

# Il y a cent ans... naissait le pH

Élisabeth Bardez

## Résumé

En 1909, le biochimiste danois S.P.L. Sørensen, comprenant que les vitesses des réactions enzymatiques dépendaient de la concentration des ions hydrogène et non de l'acidité totale, inventait le pH. Rapidement adopté par les biochimistes, le pH fut plus tardivement accepté par les chimistes, plus critiques, et qui n'en ressentirent pas de suite l'utilité. Après avoir évoqué les progrès de la physico-chimie qui, depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, furent le prélude à l'introduction du pH, cet article précise le contexte de l'invention, puis celui de la mutation, en 1924, de la grandeur pH en  $p_{aH}$ . Mais au terme d'un siècle d'existence, le pH, sous son apparente banalité, soulève encore des questions : d'abord les interrogations posées par sa mesure, car l'activité d'un ion individuel n'est pas directement mesurable par une méthode thermodynamiquement valide, mais également les questions fondamentales relatives à la structure de l'ion hydrogène et à sa mobilité. La versatilité de cette espèce, traduite par la formule  $H(H_2O)_n^+$ , et sa propagation en relation avec la dynamique des liaisons hydrogène de l'eau, sont autant de sujets qui continuent à passionner les chercheurs d'aujourd'hui, de la chimie à la biologie.

## Mots-clés

**pH, ion hydrogène, H<sup>+</sup>, proton, Sørensen.**

## Abstract

**One hundred years ago... pH was born**

In 1909, the Danish biochemist S.P.L. Sørensen, who had understood that enzymatic kinetics depended on the hydrogen ion concentration rather than on the total concentration of acid, invented the pH. This quantity was readily supported by biochemists, but was less well received by chemists who were more critical and less concerned. The present paper first reminds of the progress made in physical chemistry since the middle of the 19<sup>th</sup> century, that led up to the introduction of pH. The context of both the invention and the transformation of pH into  $p_{aH}$  in 1924 is then depicted. However one century after its birth, pH, an apparently so common quantity, still raises issues: first the continual questioning about its measurement, because the activity of single ions cannot be directly measured by a thermodynamically valid method, and also fundamental questions about the structure and mobility of the hydrogen ion. The versatility of this species, shown by the formula  $H(H_2O)_n^+$ , and its propagation associated to the dynamics of the water hydrogen bonds, are still exciting questions for today scientists, from chemistry to biology.

## Keywords

**pH, hydrogen ion, H<sup>+</sup>, proton, Sørensen.**

Inventé en 1909 par le biochimiste Søren Peter Lauritz Sørensen [1], le pH a fêté son centenaire en 2009<sup>(1)</sup>. Paramètre dont la valeur caractérise l'acidité ou la basicité d'un milieu aqueux, le pH est totalement banalisé aujourd'hui. Il fait l'objet de contrôles de routine, en production comme en recherche, dans un très grand nombre de domaines relevant des sciences chimiques et des sciences de la vie : alimentaire, médecine et pharmacie, agriculture, cosmétiques, environnement, conservation des œuvres d'art, etc. La mesure au moyen d'un pH-mètre comportant une électrode indicatrice de verre et une électrode de référence, rassemblées au sein d'une sonde unique, passe pour être, en général, facile à réaliser.

Pourtant, le pH possède une histoire complexe, en relation avec une définition plusieurs fois réajustée. En réalité, dès que se pose la question du véritable sens physique qu'il convient de lui attribuer, survient la perplexité. Cent ans d'existence n'ont pas levé les paradoxes de cette grandeur à la fois indispensable au plan utilitaire, et insaisissable au plan fondamental. Cet article le rappelle, en s'appuyant sur la genèse du concept, la réalité de la mesure et la rémanence des questions sur la structure même, en solution aqueuse, de cette espèce versatile appelée « ion hydrogène », dont le pH est sensé quantifier la présence.

## L'« exposant des ions hydrogène »

### L'éclosion du pH dans un terrain préparé

Bien que les grands progrès réalisés à partir des années 1850 en chimie des solutions comme en électrochimie aient ouvert la voie à l'introduction du pH, cette notion n'est pourtant pas due à un physico-chimiste. Le pH a en effet été inventé par un biochimiste très attentif aux importantes évolutions de la chimie de son époque : S.P.L. Sørensen, directeur depuis 1901 du département de chimie du Laboratoire de recherches Carlsberg à Copenhague, qui étudiait alors la cinétique de réactions enzymatiques (*encadrés 1 et 2*).

Dès 1881, son prédécesseur à la direction du laboratoire, J.G. Kjeldahl, avait observé que l'activité de la saccharase variait en fonction de la quantité d'acide ajouté au milieu. Elle présentait une valeur maximale pour une certaine quantité d'acide, mais cette dernière dépendait à chaque fois des conditions expérimentales [2]. De ce fait, aucune relation claire entre l'acidité totale et l'activité enzymatique n'avait pu être établie. Ce fut Sørensen qui, s'appuyant sur la théorie de la dissociation électrolytique et de l'acido-basicité de S. Arrhenius (1887) [3], comprit que le facteur déterminant des cinétiques enzymatiques n'était pas la concentration totale en acide, mais celle des ions hydrogène.

