAR LA MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE

Principe. — Les méthodes colorimétriques sont basées sur l'emploi de substances colorées appelées indicateurs. Les indicateurs colorés sont des corps qui subissent un changement profond de constitution, accompagné d'un changement de coloration, quand on fait varier la concentration des ions H dans le milieu où ils sont dissous. Ces changements de teintes ne se font pas brusquement : l'indicateur ne vire pas complètement d'un seul coup pour un PH fixé ; mais il existe pour chaque indicateur une zone de virage plus ou moins nette, correspondant entre le début et la fin du virage, à des variations de concentration des ions H de 1 à 30, c'est-à-dire à des variations de PH de 1,5 environ ($\log. 30 = 1,48$).

Dans cette zone de virage, l'indicateur prend des teintes différentes lorsqu'on le dissout successivement dans des solutions de PH variables. Ces différentes teintes ont été, pour chaque indicateur, repérées dans l'échelle des PH, de sorte que l'on sait exactement que telle teinte de tel indicateur dans des conditions données de concentration et de température correspondent à un PH égal à tant.

Voici, par exemple, une solution de phénolsulfonephtaléine. Dissolvons-la dans des solutions incolores de PH croissant ; pour les solutions de PH = 6,8 et au dessous, la coloration obtenue est jaune ; lorsque le PH augmente, la teinte jaune s'atténue très vite, la solution prend une coloration brun-rose pâle assez difficile à définir, et finalement, pour des PH de 7,4 et au-dessus, à mesure que s'accroît la dissociation de l'indicateur, la coloration devient nettement rouge avec une petite nuance violacée. Pour PH = 8, le virage est terminé.

Ceci posé, si nous voulons déterminer le PH supposé compris entre 6,8 et 8,0 d'une solution que pour simplifier nous admettrons incolore, il suffit d'y dissoudre dans un tube à essai de calibre donné une quantité déterminée de phénolsulfonephtaléine à une concentration donnée, et de comparer la teinte obtenue avec l'échelle de virage de la phénolsulfonephtaléine qui a été étudiée au préalable.

La méthode colorimétrique consiste donc en une appréciation de couleurs. Comment faire cette appréciation ? Le procédé le meilleur, à mon avis, est de se munir pour chaque indicateur, d'échelles de teintes construites en dissolvant l'indicateur lui-même dans des solutions étalons de PH connus, échelonnés par exemple de 0,2 en 0,2. Pour certains indicateurs, les échelles colorimétriques ainsi établies sont stables on peut les fabriquer soi-même, mais l'opération est assez minutieuse. On les trouve dans le commerce toutes préparées, en tubes scellés et, je le répète, pour bien des indicateurs, ces échelles, avec quelques précautions, peuvent être conservées plusieurs mois.

Lorsque l'échelle colorimétrique n'est pas stable (c'est le cas, par exemple, du rouge de méthyle), elle doit être faite au moment de son emploi. On prépare alors d'avance les solutions étalons de PH échelonnés, par exemple, dans le cas du rouge de méthyle, de PH = 4,4, PH = 4,6, etc... et on confectionne en quelques minutes au moment même des déterminations l'échelle colorimétrique, en mettant dans une série de tubes à essais, quelques centimètres cubes de chaque liqueur étalon et en y ajoutant la quantité voulue de l'indicateur. L'échelle ainsi préparée servira pendant toute la manipulation. La construction d'une échelle pour chaque série de détermination est évidemment un peu longue et surtout il est à craindre, au bout de quelques semaines, que les solutions étalons, bien que constituées avec des mélanges-tampons, ne conservent pas rigoureusement leur valeur.

Pour éviter cette sujétion, différents procédés ont été indiqués.

CLARCK, et après lui d'autres auteurs, ont publié des planches coloriées donnant les teintes de virages de certains indicateurs. Ces tableaux peuvent être suffisants pour effectuer à quelques 1/10 près les déterminations dans les solutions incolores, mais ils excluent toute précision et sont inutilisables quand les solutions à étudier ont une coloration propre.

D'autres fabricants d'appareils préconisent des gammes de verres coloriés. Après des essais franchement médiocres, on est parvenu actuellement à imiter les teintes des indicateurs colorés d'une façon suffisante quand on ne recherche pas une grande précision.

Dans ces dernières années, on a également construit des échelles colorimétriques, en imitant, avec des solutions de sels minéraux, les teintes des indicateurs colorés organiques. Ces échelles minérales sont en général très stables, mais dans quelles mesures les teintes sont-elles rigoureusement conformes ?

Application. Indicateurs usuels. — Le principe de la méthode étant posé, passons à l'application. Un indicateur déterminé ne peut être utilisé que dans des limites de PH assez restreintes : la zone de virage ne couvre guère qu'une bande de 1,5 de l'échelle des PH, et si l'on veut des teintes nettes et faciles à apprécier, il faut se contenter souvent d'une zone plus étroite. Pour les déterminations de PH, on devra donc se munir de toute une série d'indicateurs choisis de façon que l'ensemble de leurs zones de virage couvre toutes les zones de PH où l'on doit travailler. Il en existe actuellement dans le commerce une gamme très variée. Voici par exemple un groupe de 8 indicateurs donné en 1917 et 1922 par CLARCK et LUBS :

Noms	PH dans la zone de virage utile	Changement de coloration
Bleu de thymol (Thymolsulfonephtaléine).....	1,2-2,8	rouge-jaune
Bleu de Bromophénol (Tétrabromophénolsulfonephtaléine).....	2,8-4,0	jaune-bleu
Rouge de méthyle (o-Carboxybenzène-azodiméthylaniline).....	4,4-6,0	rouge-jaune
Pourpre de bromocrésol (Dibromocrésolsulfonephtaléine).....	5,2-6,8	jaune-pourpre
Bleu de bromothymol (Dibromothymolsulfonephtaléine).....	6,0-7,6	jaune-bleu
Rouge de phénol (Phénolsulfonephtaléine).....	6,6-8,0	jaune-rouge
Rouge de crésol (o-Crésolsulfonephtaléine).....	7,2-8,8	jaune-rouge
Bleu de thymol (Thymolsulfonephtaléine).....	8,0-9,6	jaune-bleu
o-Crésolphtaléine.....	8,2-9,8	incolore-rouge

Ces indicateurs sont stables, de couleurs intenses, visibles même dans des solutions peu limpides.

Les intervalles de virage chevauchent les uns sur les autres, ce qui permet une mesure de tous les PH sans exception et même, pour bien des valeurs du PH, la mesure faite avec un indicateur peut être contrôlée par une mesure analogue faite avec un deuxième. Exemple : pour déterminer le PH 6,4, je puis utiliser successivement le bromocrésol pourpre et le bromothymol bleu, ce qui permet une vérification.

(A suivre).