

RECOMMANDATION
INTERNATIONALE

OIML R 54
Edition 1981 (F)

ECHELLE de pH des SOLUTIONS AQUEUSES

pH scale for aqueous solution

OIML R 54 Edition 1981 (F)



ORGANISATION INTERNATIONALE
DE METROLOGIE LEGALE

INTERNATIONAL ORGANIZATION
OF LEGAL METROLOGY

Avant-propos

L'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML) est une organisation intergouvernementale mondiale dont l'objectif principal est d'harmoniser les réglementations et contrôles métrologiques mis en œuvre par les services nationaux de métrologie, ou organismes apparentés, de ses Etats Membres. Les principales catégories de publication de l'OIML sont :

- **Les Recommandations Internationales (OIML R)**, qui sont des modèles de réglementations fixant les caractéristiques métrologiques d'instruments de mesure et les méthodes et moyens de contrôle de leur conformité; les États Membres de l'OIML doivent, dans la mesure du possible, mettre en application ces Recommandations;
- **Les Documents Internationaux (OIML D)**, qui sont de nature informative et destinés à améliorer l'activité des services de métrologie;
- **Les Guides Internationaux (OIML G)**, qui sont de nature informative et qui sont destinés à donner des directives pour la mise en application à la métrologie légale de certaines exigences; et
- **Les Publications de Base Internationales (OIML B)**, qui définissent les règles de fonctionnement des différentes structures et systèmes OIML.

Les projets de Recommandations, Documents et Guides OIML sont élaborés par des Comités Techniques ou Sous-Comités Techniques composés de représentants d'États Membres. Certaines institutions internationales et régionales y participent également à titre consultatif. Des accords de coopération ont été conclus entre l'OIML et certaines institutions, telles que l'ISO et la CEI, pour éviter des prescriptions contradictoires; en conséquence les fabricants et utilisateurs d'instruments de mesure, les laboratoires d'essais, etc. peuvent appliquer simultanément les publications OIML et celles d'autres institutions.

Les Recommandations internationales, Documents et Guides sont publiés en français (F) et en anglais (E) et sont révisés périodiquement.

De plus l'OIML participe à la publication de **Vocabulaires (OIML V)** et mandate périodiquement des Experts en métrologie légale pour rédiger des **Rapports d'Expert (OIML E)**. Les Rapports d'Expert sont destinés à fournir des informations et conseils aux autorités de métrologie, et reflètent uniquement le point de vue de leur auteur, en dehors de toute participation d'un Comité Technique ou d'un Sous-Comité Technique, ou encore de celle du CIML. Ainsi, ils ne reflètent pas nécessairement l'opinion de l'OIML.

Cette publication - référence OIML R 54, édition 1981 (F) – a été élaborée par le Sous-Comité Technique OIML TC 17/SC 3 *pH-métrie*. Elle a été sanctionnée par la Conférence Internationale de Métrologie Légale en 1981.

Les Publications OIML peuvent être téléchargées depuis le site internet de l'OIML sous la forme de fichiers PDF. Des informations complémentaires sur les Publications OIML peuvent être obtenue au siège de l'Organisation:

Bureau International de Métrologie Légale
11, rue Turgot - 75009 Paris - France
Téléphone: 33 (0)1 48 78 12 82
Fax: 33 (0)1 42 82 17 27
E-mail: biml@oiml.org
Internet: www.oiml.org

ECHELLE de pH des SOLUTIONS AQUEUSES

La présente Recommandation concerne l'échelle de pH des solutions aqueuses et fixe les valeurs de pH des solutions tampons qui reproduisent cette échelle dans l'intervalle de température de 0 °C à 95 °C.

La valeur de pH correspond au logarithme négatif de l'activité ionique d'hydrogène dans la solution, compte tenu des hypothèses non-thermodynamiques citées en Annexe :

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+}$$

1. L'échelle de pH est basée sur les valeurs reproductibles de pH des solutions tampons suivantes :

— solution de tétraoxalate de potassium

$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$;

— solution d'hydrogéntartrate de potassium

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{saturée à } 25 \text{ °C}$;

— solution de dihydrogénéocitrate de potassium

$\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - 0,05 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$;

— solution de dihydrogénéophthalate de potassium

$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 - 0,05 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$;

— solution de dihydrogénéophosphate de potassium

$\text{KH}_2\text{PO}_4 - 0,025 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$

et d'hydrogénéophosphate de sodium

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 0,025 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$;

— solution de dihydrogénéophosphate de potassium

$\text{KH}_2\text{PO}_4 - 0,008695 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$

Et d'hydrogénéophosphate de sodium

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 0,03043 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$;

— solution de tétraborate de sodium

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} - 0,01 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$;

— solution d'hydrogénocarbonate de sodium

$\text{NaHCO}_3 - 0,025 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$

et de carbonate de sodium

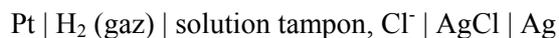
$\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,025 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$;

— solution d'hydroxyde de calcium

$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{saturée et filtrée à } 25 \text{ °C}$.