## Encadré 1

## Søren Peter Lauritz Sørensen (1868-1939)



S.P.L. Sørensen

S.P.L. Sørensen est né à Havrebjerg (Danemark) le 9 janvier 1868. Fils d'un propriétaire fermier, il manifeste tôt ses aptitudes intellectuelles. En 1886, à l'issue de ses études secondaires, il se dirige d'abord vers la médecine mais, dès le premier examen réussi, il opte pour la chimie dont il est diplômé en 1891. De 1892 à 1901, il est assistant du professeur S.M. Jørgensen à l'Université Technique de Copenhague, effectuant des travaux relevant de la chimie analytique et/ou inorganique, dont sa thèse soutenue en 1899 ; son goût de la rigueur et de la précision s'y manifeste déjà. Puis en 1901, il succède à J.G. Kjeldahl, décédé brutalement,

à la tête du Département de chimie du Laboratoire de recherches Carlsberg à Copenhague. Il se consacre alors à l'étude des aminoacides et des protéines, en particulier des enzymes protéolytiques. L'intérêt particulier qu'il manifeste pour l'acidité (détermination de la concentration des ions hydrogène par les méthodes colorimétrique et électrométrique, pH, tampons, etc.) n'est qu'un des aspects de son activité de recherche [1]. Les dernières années, Sørensen travaille la plupart du temps avec sa seconde épouse, Margrethe Høytrup. Son successeur à la tête du Département de chimie, K. Linderstrøm-Lang, qui fut aussi longtemps son collaborateur, peint un homme ayant construit sa vie pour et par la science [1a]. Il décrit Sørensen comme un chercheur méticuleux, peu enclin à théoriser, menant avec beaucoup d'esprit critique des travaux expérimentaux de pionnier, dont la fécondité est due à l'intuition que beaucoup d'aspects de la chimie des protéines devaient être interprétés au travers des connaissances récentes de la physico-chimie. Honoré en particulier par la présidence de l'Académie danoise des sciences, Sørensen prend sa retraite en 1938 et décède le 12 février 1939 à Copenhague.

[1] a) Linderstrøm-Lang K., S.P.L. Sørensen (1868-1939), *The Carlsberg Laboratory 1876/1976*, H. Holter, K.M. Møller (eds), Rhodos, Copenhague, 1976, p. 63-81 ; b) Bye R., S.P.L. Sørensen, *Kjemi*, 2003, *Spec. Issue*, p. 19.

Les principaux jalons historiques qui conduisirent à l'émergence de la théorie d'Arrhenius, puis à la conception du pH, sont remarquables et doivent être rappelés [4-5]. L'étape initiale est l'introduction de la notion d'ion par M. Faraday à partir de 1832. Mais les ions sont alors considérés comme résultant de la scission des molécules sous l'influence de la tension imposée entre les électrodes. La connaissance des solutions électrolytiques doit ensuite beaucoup aux travaux de J.W. Hittorf, montrant que les ions migrent avec des vitesses différentes dans un champ électrique (1850), et au progrès que constituent, tant la méthode de F. Kohlrausch pour la mesure de la résistance d'une solution (utilisation d'un pont en courant alternatif pour éviter la polarisation des électrodes), que l'introduction par ce dernier de la notion très féconde de conductivité équivalente des ions, associée à leur mobilité. Cela conduit Kohlrausch à énoncer en 1876 la loi de l'indépendance du mouvement des ions, puis à signaler vers 1880 les anomalies observées avec les acides et bases faibles comme l'acide acétique ou l'ammoniac. Il établit également qu'en solution très diluée, la mobilité des ions hydrogène est environ six fois supérieure à celle des ions halogène [6a].

## Encadré 2

## Le laboratoire Carlsberg et son département de chimie [II]

Le laboratoire Carlsberg fut créé en 1875 par le brasseur J.C. Jacobsen, qui l'établit définitivement dès 1876 en le faisant administrer et financer par la Carlsberg Foundation et en le dotant d'une tutelle au sein de l'Académie danoise des sciences et des lettres. Marqué par les conférences publiques de H.C. Ørsted, impressionné par le développement de la biochimie depuis la découverte de la diastase en 1833, fasciné par L. Pasteur et sa méthode scientifique, Jacobsen voulut doter l'industrie de la bière d'une recherche de haut niveau dont les résultats seraient largement diffusés. Bien que de petite taille, ce laboratoire a joué un rôle scientifique remarquable, en particulier en raison de la carrure des dirigeants de ses deux seuls départements de chimie et de physiologie.

La notoriété du département de chimie doit beaucoup à ses trois premiers directeurs : J. Kjeldahl (de 1876 à 1900), S.P.L. Sørensen (de 1901 à 1938) et K. Linderstrøm-Lang (de 1938 à 1959). D'abord lié à l'industrie de la bière avec Kjeldahl (dont le nom est resté associé au dosage de l'azote dans les composés organiques), le département s'est orienté vers la chimie des protéines avec Sørensen. Les liens avec l'industrie de la bière se sont alors progressivement détendus, la recherche prenant un caractère fondamental. Le laboratoire s'est agrandi (personnels permanents, locaux) et a acquis une renommée internationale, attirant de nombreux visiteurs. Sous Linderstrøm-Lang, un nouveau tournant s'est dessiné vers la cinétique des processus biochimiques à l'échelle cellulaire. Les protéines furent pour la première fois conçues comme des systèmes dynamiques. Un sous-département de cytochimie fut créé. La portée des travaux fut telle que la Rockefeller Foundation attribua des bourses de recherche à partir de 1937.

Les années 70 virent une restructuration avec la fusion entre Carlsberg et Tuborg ; le laboratoire Carlsberg fut séparé de la Carlsberg Foundation pour être pris en charge par les brasseries et le Carlsberg Research Center fut créé. Au sein de l'ancien laboratoire Carlsberg, les deux départements initiaux ont fusionné en 2004. Les recherches se développent aujourd'hui autour de six thématiques allant de la biologie de l'orge ou des levures, à la reconnaissance moléculaire et à la chimie des carbohydrates.

[II] a) *The Carlsberg Laboratory 1876/1976*, H. Holter, K.M. Møller (eds), Rhodos, Copenhague, 1976 ; b) Walsh J., *Carlsberg Laboratory: ferment over future of Copenhagen lab*, *Science*, 1972, 175(25), p. 973.

Les déterminations conductimétriques sur des solutions très diluées qu'Arrhenius entreprend ensuite, lors de son travail de thèse, montrent une augmentation de la conductivité équivalente des électrolytes avec la dilution. Cela le conduit à proposer dès 1884 que les électrolytes comportent une partie active conductrice, en équilibre avec une partie inactive non conductrice, l'équilibre se déplaçant en faveur de la partie active par dilution. Reprenant une hypothèse émise par R. Clausius en 1857, mais qui n'avait alors pas trouvé d'écho, Arrhenius pressent que les espèces constituant la partie active peuvent être des ions libres produits par la scission de molécules inactives, et ce indépendamment de toute tension imposée à la solution.

Les célèbres travaux de J.H. van't Hoff sur la pression osmotique, publiés en 1886, permettent à Arrhenius de consolider sa théorie. Van't Hoff découvre que la pression osmotique  $\pi$  d'une solution diluée s'exprime, dans la plupart des cas, par une loi analogue à l'équation du gaz parfait :  $\pi = c RT$  (où  $c$  est la concentration molaire du ou des solutés,  $R$  la constante du gaz parfait et  $T$  la température absolue). Cependant, les acides, les bases et les sels font exception et van't Hoff doit modifier l'équation pour ces espèces

selon :  $\pi = c i RT$ , le coefficient  $i$  ayant des valeurs supérieures à 1.

Arrhenius, rapprochant conductivité d'une solution électrolytique et pression osmotique, comprend que les anomalies rapportées par van't Hoff peuvent être interprétées à la lumière de son hypothèse de 1884, tout comme les résultats des mesures d'abaissement cryoscopique de F.M. Raoult (1882-1884). Arrhenius énonce donc, dans sa théorie de la dissociation électrolytique de 1887, que la solution d'un électrolyte contient des molécules non dissociées et des ions libres [3a]. Il introduit le degré de dissociation  $\alpha$ , rapport du nombre d'ions à la quantité totale d'espèces provenant de l'électrolyte, puis définit les acides comme des substances susceptibles de se dissocier en solution aqueuse en donnant des ions hydrogène, et les bases comme étant susceptibles de donner des ions hydroxyle.

Cette théorie fut peut-être l'une des plus controversées de l'histoire de la chimie car aucune connaissance de la structure de l'atome ne pouvait venir étayer la différence entre atomes et ions monoatomiques. Les détracteurs de la théorie, attendant la même réactivité pour les espèces ioniques que celle des corps simples correspondants, et ne l'observant pas, pensaient démontrer ainsi que les ions n'existaient pas dans une solution : pourquoi l'ion  $K^+$ , appartenant à l'élément potassium, ne décomposait-il pas l'eau avec un dégagement de dihydrogène ?

Dans les années qui suivirent, le produit ionique de l'eau (appelé constante de dissociation de l'eau) fit l'objet de plusieurs déterminations, par Ostwald en 1888, J.J. Wijs en 1893, et F. Kohlrausch et A. Heydweiller en 1894 [6b], donnant des valeurs voisines de  $1 \times 10^{-14}$  à 25 °C. Compte tenu de cette relation, H. Friedenthal recommanda en 1904 de ne caractériser la réactivité (acido-basique) d'une solution qu'au moyen de la concentration des ions hydrogène [7]. Dans ce contexte, Sørensen pouvait suggérer, en accord avec Friedenthal, de corrélérer l'activité enzymatique à la seule concentration des ions hydrogène.

Pendant, la concentration des ions hydrogène varie dans un très large domaine dans les solutions aqueuses courantes, de  $10^{-14}$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Remarquant que cette concentration peut toujours s'écrire sous forme d'une puissance négative de 10, Sørensen introduit le pH de la façon suivante : « la valeur numérique de l'exposant sera désignée par  $p_H^+$  et appelée exposant des ions hydrogène » [1a]. Par exemple, si la concentration des ions hydrogène s'exprime par  $10^{-2}$ ,  $p_H^+$  vaudra 2.

L'avantage pour Sørensen est non seulement de manipuler des grandeurs numériques moins encombrantes que celles donnant les concentrations, mais également de relier la force électromotrice  $\pi$  (en V) d'une pile constituée d'une électrode à hydrogène immergée dans une solution où la concentration des ions hydrogène est  $10^{-p_H^+}$  et d'une électrode au calomel (à jonction liquide de KCl à  $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) au pH par la relation simple donnée à 18 °C :

$$\pi = \text{constante} + 0,0577 \times p_H^+$$

### L'électrode à hydrogène, un outil révélateur

Sørensen fut de fait le premier à utiliser une méthode électrométrique avec une électrode au calomel en référence pour une mesure de pH. Il bénéficiait des connaissances récentes sur la réponse d'une électrode à hydrogène à la présence d'ions hydrogène en solution, connaissances dues tant à W. Nernst qu'à M. Le Blanc.

En effet, la théorie d'Arrhenius avait permis à Nernst d'interpréter les forces électromotrices d'éléments galvaniques dans une série d'expériences réalisées en 1888 et 1889, le conduisant à formuler le potentiel d'une électrode en fonction du logarithme de la concentration des espèces dont elle est indicatrice (selon la loi de Nernst bien connue, qu'il faut cependant écrire aujourd'hui avec les activités des espèces). Par ailleurs, Le Blanc démontra en 1893 que l'électrode à hydrogène était réversible par rapport aux ions hydrogène. Il fut dès lors établi que l'utilisation de cette électrode permettait, grâce à la formule de Nernst, de déterminer la concentration des ions hydrogène.

La méthode électrométrique venait compléter la méthode colorimétrique qui était moins pesante et bien comprise depuis les clarifications apportées par Ostwald en 1891 sur le fonctionnement des indicateurs colorés. Sørensen employa les deux méthodes. Pour la méthode colorimétrique, il se référait à des solutions tampons étalons de sa confection (encore appelés tampons de Sørensen) dont il déterminait néanmoins le pH à l'aide de l'électrode à hydrogène. Pour les mesures électrométriques, les solutions de référence étaient des solutions d'acide chlorhydrique, dont le pH était calculé à partir des mesures de conductivité d'Arrhenius [1].