2. Les valeurs de pH des solutions tampons sont présentées dans le tableau 1.

Elles ont été déterminées par mesurage de la force électromotrice de l'élément hydrogène – chlorargent sans transport, du type :



et par calcul.

La méthode du calcul est exposée en Annexe.

Les valeurs de pH des solutions indiquées peuvent être réalisées avec une erreur ne dépassant pas 0,01 unité pH.

Tableau 1 – valeur de pH des solutions tampons

Température °C	$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mol/kg H_2O [1]	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ saturée à 25 °C [1]	$\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,05 mol/kg H_2O [2]	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0,05 mol/kg H_2O [1]
0	1,666	-----	3,863	4,003
5	1,668	-----	3,840	3,999
10	1,670	-----	3,820	3,998
15	1,672	-----	3,802	3,999
20	1,675	-----	3,788	4,002
25	1,679	3,557	3,776	4,008
30	1,683	3,552	3,766	4,015
35	1,688	3,549	3,759	4,024
38	1,691	3,548	-----	4,030
40	1,694	3,547	3,753	4,035
45	1,700	3,547	3,750	4,047
50	1,707	3,549	3,749	4,060
55	1,715	3,554	-----	4,075
60	1,723	3,560	-----	4,091
70	1,743	3,580	-----	4,126
80	1,766	3,609	-----	4,164
90	1,792	3,650	-----	4,205
95	1,806	3,674	-----	4,227

Tableau 1 (suite) – valeurs de pH des solutions tampons

Température °C	KH ₂ PO ₄ 0,025 mol/kg H ₂ O + Na ₂ H PO ₄ 0,025 mol/kg H ₂ O [1]	KH ₂ PO ₄ 0,008695 mol/kg H ₂ O + Na ₂ H PO ₄ 0,03043 mol/kg H ₂ O [1]	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O 0,01 mol/kg H ₂ O [1]	Na H CO ₃ 0,025 mol/kg H ₂ O + Na ₂ CO ₃ 0,025 mol/kg H ₂ O [2]	Ca (OH) ₂ Saturée à 25 °C [1]
0	6,984	7,534	9,464	10,317	13,423
5	6,951	7,500	9,395	10,245	13,207
10	6,923	7,472	9,332	10,179	13,003
15	6,900	7,448	9,276	10,118	12,810
20	6,881	7,429	9,225	10,062	12,627
25	6,865	7,413	9,180	10,012	12,454
30	6,853	7,400	9,139	9,966	12,289
35	6,844	7,389	9,102	9,925	12,133
38	6,840	7,384	9,081	-----	12,043
40	6,838	7,380	9,068	9,889	11,984
45	6,834	7,373	9,038	9,856	11,841
50	6,833	7,367	9,011	9,828	11,705
55	6,834	-----	8,985	-----	11,574
60	6,836	-----	8,962	-----	11,449
70	6,845	-----	8,921	-----	-----
80	6,859	-----	8,885	-----	-----
90	6,877	-----	8,850	-----	-----
95	6,886	-----	8,833	-----	-----

ANNEXE

Les valeurs de pH indiquées dans la présente Recommandation ont été calculées d'après la formule :

$$pH = -\lg a_{H^+} \equiv p(a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^\circ + \lg \gamma_{Cl^-}$$

L'expression $p(a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^\circ$ a été déterminée par extrapolation à la concentration nulle d'ions de chlorure, suivant la méthode des moindres carrés, à partir d'au moins trois valeurs de $p(a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^\circ$. Ces dernières sont calculées d'après les résultats du mesurage de la force électromotrice d'un élément hydrogène-chlorargent, dans des solutions tampons de faibles concentration de chlorure de sodium ou potassium (p. ex. : 0,01 ; 0,015 ; 0,02 mol/kg H₂O).