Or, ignorant l'existence des interactions ioniques et, *a fortiori*, la possibilité de modéliser ces dernières par un coefficient d'activité, Arrhenius avait dû interpréter ses mesures avec les électrolytes forts en supposant que ces derniers n'étaient pas complètement dissociés, et ce d'autant moins que la concentration était élevée [3]. Par exemple, l'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  était supposé n'être dissocié qu'à 91,6 %. Il faudra attendre 1916 pour que N. Bjerrum explique que les électrolytes forts sont totalement dissociés, mais qu'à forte concentration, leur conductivité est affectée par les forces interioniques.

En outre, en 1909, on ignorait que les potentiels d'électrode dépendaient de l'activité des espèces et non des concentrations. Or Sørensen avait recours pour chacune des méthodes à l'électrode à hydrogène. Les bases sur lesquelles reposait l'interprétation de ses mesures devaient donc être revues, et la toute première définition du pH, pour être compatible avec la détermination électrométrique, devait évoluer. En la modifiant en 1924, Sørensen et Linderstrøm-Lang inaugurèrent une autre histoire, celle d'une grandeur théoriquement satisfaisante, mais conceptuellement non mesurable, comme relaté ci-après.

### Le symbole pH

Dans les deux articles de Sørensen de 1909, respectivement en français et en allemand, les symboles du pH sont différents :  $p_H^+$  [1a] et  $p_H^*$  [1b], sans doute pour des raisons typographiques. Cependant, dans chaque cas, la lettre p est minuscule et la lettre H, majuscule. C'est pourquoi, W. Mansfield Clark, dès la première édition en 1920 de son ouvrage de référence, *The Determination of Hydrogen Ions*, propose d'adopter (comme, écrit-il, le fait déjà le *Journal of Biological Chemistry*) le symbole « pH » par simplification typographique [8a]. Notons que le symbole pH ne sera pas pour autant généralisé dès 1920.

En tout cas, sans que Sørensen le dise explicitement, il est très vraisemblable que la lettre « p » doit être associée au danois « potens », comme à l'allemand « potenz » ou au français « puissance » et non, comme il arrive de le rencontrer dans certains textes, à « potentiel » [9].



## Accueil du concept de pH par la communauté scientifique

Le pH reçut un accueil favorable parmi les biochimistes et enzymologistes qui le considèrent très vite comme un outil commode pour caractériser l'acidité, paramètre clé des processus biochimiques [5]. C'est ainsi que le premier ouvrage paru sur le pH, *Die Wasserstoffionen-Konzentration* (Berlin, 1914), a pour auteur le médecin et biochimiste Leonor Michaelis (figure 1), célèbre pour ses travaux en cinétique enzymatique (avec Maud Menten).

Les chimistes se montrèrent plus critiques et manifestèrent une inertie certaine avant d'adopter le pH. W. Mansfield Clark, chimiste au département américain de l'Agriculture, mentionne dans chacune des éditions de son ouvrage [8] : « *It is unfortunate that a mode of expression so well adapted to the treatment of various relations should conflict with a mental habit. [H<sup>+</sup>] represents the hydrogen ion concentration, the quantity usually thought of in conversation when we speak of increases or decreases in acidity. pH varies inversely as [H<sup>+</sup>]. This is confusing. [...] The inconvenience is unquestionable*

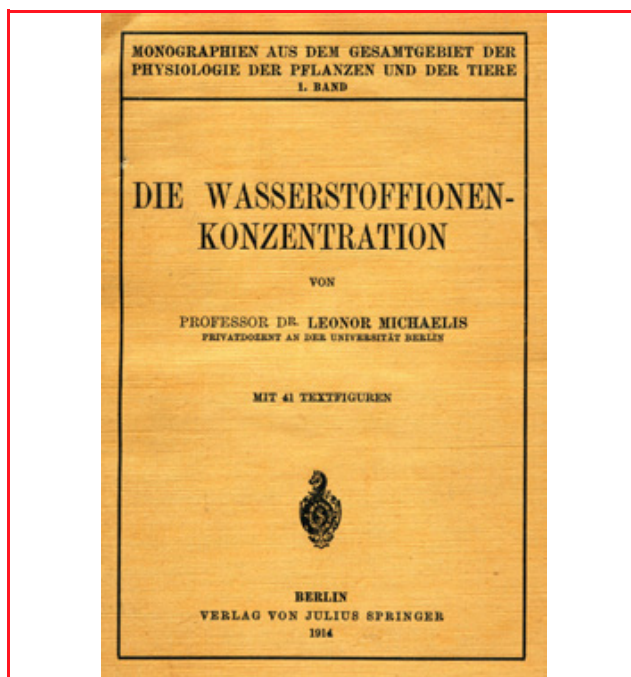


Figure 1 - Page de titre de *Die Wasserstoffionen-Konzentration* de Leonor Michaelis (1875-1949), premier ouvrage traitant du pH, qui contribua à divulguer et à généraliser cette grandeur.

and very largely because of it the pH scale has been seriously criticized. »

D'autres échelles d'acidité furent proposées, en particulier par E.T. Wherry [10], sans améliorations telles qu'elles puissent supplanter celle de Sørensen. Quant à la distance marquée par les chimistes, elle est illustrée par le fait que le pH n'est pas encore mentionné dans un ouvrage d'enseignement tel que la seconde édition française du *Traité de Chimie Générale* de Nernst paru en 1922 (d'après la 10<sup>e</sup> édition allemande de *Theoretische Chemie* de 1921).

Malgré cela, W. Mansfield Clark préface la 3<sup>e</sup> édition de son ouvrage en insistant sur l'essor, en une vingtaine d'années, des applications où le pH s'imposait. Ayant compilé la littérature s'y rapportant, il montre la croissance exponentielle des publications (figure 2) [8c].

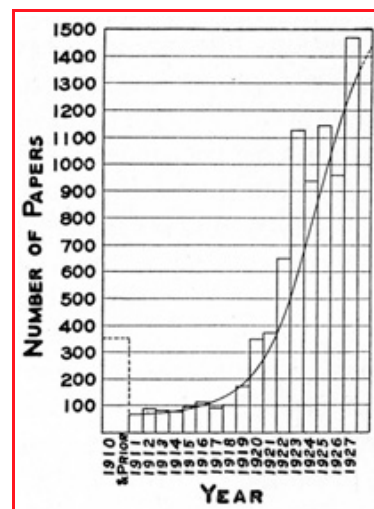


Figure 2 - Croissance exponentielle des articles consacrés au pH des années 1911 à 1927 [8c, p. x].

## Le pH et l'activité des ions hydrogène

### Sørensen et Linderstrøm-Lang introduisent $p_{aH}$

L'observation que les lois thermodynamiques établies en solution diluée n'étaient plus vérifiées aux pressions ou aux concentrations élevées avait conduit G.N. Lewis en 1907 à introduire l'activité, paramètre qui, se substituant à la concentration, devait permettre de rendre les lois applicables à toutes les valeurs de pression ou de concentration. Entre 1916 et 1924, de nombreuses contributions visèrent à déterminer expérimentalement les activités et à donner des formules empiriques des coefficients d'activité moyens des électrolytes. En 1923, la théorie de Debye et Hückel établit, à partir d'un modèle théorique où chaque ion est entouré d'une atmosphère ionique de charge opposée, des formules permettant de calculer les coefficients d'activité des ions en solutions diluées ou très diluées en fonction de la force ionique du milieu, de leur charge et de leur taille [11].

C'est dans ce contexte qu'en 1924, Sørensen et Linderstrøm-Lang, conscients du fait que les mesures avec l'électrode à hydrogène donnent l'activité de l'ion hydrogène et non sa concentration, définirent un nouveau paramètre [12] :

$$p_{aH} = -\log_{10} a_{H^+}$$

Lui attribuant le symbole  $p_{aH}$ , les auteurs voulaient distinguer cette grandeur du pH et conserver à ce dernier sa définition originale. La notation  $p_{aH}$  est abandonnée aujourd'hui au profit de pH.

De fait, un calcul simple, familier aux enseignants, montre que la formule initiale de Sørensen n'est que l'extrapolation à dilution infinie de la formule ci-dessus. L'activité s'exprimant par le produit d'un coefficient d'activité et du nombre pur qui mesure la concentration, le pH peut être

formulé en fonction de la concentration, soit molale, soit molaire, des ions hydrogène par :

$$\text{pH} = -\log_{10} \gamma_{\text{H}} \times \frac{m_{\text{H}}}{m^0} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = -\log_{10} \gamma_{\text{H}} \times \frac{c_{\text{H}}}{c^0}$$

où  $\gamma_{\text{H}}$  et  $\gamma_{\text{H}}$  sont respectivement les coefficients individuels d'activité de l'ion hydrogène dans chacune des échelles, et  $m^0$  et  $c^0$  les concentrations molale ou molaire standards de 1 mol.kg<sup>-1</sup> ou 1 mol.L<sup>-1</sup>. Dans les conditions de dilution infinie (absence d'interaction entre les ions), les coefficients d'activité tendent vers 1, la densité de l'eau est voisine de 1, et les deux formules ci-dessus sont équivalentes à la définition initiale de Sørensen. Il convient toutefois aujourd'hui de la formuler avec la rigueur nécessaire, car l'argument d'un logarithme est une grandeur sans dimension :

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{c_{\text{H}}}{c^0}$$

### **pa<sub>H</sub>, une grandeur non directement mesurable**

Si en théorie, l'expression du pH en fonction de l'activité des ions hydrogène est satisfaisante, elle pose un problème de mesure. L'activité d'un ion individuel n'est en effet pas directement mesurable.

Pour sortir de cette impasse, il fut préconisé dès la fin des années 1920 de définir le pH à partir du résultat d'une mesure standardisée, permettant d'établir une échelle de valeurs de pH. Pour cette définition dite « opérationnelle » (par opposition à la définition « conceptuelle »), la mesure de la force électromotrice d'une cellule galvanique était toute indiquée [13]. En 1985, l'IUPAC publiait des recommandations (datées de 1984) et proposait pour la mesure du pH une détermination différentielle résultant de la mesure de la différence entre les forces électromotrices  $E(X)$  et  $E(S)$  des piles suivantes ; la solution X est celle dont le pH doit être déterminé, et la solution S, une solution tampon standard [14a-b] :

Électrode de référence | KCl (aq.,  $m > 3,5$  mol.kg<sup>-1</sup>) || solution X | H<sub>2</sub> (g) | Pt  
Électrode de référence | KCl (aq.,  $m > 3,5$  mol.kg<sup>-1</sup>) || solution S | H<sub>2</sub> (g) | Pt

On proposait de relier le pH de la solution X à celui de la solution standard S par :

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

où R est la constante du gaz parfait, F la constante de Faraday et T la température absolue. En pratique, l'électrode à hydrogène pouvait être remplacée par une électrode de verre. Des échelles spécifiques étaient préconisées pour des milieux particuliers comme le sang et les fluides corporels, ou encore l'eau de mer [14a-b].