Les valeur de $p(a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^\circ$ et $\lg \gamma_{Cl^-}$ ont été calculées d'après les formules :

$$p(a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^\circ = \frac{(E - E^\circ) \cdot F}{RT \cdot \ln 10} + \lg m_{Cl^-};$$

$$\lg \gamma_{Cl^-} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}};$$

Où:

- E — force électromotrice mesurée de l'élément hydrogène-chlorargent, V
- E° — potentiel normal de l'électrode chlorargent, V
la valeur de E° en fonction de la température est donnée dans le Tableau 2
- F — constante de Faraday ; $F = 96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- R — constante des gaz ; $R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T — température thermodynamique, K
- m_{Cl^-} — molalité d'ion de chlorure, mol/kg
- A — coefficient dont la valeur en fonction de la température est donnée dans le Tableau 2
- I — force ionique de la solution, mol/kg, calculée d'après la formule:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

Où m_i et z_i sont : la molalité et la valance électrique respectivement, de chaque type d'ion dans la solution ; les valeurs de la force ionique sont données dans le Tableau 3.

Tableau 2 – Potentiel normal E° et coefficient A en fonction de la température

Température °C	E° [3] V	A [1]
0	0,23655	0,4918
5	0,23413	0,4952
10	0,23142	0,4988
15	0,22857	0,5026
20	0,22557	0,5066
25	0,22234	0,5108
30	0,21904	0,5150
35	0,21565	0,5196
38	0,21352	0,5224
40	0,21208	0,5242
45	0,20835	0,5291
50	0,20449	0,5341
55	0,20056	0,5393
60	0,19649	0,5448
70	0,18782	0,5562
80	0,17873	0,5685
90	0,16952	0,5817
95	0,16511	0,5886

Tableau 3 – Force ionique I des solutions tampons en fonction de la température

Solution tampon	Molalité mol/kg	Température °C	I mol/kg
Tétraoxalate de potassium [4]	0,05	0	0,0772
		5	0,0770
		10	0,0767
		15	0,0765
		20	0,0763
		25	0,0760
		30	0,0758
		35	0,0755
		40	0,0753
		45	0,0751
		50	0,0749
		55	0,0747
		60	0,0744
Hydrogénotartrate de potassium [5]	solution saturée à 25 °C	25-95	0,04
Dihydrogénéocitrate de potassium [2]	0,05	0	0,0527
		5	0,0526
		10	0,0526
		15	0,0526
		20	0,0526
		25	0,0526
		30	0,0526
		35	0,0525
		40	0,0525
		45	0,0524
50	0,0524		
Hydrogénophtalate de potassium [6]	0,05	0-60	0,0535
		65-95	0,053
Dihydrogénophosphate de potassium + Hydrogénophosphate de sodium [7]	0,025 0,025	0-95	0,1

Table 3 (suite.) - Force ionique I des solutions tampons en fonction de la température

Solution tampon	Molalité mol/kg	Température °C	I mol/kg
Dihydrogénophosphate de potassium + Hydrogénophosphate de sodium [7]	0,008695 0,03043	0-50	0,1
Tétraborate de sodium [7]	0,01	0-95	0,02
Hydrogénocarbonate de sodium + Carbonate de sodium [2]	0,025 0,025	0	0,1
		5	0,1
		10	0,0999
		15	0,0999
		20	0,0999
		25	0,0999
		30	0,0998
		35	0,0998
		40	0,0997
		45	0,0996
50	0,0995		
Hydroxyde de calcium [8]	solution saturée à 25 °C	0	0,054
		5	0,053
		10	0,051
		15	0,050
		20	0,050
		25	0,049
		30	0,049
		35	0,048
		40	0,048
		45	0,048
50	0,047		
55	0,047		
60	0,047		

REFERENCES

- [1] R.G. BATES, J. Res. Nat. Bur. Stand., **66A** 179 (1962)
- [2] B.R. STAPLES and R.G. BATES, J. Res. Nat. Bur. Stand., **73A** 38 (1969)
- [3] R.G. BATES and V.E. BOWER, J. Res. Nat. Bur. Stand., **53** 283 (1954)
- [4] V.E. BOWER, R.G. BATES and E.R. SMITH, J. Res. Nat. Bur. Stand., **51** 189 (1953)
- [5] R.G. BATES, V.E. BOWER, R.G. MILLER and E.R. SMITH, J. Res. Nat. Bur. Stand., **47** 433 (1951)
- [6] WJ. HAMER, G.D. PINCHING and S.F. ACREE, J. Res. Nat. Bur. Stand., **36** 47 (1946)
- [7] V.E. BOWER and R.G. BATES, J. Res. Nat. Bur. Stand., **59** 263 (1957)
- [8] R.G. BATES: Determination of pH, Wiley, New-York, 1965