Ces recommandations, considérées par l'IUPAC elle-même comme un compromis, furent l'objet de critiques car elles présentaient certaines faiblesses (non-constance du potentiel de jonction d'une pile à l'autre en particulier) ; en outre, elles ne répondaient pas aux contraintes actuelles de la métrologie [14c]. Les recommandations de 2002 définissent une méthode primaire de détermination du pH, ainsi que des solutions standards primaires et secondaires, avec évaluation des incertitudes. De plus, elles n'opposent plus la définition du pH opérationnel à celle du pH conceptuel [14d]. La pile utilisée est celle de Harned

(« Harned cell »), dont la caractéristique est que, ne comportant qu'un électrolyte, elle est sans jonction :



La procédure comporte quatre étapes de mesure ou de calcul, dont le détail dépasse le cadre de cet article. À la suite de ces recommandations, le BNM-LNE (Bureau National de Métrologie-Laboratoire National d'Essai) a mis en place un banc de référence primaire de pH-métrie pour répondre à la demande industrielle croissante en matériaux de référence de pH [14e].

Ainsi, depuis la définition de Sørensen et Linderstrøm-Lang, beaucoup d'efforts furent déployés pour tenter de parvenir à une procédure normalisée de mesure, satisfaisante sur les plans thermodynamique et métrologique. Mais parallèlement, les mesures de routine s'étaient développées.

## **Le pH, grandeur utilitaire**

Le pH est, de fait, d'abord considéré comme la grandeur d'état servant à évaluer l'acidité ou la basicité d'un milieu, plutôt que comme paramètre reflétant l'activité, et donc le potentiel chimique de l'espèce que nous avons appelée jusqu'à présent du nom historique de « ion hydrogène ». D.A. MacInnes estimait même que le pH d'un milieu est une caractéristique tout aussi courante que sa température [15].

Cette situation, pour les milieux usuels tout au moins, est le résultat des progrès de la mesure électrométrique dans la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, avec la mise au point de l'électrode de verre et du pH-mètre. Pour l'électrode de verre, l'histoire commence vraiment en 1906 lorsque le biologiste M. Cremer rapporte la première observation d'une différence de potentiel entre deux solutions d'acidité différente, séparées par une membrane de verre [16a]. Trois ans plus tard, F. Haber et Z. Klemensiewicz montrent que le potentiel développé sur une membrane de verre varie en fonction de la concentration des ions hydrogène, comme celui d'une électrode à hydrogène [16b]. Mais le progrès décisif fut l'utilisation par D.A. MacInnes et M. Dole d'un verre de solidité suffisante, présentant à la fois une résistance électrique réduite et une sélectivité satisfaisante vis-à-vis des ions hydrogène [17].

L'étape suivante fut la construction par A.O. Beckman d'un amplificateur électronique permettant de réaliser des mesures potentiométriques sans la méthode d'opposition, et ce malgré la résistance du verre, dont on pouvait même accroître l'épaisseur pour rendre les électrodes moins fragiles. Le pH-mètre était né ; sa commercialisation commença en 1935, avec l'avenir que l'on connaît [18].

## **Le pH de milieux complexes : retour au conceptuel**

L'avènement du pH-mètre et de l'électrode de verre avait fait régresser la mise en œuvre des méthodes colorimétriques, très utilisées au tournant du XX<sup>e</sup> siècle pour sonder les milieux aqueux homogènes. En revanche, surtout à cause de la demande de la biologie, on observe actuellement une recrudescence de l'usage de colorants, généralement fluorescents, utilisés *in situ* dans des milieux complexes souvent microhétérogènes, en particulier en imagerie (figure 3) [19a] ; se sont également développés les senseurs optiques de pH, dispositifs complets comportant le plus souvent source d'excitation, fibre optique, colorant et détecteur [19b].

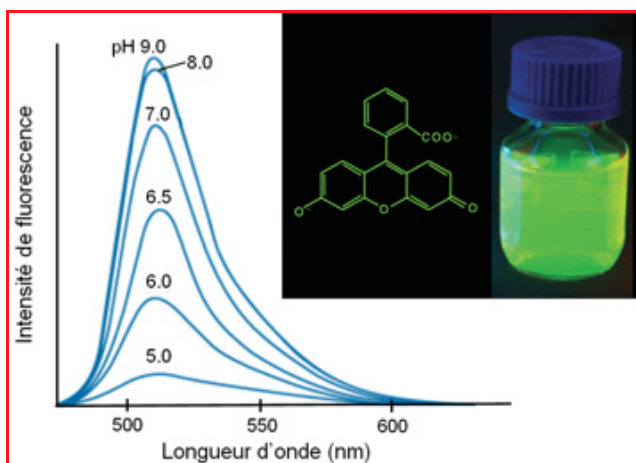


Figure 3 - L'intensité de fluorescence de la fluorescéine, le plus ancien colorant fluorescent synthétique (Baeyer, 1871), varie en fonction du pH dans le domaine 5-8 ( $pK_A = 6,4$ ;  $\lambda_{exc} = 488$  nm). Cette sonde de pH est donc bien adaptée aux milieux biologiques.

Comme Sørensen l'avait déjà observé en qualifiant cet effet d'« erreur de sel », l'information donnée par un indicateur coloré InH dépend de la force ionique du milieu. La couleur observée au voisinage de  $pH = pK_A$  résulte de l'addition des absorbances des deux formes In et InH ; or, comme le montre l'équation de Henderson-Hasselbalch, les concentrations relatives  $c(In)$  et  $c(InH)$  de ces dernières dépendent, à un pH donné, de la valeur des coefficients d'activité  $\gamma_{In}$  et  $\gamma_{InH}$ , qui sont eux-mêmes fonction de la force ionique, et ce d'autant plus que les formes InH et In de l'indicateur sont chargées :

$$pH = pK_A + \log \frac{c(In)}{c(InH)} + \log \frac{\gamma_{In}}{\gamma_{InH}} - \log a_{H_2O}$$

En outre, la mesure dépend aussi de l'activité de l'eau  $a_{H_2O}$  qui peut sensiblement différer de 1 dans des environnements confinés, en particulier biologiques, ou dans des matrices comme des gels, des polymères, etc. Il faut alors développer des stratégies pour réaliser la mesure la plus fiable possible : conception d'une molécule d'indicateur entrant au minimum en interaction avec son environnement, adaptation de la méthode de détermination (mesures ratiométriques, utilisation de plusieurs colorants, etc.).

Parallèlement à l'utilisation de colorants, de nouvelles méthodes sont aujourd'hui développées mettant en œuvre diverses techniques dont certaines très sophistiquées, ainsi que dans certains cas des nanoparticules (d'or ou d'argent, de polymères, etc.) comme sondes ou comme supports de molécules indicatrices.

Dans des conditions d'environnement complexe et/ou de systèmes non à l'équilibre, la signification des résultats suppose une vigilance accrue et une analyse des phénomènes qui ramène aux questions fondamentales associées à la structure du milieu ; le potentiel chimique de  $H^+$  et donc son activité dépendent en effet de son environnement, c'est-à-dire des interactions tant électrostatiques que spécifiques. Un exemple en est donné par les calculs effectués pour comprendre le gradient de pH qui s'établit entre la surface de la peau (pH de 4 à 6) et les tissus (pH  $\approx$  7,4), sur l'épaisseur des 10 à 20  $\mu m$  de la couche cornée [20]. La réflexion sur la nature même de  $H^+$  est donc inéluctable.

## Et l'ion hydrogène dans tout cela ?

Il y a cent ans, Sørensen considérait l'ion hydrogène  $H^+$  comme une espèce ionique semblable aux autres, ayant la

particularité de migrer plus rapidement que tous les autres ions, propriété partagée dans une moindre mesure avec les ions hydroxyle  $OH^-$  [6a]. On sait aujourd'hui que  $H^+$  (dont le nom rigoureux est « hydron », mais dont l'usage, ignorant la faible abondance isotopique du deutérium et du tritium, a consacré celui de « proton ») est une espèce dont la nature est intimement liée à la structure de l'eau et aux fluctuations de charge dont cette dernière est le siège.  $H^+$  se manifeste sous forme de clusters d'eau protonés  $H(H_2O)_n^+$  dont la géométrie et la dynamique font actuellement l'objet d'importantes recherches, expérimentales et théoriques. La difficulté à les caractériser est considérable. Par exemple, si le spectre de vibration de  $H_3O^+$  ( $n = 1$ ) était déjà déterminé, il a fallu une trentaine d'années pour parvenir à calculer celui du cation de Zundel,  $H(H_2O)_2^+$  ou  $H_5O_2^+$  [21].

Quant à la propagation du proton, elle demeure aussi l'objet d'intenses recherches, mais il est admis maintenant qu'elle résulte d'une translocation rapide des charges dans le réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de l'eau, la vitesse étant limitée par la réorganisation structurale qui permet le saut de la charge d'un site à l'autre. À cet égard, il faut rendre hommage au mécanisme visionnaire proposé par C.J.T. von Grothuss en 1806 pour rendre compte de la conduction du courant par l'eau lors de l'électrolyse. Ce dernier proposait que le transfert des charges s'effectue le long de chaînes de molécules d'eau dipolaires  $o-h$  ou  $\ominus \oplus$  [22]. Le caractère prémonitoire de cette interprétation n'est salué que depuis quelques dizaines d'années, depuis les connaissances structurales acquises sur l'eau. En revanche, rien ne permettait, il y a une centaine d'années, d'en percevoir l'importance, comme en atteste cette observation d'Arrhenius dans son *Textbook of Electrochemistry* : « *The Grothuss view cannot be correct* » [3b].

Au terme de cette évocation, on remarque que le pH, grandeur originale car conceptuellement non mesurable et pourtant tellement mesurée qu'on n'imaginerait ni s'en passer ni la remplacer, n'a cessé de cristalliser sur lui de nombreuses questions. Les plus excitantes aujourd'hui se rapportent à la structure et la dynamique de l'eau dont l'ion hydrogène en solution n'est qu'une manifestation, que cette eau soit libre ou engagée dans des environnements complexes, en particulier biologiques.

Né de la fertilité des physico-chimistes et des biochimistes de la fin du XIX<sup>e</sup> et du début du XX<sup>e</sup> siècle, le pH, mal aimé des étudiants, méritait qu'on raconte son histoire, qu'on mesure la portée des phénomènes physico-chimiques qu'il recèle, dont beaucoup d'aspects sont encore à dévoiler.

## Remerciements

L'auteur, qui a rencontré le meilleur accueil auprès de Ulla Høyer et Helle Løvborg de la bibliothèque du Carlsberg Research Center (Copenhague-Valby), tient à remercier vivement ces dernières, en particulier pour les documents fournis. De très chaleureux remerciements sont également adressés au professeur Ragnar Bye du département de Pharmacie de l'Université d'Oslo pour l'amabilité avec laquelle il a transmis informations et documents.

## Notes et références

- (1) NDLR : pour des raisons de planning éditorial très chargé, nous n'avons pas été en mesure de publier cet article (soumis en juin 2009) l'année du centenaire de la naissance du pH.



- [1] Sørensen S.P.L., a) Études enzymatiques II, *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, **1909**, 8, p. 1 et 396 ; b) Enzymstudien II, *Biochem. Zeitschrift*, **1909**, 21, p. 131.
- [2] Kjeldahl J., Nogle lagttagelser over Invertin, *Medd. Carlsberg Lab.*, **1881**, 1, p. 331 ; résumé en français : *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, **1881**, 1 p. 186.
- [3] Arrhenius S., a) Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Zeitschrift Phys. Chem.*, **1887**, 1, p. 631 ; b) *Textbook of Electrochemistry*, Longmans, Green and Co, New York, **1902**.
- [4] Jørgensen H., *Théorie, Mesure et Applications du pH*, Dunod, Paris, **1938**.
- [5] Szabadváry F., Development of the pH concept. A historical survey, *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, p. 105 (traduit par R.E. Oesper).
- [6] a) Kohlrausch F., Über das Leitungsvermögen einiger Electrolyte in aüsserst verdünnter wässeriger Lösung, *Ann. Phys. Chem.* (Weinheim), **1885**, 26, p. 161 ; b) Kohlrausch F., Heydweiller A., Über reines Wasser, *Wied. Ann.*, **1894**, 53, p. 209.
- [7] Friedenthal H., Die Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren, *Zeitschrift Elektrochem.*, **1904**, 10, p. 113.
- [8] Clark W.M., *The Determination of Hydrogen Ions*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, a) 1<sup>ère</sup> éd., **1920**, p. 36 ; b) 2<sup>e</sup> éd., **1922** ; c) 3<sup>e</sup> éd., **1928**.
- [9] a) Norby J.G., The origin and the meaning of the little p in pH, *Trends Bioch. Sc.*, **2000**, 25(1), p. 36 ; b) Jensen W.B., The symbol for pH, *J. Chem. Educ.*, **2004**, 81, p. 21 ; c) Bye R., Acidity and the 'p' in pH, *Educ. Chem.*, **2005**, 42(6), p. 149.
- [10] Wherry E.T., a) The statement of acidity and alkalinity, with special reference to soils, *J. Wash. Acad. Sci.*, **1919**, 9, p. 305 ; b) New method of stating hydron concentration, *Bull. Wagner Free Inst. Sci.*, **1927**, 2, p. 59 ; c) Wherry E.T., Adams, E.Q., Methods of stating acidity, *J. Wash. Acad. Sci.*, **1921**, 11, p. 197.
- [11] a) Debye P., Hückel E., Zur Theorie der Elektrolyte, *Physik. Zeitschrift*, **1923**, 24, p. 185 ; b) Postérieurement à la théorie de Debye et Hückel qui n'est applicable qu'aux solutions diluées, de nombreuses approches semi-empiriques ont vu le jour afin de modéliser les solutions ioniques de concentration finie. La modélisation dont on peut penser qu'elle permet le mieux d'ajuster les résultats expérimentaux aujourd'hui est due à K.S. Pitzer (Pitzer K.S., Thermodynamics of electrolytes I et II, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, p. 268 et **1973**, 77, p. 2300 ; *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Pitzer K.S. (éd.), 2<sup>e</sup> éd., CRC Press, Boca Raton, **1991**).
- [12] Sørensen S.P.L., Linderstrøm-Lang K., On the determination and value of  $\pi_0$  in electrometric measurement of hydrogen ion concentrations, *C.R. Trav. Lab. Carlsberg*, **1924**, 15, n° 1.
- [13] a) Feldman I., Use and abuse of pH measurements, *Anal. Chem.*, **1956**, 28(12), p. 1859 ; b) Bates R.G., *Determination of pH. Theory and Practice*, 2<sup>e</sup> éd., Wiley, New York, **1973**.
- [14] a) Covington A.K., Bates R.G., Durst R.A., Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (IUPAC Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57(3), p. 531 ; b) Kristensen H.B., Salomon A., Kokholm G., International pH scales and certification of pH, *Anal. Chem.*, **1991**, 63(18), p. 885A ; c) Baucke F., The definition of pH. Proposal of improved IUPAC recommendations, *PTB-Bericht W-Physikalisch-Technische Bundesanstalt*, **1997**, PTB-W-68, p. 10 ; d) Buck R.P. et al., Measurement of pH. Definition, standards and procedures (IUPAC Recommendations 2002), *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74(11), p. 2169 ; e) Philippe R. et al., Banc de référence de pH-métrie, [www.lne.fr/publications/actes\\_11e\\_congres\\_metrologie/185](http://www.lne.fr/publications/actes_11e_congres_metrologie/185).
- [15] MacInnes D.A., pH, *Scientific American*, **1951**, 184(1), p. 40.
- [16] a) Cremer M., *Zeitschrift Biol.*, Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Betrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten, **1906**, 47, p. 562 ; b) Haber F., Klemensiewicz Z., Über elektrische Phasengrenzkräfte, *Zeitschrift phys. Chem.*, **1909**, 67, p. 385.
- [17] MacInnes D.A., Dole M., a) Tests of a new type of glass electrode, *Ind. and Eng. Chem. (Analytical Ed.)*, **1929**, 1(2), p. 57 ; b) The behavior of glass electrodes of different compositions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52(1), p. 29.
- [18] Tarbell D.S., Tarbell, A.T., The development of the pH meter, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, p. 133.
- [19] a) Valeur B., *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, Chap. 10 ; b) Narayanaswamy R., Wolfbeis O.S., *Optical Sensors. Industrial, Environmental and Diagnostic Applications*, Springer, Berlin-Heidelberg, **2004**.
- [20] Åberg C., Wennerström H., Sparr E., Transport processes in responding lipid membranes: a possible mechanism for the pH gradient in the *Stratum corneum*, *Langmuir*, **2008**, 24, p. 8061.
- [21] Vendrell O., Gatti F., Meyer H.-D., Strong isotope effects in the infrared spectrum of the Zundel cation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 352.
- [22] a) de Grothuss C.J.T., Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.*, **1806**, LVIII, p. 54 ; b) Cukierman, S., Et tu, Grothuss! and other unfinished stories, *Biochim. Biophys. Acta*, **2006**, 1757, p. 876 ; c) Daninos F., La danse du proton, *La Recherche*, **2009**, 429, p. 10.



### Élisabeth Bardez

est professeur des universités au Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)\*.

\*1 CNAM, 292 rue Saint-Martin, F-75141 Paris Cedex 03.

Courriel : elisabeth.bardez@cnam.fr

2 Laboratoire PPSM, ENS-Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex.

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !

