

LE CONCEPT D'ACTIVITÉ IONIQUE EN SOLUTION AQUEUSE ET SES APPLICATIONS À L'ÉTUDE DES SOLS SALÉS

III - METHODOLOGIE DE L'UTILISATION D'UNE ELECTRODE SPECIFIQUE POUR LA MESURE D'UNE ACTIVITE IONIQUE OU D'UNE CONCENTRATION DANS UNE SOLUTION NATURELLE : CAS DE L'ELECTRODE SODIUM

LE BRUSQ J.-Y.

L'étude des interactions solutions aqueuses - minéraux nécessite l'introduction du concept d'activité ionique dès que l'on veut interpréter les observations expérimentales (composition chimique d'une solution naturelle et son évolution dans certaines circonstances) dans le cadre de la thermodynamique chimique. En général, les activités ioniques sont calculées à partir des concentrations de tous les ions présents, grâce à différents modèles théoriques, qui introduisent d'ailleurs des hypothèses extra-thermodynamiques non vérifiables expérimentalement (LE BRUSQ, 1982).

Dans le cas de l'ion H^+ , une échelle conventionnelle d'activité, dite 'quasi-thermodynamique', matérialisée par des solutions tampons, (BATES, 1972) et l'utilisation d'une électrode de verre, permettent la mesure directe du cologarithme de l'activité de H^+ :

$$pH = - \log a_H$$

Aussi, le pH peut être directement utilisé dans les calculs thermodynamiques, contrairement aux concentrations, sauf conditions particulières (solution très diluée, pas d'agents complexants).

Nous avons, de façon similaire, mis au point une méthodologie d'utilisation de l'électrode spécifique Sodium pour la mesure de l'activité de Na^+ dans des solutions naturelles. La gamme de concentration et de composition de nos solutions a été volontairement restreinte, au profit du nombre de répétitions des mesures, mais la méthodologie dégagée a une portée générale.

Nous indiquerons également les précautions à prendre pour la mesure d'une concentration à l'aide de cette électrode.

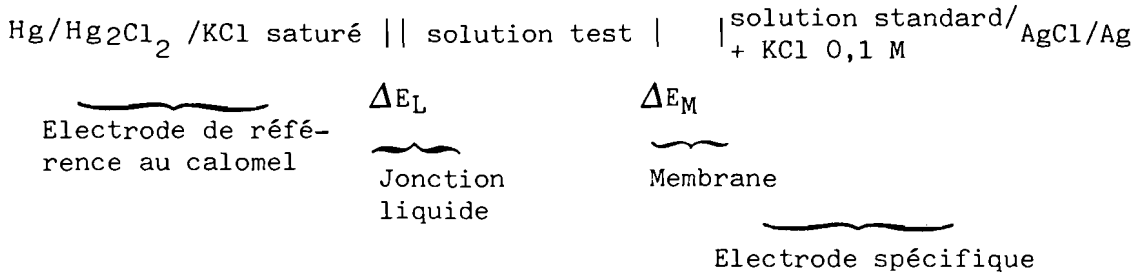
9/11/89
7332

DEP-LEB

1 - Considérations théoriques :

1.1. Principe de Fonctionnement de l'électrode spécifique :

Un couple électrode de référence - électrode spécifique pour être schématisé de la façon suivante :



Un millivoltmètre mesure la différence de potentiel $E - E_0$ entre les 2 électrodes. Cette différence comporte deux termes variables :

- ΔE_L : potentiel de jonction liquide. Il est dû à la diffusion des ions de l'électrode de référence (K^+ , Cl^-) vers la solution test. Ce terme dépend à la fois de la composition du liquide de remplissage de l'électrode et de la solution test. Très souvent, on suppose ce terme constant, ce qui n'est qu'une approximation, surtout lorsque la force ionique de la solution-test est élevée.
- ΔE_M : différence de potentiel à travers la membrane de l'électrode spécifique. Soit i l'ion auquel l'électrode est sensible. On a :

$$(1) \quad E_M = \frac{RT}{z_i F} \text{Log} \frac{(a_i) \text{ sol. test}}{(a_i) \text{ sol standard}}$$

z_i est la valence de l'ion i
 $(a_i) \text{ sol. standard}$ est constant.

Donc, si on suppose ΔE_L constant, on peut écrire :

$$(2) \quad E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \text{Log} (a_i) \text{ sol. test} \quad (\text{Loi de Nernst}).$$

$$(3) \quad E = E_0 + \frac{0,0592}{z_i} \log (a_i) \text{ sol. test.}$$

E est en volts.

Remarquons qu'il existe des cellules électro-chimiques sans jonction liquide. Mais alors, la différence de potentiel $E - E_0$ dépend aussi de l'activité de Cl^- dans la solution test : on mesurera par exemple le produit des activités $(a_i)(a_{Cl})$ où i est un cation monovalent. Le problème de la détermination des activités ionique a_i et a_{Cl} se pose donc encore. Ceci explique que l'échelle de pH soit 'quasi-thermodynamique', car une hypothèse inverifiable sur les activités respectives de H^+ et Cl^- a dû être posée pour son établissement. Nous rencontrerons le même problème avec toutes les électrodes spécifiques.

1.2. Conséquences méthodologiques pour la mesure d'une activité

D'après ce qui précède, la mesure de l'activité de i dans la solution test suppose que soient réalisées les conditions suivantes :

- On dispose d'un étalon où a_i est connu, de façon à déterminer E_0 . On peut choisir une solution diluée, pour laquelle $a_i \approx m_i$ selon la convention la plus couramment utilisée. Par exemple, pour $NaCl$ 10^{-4} M, $a_{Na} = 0,988 \cdot 10^{-4}$. On suppose ensuite que la réponse de l'électrode est nernstienne (pente de $59/z_i$ mV pour une variation d'activité de 1 à 10). En réalité, le constructeur ORION indique pour son électrode Sodium 9411 une pente de 57 mV, pour son électrode Potassium 9319 une pente de 56 mV. D'où la condition suivante :
- On dispose de 2 étalons d'activités connues. Les mesures se font ensuite par interpolation entre les activités des 2 étalons.
- la composition et la force ionique de la solution test ne varient pas trop largement, afin que ΔE_L soit à peu près constant. Ceci pourrait être obtenu en ajoutant à la solution test et aux étalons un ajusteur de force ionique (voir § 3). Mais alors, on ne mesure plus l'activité de i dans la solution de départ, ce qui nous a conduit à éliminer cette procédure.

Nous proposons donc la procédure expérimentale suivante :

- L'activité de l'ion i , dans des solutions étalons de concentrations connues, est calculée à l'aide d'un modèle théorique donné. Plusieurs modèles sont possibles (LE BRUSQ, 1982). Nous en avons retenu deux, fréquemment utilisés par les géochimistes :
 - . un modèle basé sur la formule de Debye et Hückel et sur l'existence de paires d'ions (DROUBI et al. 1976) (noté 't' par la suite).
 - . un modèle à coefficients d'interaction variables, développé par Pitzer (HARVIE C.E., WEARE, J.H. 1980) (noté 'p' par la suite).

Ces deux modèles diffèrent notamment sur le point suivant : le premier retient l'hypothèse de Mac Innes ($\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$), le second étend cette hypothèse à tous les couples anion-cation de même valence en solution pure. Nous avons montré par ailleurs que ce dernier modèle reproduit bien mieux les mesures expérimentales d'activité moyenne de sels dès que la force ionique atteint 0,1.

Les hypothèses mentionnées ci-dessus n'ayant pas de base expérimentale sûre, il nous a paru intéressant de comparer les prédictions des 2 modèles avec les mesures obtenues avec une électrode.

- Les solutions étalons retenues pour les mesures d'activités des cations sont des chlorures simples (Na Cl, KCl, Mg Cl₂...). Ces sels sont ceux qui se rapprochent le mieux des électrolytes fort. Notamment, la formation de paires d'ions (NaCl⁰, MgCl⁺...) est supposée négligeable, ce qui évite la détermination de leurs constantes de dissociation dans le cas du modèle 't'. En outre, la solubilité de ces sels est élevée, et les données sur leur activité moyenne sont fiables.
- L'étalonnage en activité étant effectué, on peut ensuite mesurer, pour un cation donné, son activité en présence de divers anions (SO₄⁼, NO₃⁻...) ou d'autres cations susceptibles d'interférer avec l'électrode spécifique concernée. La même procédure peut être suivie avec divers anions. Les activités mesurées peuvent alors être comparées avec les valeurs prédites par le modèle ayant servi à l'étalonnage. Mais on doit alors garder

présent à l'esprit le fait suivant : les écarts entre valeurs mesurées et calculées peuvent aussi bien être dus à une variation du potentiel de jonction liquide lorsque l'on remplace l'étalon par une solution test, qu'à la non-validité du modèle théorique.

L'information obtenue par cette procédure est plutôt la suivante : Peut-on remplacer la procédure de calcul des activités à l'aide d'un modèle théorique donné, par une mesure directe ? La réponse à cette question eput-être très utile lorsque l'on désire faire des mesures in situ et en continu dans un milieu où il n'est guère possible d'utiliser un ajusteur de force ionique (cf. § 3) pour faire des mesures de concentration (par exemple dans le sol, dans une nappe phréatique...).

2 - Application à un électrode spécifique Sodium

2.1. Matériel utilisé et étalonnage de l'électrode

Nous avons utilisé une électrode de verre Sodium de Radiometer (G 502 Na), et une électrode de référence ORION 9001, contenant du trichloroacétate de Lithium, montées sur un ionomètre ORION 407 A. Cet appareil présente une échelle graduée en mV (10 mV par division) et une échelle graduée directement en activité (ou en molalité), allant de 0,1 à 10 (gamme 'étalée'). Cette échelle étant plus précise que la première, nous l'avons utilisée systématiquement. Elle présente cependant l'inconvénient de ne pas donner de valeur de potentiel (0 et pentes réglables). La procédure d'utilisation de cette échelle est la suivante : on passe une gamme-étalon de chlorure de sodium (0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,5 M) en réglant le zéro et la pente pour lire (à peu près) 1 dans la solution 0,05M et 10 dans la solution 0,5 M.

Il existe une relation linéaire entre le logarithme de la valeur lue sur la graduation (appelée 'Lect' ci-dessous) et la différence de potentiel mesurée par le ionomètre. Comme on sait qu'il existe aussi une relation linéaire entre cette différence de potentiel et le logarithme de l'activité de l'ion Na^+ , on établira des droites d'étalonnage du type :

$$(4) \log (a_{\text{Na}^+}) = \alpha \log (\text{Lect}) + \beta$$

a_{Na^+} a été calculé pour les solutions étalons par les 2 modèles théoriques présentés plus haut ($\log K_{\text{NaCl}^*} = 0,85$ pour le modèle 't').

Les valeurs données par les 2 modèles différant légèrement, on obtiendra deux droites d'étalonnage distinctes. On donne dans le tableau 1 un exemple des valeurs lues lors d'un passage de la gamme.

m_{Na^+}	$a_{\text{Na}^+ \text{ t}}$	$a_{\text{Na}^+ \text{ p}}$	Lecture
0,05	0,0409	0,041005	0,94
0,1	0,0772	0,0777	1,93
0,2	0,145	0,146	3,99
0,5	0,333	0,340	10

Tableau 1 : Activités calculées et Lectures sur l'échelle pour un passage de la gamme étalon.

Deux droites d'étalonnage peuvent alors être calculées :

$$(5) \log a_{\text{Na}^+ \text{ t}} = 0,8856 \log (\text{Lect}) - 1,366$$

$$r = 0,99996$$

$$(6) \log a_{\text{Na}^+ \text{ p}} = 0,8928 \log (\text{Lect}) - 1,365$$

$$r = 0,99993$$

Il est évident qu'on ne peut décider à priori laquelle de ces deux droites doit être utilisée de préférence.

2.2. Mesures d'activité en présence d'un autre anion

Nous avons préparé ensuite des solutions de Na_2SO_4 , et mesuré les activités en utilisant les droites d'étalonnage ci-dessus. Quatre répétitions avec quatre étalonnages différents ont été effectués. Les valeurs moyennes mesurées, et les activités théoriques selon les deux modèles figurent dans le tableau 2.

$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$a_{\text{Na}^+ \text{ t}}^{\text{mes.}}$	Ecart-Type	$a_{\text{Na}^+ \text{ t}}^{\text{théo.}}$	Δ (%)
0,03	0,0432	0,0007	0,0430	0,47
0,05	0,0672	0,0013	0,0668	0,6
0,1	0,122	0,0010	0,121	0,8
0,3	0,295	0,007	0,309	- 4,5
$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$a_{\text{Na}^+ \text{ p}}^{\text{mes.}}$	Ecart-Type	$a_{\text{Na}^+ \text{ p}}^{\text{théo.}}$	Δ (%)
0,03	0,0433	0,0006	0,0470	- 7,9 %
0,05	0,0675	0,0014	0,0749	- 9,9 %
0,1	0,123	0,0010	0,140	- 12 %
0,3	0,300	0,008	0,370	- 23 %

Tableau 2 : Activités mesurées et théoriques de Na^+ dans Na_2SO_4

Il apparaît que l'accord entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques données par le modèle à paire d'ion est excellent. Par contre, les valeurs calculées par le modèle à coefficients d'interaction sont nettement supérieures aux valeurs mesurées.

Ces résultats sont à première vue surprenant : On peut voir sur le tableau 3, que le modèle à coefficient d'interaction donne, pour l'activité moyenne de Na_2SO_4 , des valeurs très proches des valeurs mesurées (ces dernières étant fiables et ne nécessitant pas d'hypothèses extra-thermodynamiques pour leur obtention), tandis que le modèle à paires d'ions sous-estime l'activité moyenne du sel.

$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$a_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ t}}^+$	$a_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ p}}^+$	$a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{mes.}}$
0,02	0,0188	0,0204	0,0205
0,05	0,0380	0,0425	0,0426
0,1	0,0630	0,0720	0,0718
0,5	0,198	0,216	0,214
1	0,327	0,325	0,324

Tableau 3 : Valeurs mesurées et calculées des activités moyennes de Na_2SO_4 (valeurs mesurées : International critical Tables, Mac-Graw Hill - Vol. VII, et KARAPETIANTZ, 1978.

L'explication de cette contradiction doit être la suivante :

- L'activité calculée a_{Na^+t} dépend en partie de la constante de dissociation de la paire d'ions $Na_2SO_4^-$. Nous avons ici retenu la valeur de -1,06 pour $\log K_{Na_2SO_4^-}$, valeur fréquemment citée dans la littérature (in Droubi et al. 1976). Or, cette constante a probablement été obtenue par ajustement de valeurs calculées de a_{Na^+t} avec des valeurs mesurées par une électrode spécifique. mais ce faisant, on a supposé que le potentiel de jonction liquide est le même dans une solution de NaCl et dans une solution de Na_2SO_4 où l'activité de Na^+ est la même. Ceci n'est pas prouvé comme la suite le montrera.

Remarquons qu'aucune valeur de $K_{Na_2SO_4^-}$ ne permet d'ajuster les valeurs de $a_{Na_2SO_4^t}$ à l'ensemble des valeurs mesurées données dans le tableau 3. Ceci montre l'insuffisance du modèle à paire d'ions dans la gamme de concentration considérée ici.

- L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de l'activité ionique, dans le cas du modèle à coefficients d'interaction s'explique alors par une variation du potentiel de jonction liquide selon que la solution test contient des chlorures ou des sulfates. Cette variation de potentiel passe de 2 mV dans Na_2SO_4 0,03 M à 5 mV dans Na_2SO_4 0,3 M. BARTHE et HEDING (1973) donnent des valeurs de respectivement de 1 et 3,5 mV environ pour cette variation de potentiel dans des conditions expérimentales similaires, (référence $Ag/AgCl$ avec une solution interne équitransférante) mais sans préciser la méthode utilisée pour mesurer ce potentiel. La variation du potentiel de jonction liquide n'est d'ailleurs sans doute pas la même lorsque la solution de remplissage de l'électrode de référence est modifiée.

Ce qui précède montre que les résultats de mesures à l'aide d'électrodes spécifiques doivent toujours être considérées avec prudence.

La détermination des constantes de dissociation des paires d'ions dans des solutions de forces ioniques moyennes, à l'aide d'électrodes spécifiques, paraît notamment criticable. Le recours à des solutions relativement concentrées s'impose certes pour l'étude des paires d'ions peu stables (Na SO_4^- , Na CO_3^- ...), mais les variations de potentiel de jonction rendent alors les mesures de potentiel moins significatives. Il est regrettable alors que les valeurs des constantes de dissociation citées dans la littérature soient rarement accompagnées des méthodes de mesures utilisées.

2.3. Etude de la spécificité de l'électrode

Pour pouvoir utiliser l'électrode Sodium dans des solutions naturelles contenant plusieurs sels (chlorures et sulfates de Na, K, Ca, Mg) nous avons étudié les interférences éventuelles de K, Ca, Mg avec l'électrode. Ces cations ont été ajoutés sous forme de sulfates à une solution de NaCl 0,1 M, en doses variables. Les sulfates ont été retenus de préférence aux chlorures, pour nous rapprocher des solutions naturelles, qui renferment fréquemment, en plus du NaCl dominant, des sulfates de Na, K, Ca, Mg en petites proportions (salure marine).

Remarquons que l'activité de Na^+ varie lorsqu'un autre sel est ajouté à la solution (augmentation de la force ionique et interactions spécifiques entre Na^+ et les ions ajoutés). Aussi, nous avons calculé l'activité de Na^+ et des autres cations par les deux méthodes déjà présentées, pour chaque solution.

2.3.1. Spécificité vis-à-vis de K^+

Les activités mesurées et calculées figurent dans le tableau 4 ci-après.

m_{K^+}	$a_{Na^+}^t$ mes.	Ecart-Type	$a_{Na^+}^t$ Théo. *	Δ %
0,005	0,0755	0,0011	0,0762	- 0,9
0,01	0,0745	0,0008	0,0753	- 1
0,05	0,0687	0,0011	0,0699	- 1,7
0,1	0,0640	0,0010	0,0654	- 2,1
0,2	0,0585	0,0002	0,0598	- 2,2
m_{K^+}	$a_{Na^+}^p$ mes.	Ecart-Type	$a_{Na^+}^p$ théo.	Δ %
0,005	0,0760	0,0011	0,0772	- 1,6
0,01	0,0751	0,0008	0,0768	- 2,2
0,05	0,0692	0,0011	0,0740	- 6,5
0,1	0,0644	0,0010	0,0716	- 10
0,2	0,0588	0,0002	0,0683	- 14

Tableau 4 : Valeurs mesurées et calculées de a_{Na^+} en présence de K_2SO_4

* $\log K_{KSO_4^-} = - 0,84$; $\log K_{NaSO_4^-} = - 1,06$

Remarquons tout d'abord que si on avait étalonné l'électrode en concentration, l'erreur faite en présence de K_2SO_4 0,1 M aurait été de - 2 4 % sur la mesure de Na^+ , ce qui montre bien la nécessité d'utiliser un ajusteur de force ionique pour les mesures de concentrations.

D'après les données du tableau 4, on constate les faits suivants :

- Dans le cadre du modèle à paires d'ions, les valeurs mesurées sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques, l'écart croissant avec la concentration de l'ion interférant. Cet écart est probablement la résultante de 3 causes. Deux influent sur la mesure :
 - Variation du potentiel de jonction liquide avec l'augmentation de force ionique
 - interférence du Potassium sur la réponse de l'électrode spécifique.

La troisième, (erreurs sur l'estimation de $K_{NaSO_4^-}$ et $K_{KSO_4^-}$) influe

sur les valeurs théoriques a_{Na^+} et viendrait compenser partiellement la variation du potentiel de jonction (cf. § 2.2.). La faiblesse des écarts, de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure, permet cependant de conclure à l'absence d'interférence 'apparente' notable de K^+ sur la mesure du Sodium aux concentrations utilisées.

- Dans le cadre du modèle à coefficients d'interaction, par contre, les valeurs mesurées sont nettement inférieures aux valeurs théoriques, en accord avec ce que nous avons observé au § 2.2. C'est qu'ici la troisième cause d'écart entre mesure et théorie ne vient pas, comme ci-dessus masquer la première cause.

GARRELS et CHRIST (1967) proposent pour modéliser l'interférence entre l'électrode Sodium et l'ion K^+ une relation de la forme suivante :

$$(7) \quad E = E_0 + 0,0592 \log (a_{Na^+} + k_{NaK} a_{K^+})$$

k_{NaK} est le facteur de sélectivité de l'électrode. C'est un nombre positif.

Dans le cas présent, nous devrions donner à k_{NaK} une valeur négative*, ce qui montre bien que l'interférence observée n'est que la résultante de plusieurs causes de variation de la mesure, la cause principale étant ici une variation du potentiel de jonction liquide. L'interférence 'apparente' est ici due non à l'électrode spécifique, mais à l'électrode de référence.

2.3.2. Spécificité vis-à-vis du Magnésium

Les résultats des calculs et des mesures figurent dans le tableau 5.

* Une étude complète des variations de potentiel de jonction avec divers facteurs (Force ionique, composition anionique et cationique) n'ayant pas été faite, nous avons préféré dans ce cas, ne pas donner de valeur numérique pour k_{NaK} .

$m_{Mg^{2+}}$	a_{Na^+} mes.	Ecart-Type	a_{Na^+} théo.*	Δ %
0,006	0,0742	0,0004	0,0749	- 0,9
0,01	0,0731	0,0004	0,0737	- 0,8
0,059	0,0669	0,0004	0,0656	+ 2
0,1	0,0649	0,0006	0,0612	+ 6
0,2	0,0618	0,0007	0,0570	+ 8,4
$m_{Mg^{2+}}$	a_{Na^+} mes.	Ecart-Type	a_{Na^+} théo.	Δ %
0,006	0,0747	0,0004	0,0759	- 1,6
0,01	0,0736	0,0004	0,0749	- 1,7
0,059	0,0677	0,0004	0,0677	0
0,1	0,0652	0,0006	0,0643	+ 1,4
0,2	0,0620	0,0007	0,0588	+ 5,4

Tableau 5 : Valeurs mesurées et calculées de a_{Na^+} en présence de $MgSO_4$

* $\log K_{MgSO_4} = - 2,25$

- Dans le cadre du modèle à paires d'ion, les activités mesurées sont plus fortes que les valeurs théoriques quand on est en présence de fortes quantités de magnésium. On peut alors proposer une relation exprimant l'interférence 'apparente' de Mg^{2+} sur la mesure de Na^+ :

$$(8) \quad a_{Na^+} \text{ mes.} = a_{Na^+} + 0,02 (a_{Mg^{2+}})^{\frac{1}{2}}$$

k_{NaMg} , facteur de sélectivité apparente de l'électrode vis-à-vis du magnésium est donc ici de 0,02.

- Dans le cadre du modèle à coefficients d'interaction, les activités mesurées sont inférieures aux valeurs théoriques pour des concentrations faibles en Mg^{2+} , mais supérieures pour des concentrations plus fortes en Mg^{2+} . Ceci est en accord avec ce qui a été dit plus haut :

- aux faibles concentrations en Mg^{2+} , une petite variation du potentiel de jonction liquide entraîne une sous-estimation de l'activité de Na^+
- aux fortes concentrations en Mg^{2+} , l'interférence de Mg^{2+} avec l'électrode spécifique conduit à une sur-estimation de l'activité de Na^+

2.3.3. Spécificité vis-à-vis du calcium

Les résultats des calculs et des mesures figurent dans le tableau 6.

$m_{Ca^{2+}}$	a_{Na^+} mes.	Ecart-Type	a_{Na^+} théo.*	$\Delta\%$
0,001	0,0765	0,0005	0,0767	- 0,3
0,004	0,0756	0,0002	0,0755	+ 0,1
0,006	0,0751	0,0001	0,0749	+ 0,3
0,01	0,0741	0,0005	0,0737	+ 0,5
0,02	0,0725	0,0009	0,0714	+ 1,5
$m_{Ca^{2+}}$	a_{Na^+} mes.	Ecart-Type	a_{Na^+} théo.	$\Delta\%$
0,001	0,0771	0,0005	0,0773	- 0,26
0,004	0,0762	0,0002	0,0765	- 0,4
0,006	0,0757	0,0001	0,0759	- 0,26
0,01	0,0747	0,0005	0,0750	- 0,4
0,02	0,0734	0,0009	0,0732	+ 0,3

Tableau 6 : Valeurs mesurées et calculées de a_{Na^+} en présence de $CaSO_4$.

* $\log K_{CaSO_4^0} = - 2,31$

On peut faire ici à peu près les mêmes observations que dans le cas de l'interférence avec Mg^{2+} , bien que les concentrations en Ca^{2+} utilisées soient plus faibles en raison de la solubilité limitée du sulfate de calcium.

- Dans le cadre du modèle à paires d'ions, on peut proposer pour l'interférence 'apparente' de Ca^{2+} sur la mesure de Na^+ , la relation :

$$(9) \quad a_{\text{Na}^+ \text{ mes.}} = a_{\text{Na}^+ \text{ t}} + 0,01 (a_{\text{Ca}^{2+} \text{ t}})^{1/2}$$

Le facteur de sélectivité apparent de l'électrode vis-à-vis du calcium, k_{NaCa} , est donc de 0,01, valeur proche de k_{NaMg} compte tenu des incertitudes importantes sur cette mesure.

- Dans le cadre du modèle à coefficients d'interaction, l'écart entre valeurs mesurées et théoriques est faible, et on peut conclure à l'absence d'interférences 'apparente' dans le domaine de concentration en calcium étudié.

2.3.4. Utilisation de l'électrode Sodium dans des mélanges complexes.

Nous avons réalisé 5 solutions contenant du chlorure de Sodium 0,1 M plus d'autres sels en quantités variables :

Solution 1	:	KCl 0,05 M + MgSO ₄ 0,06 M
Solution 2	:	KCl 0,2 M + MgSO ₄ 0,01 M + CaSO ₄ 0,004 M
Solution 3	:	KCl 0,1 M + MgSO ₄ 0,1 M
Solution 4	:	KCl 0,01 M + MgSO ₄ 0,006 M + CaSO ₄ 0,001 M
Solution 5	:	KCl 0,4 M + MgSO ₄ 0,03 M

Les résultats des mesures et des calculs d'activité pour Na^+ figurent dans le tableau 7. a_{Na^+} est la valeur que l'on pouvait s'attendre à trouver en prenant en compte les relations (8) et (9) exprimant les interférences de Ca^{2+} et Mg^{2+} .

La dernière colonne donne la différence, en pourcentage, entre l'activité mesurée et l'activité théorique (a_{Na^+} dans le cas du modèle à paires d'ions).

Solution	$a_{Na^+ t}$ mes.	$a_{Na^+ t}$ théo.	a_{Na^+}	Δ %
1	0,0669	0,0649	0,0673	- 0,6
2	0,0672	0,0675	0,0689	- 2,5
3	0,0640	0,0614	0,0643	- 0,5
4	0,0737	0,0741	0,0752	- 2
5	0,0630	0,0639	0,0657	- 4,2
Solution	$a_{Na^+ p}$ mes.	$a_{Na^+ p}$ théo.		Δ %
1	0,0672	0,0669		0,4
2	0,0676	0,0688		- 3
3	0,0643	0,0633		1,7
4	0,0742	0,0752		- 1,3
5	0,0633	0,0652		- 3

Tableau 7 : Activités mesurées et théoriques de a_{Na^+} dans des mélanges complexes.

D'après ces résultats, il apparaît qu'il est possible de mesurer l'activité de Na^+ dans des mélanges complexes avec une précision correcte (erreur relative moyenne : - 2 % avec le modèle à paires d'ions, en prenant en compte les interférences de Ca^{2+} et Mg^{2+} , + 1,9 % avec le modèle à coefficients d'interactions variables). Il est probable que cette précision est du même ordre de grandeur que celle obtenue par des mesures de concentration suivies d'un calcul d'activité, compte tenu des incertitudes inhérentes aux modèles théoriques.

2.4. Conclusions

Il est apparu lors de cette étude que l'obstacle majeur à la mesure précise d'une activité ionique à l'aide d'une électrode spécifique est la variation du potentiel de jonction liquide au niveau de l'électrode de référence, selon

la force ionique de la solution testée. Cette variation n'apparaît cependant que pour des forces ioniques relativement importantes (M/50 environ).

Aussi, serait-il important d'apprécier ces variations de potentiel de jonction liquide, en fonction de la composition et de la force ionique de la solution. Une méthode d'appréciation de ces variations qui est apparue dans cette étude consisterait à comparer les activités mesurées avec les prédictions d'un modèle fiable. Nous pensons que le modèle à coefficients d'interactions variables, parce qu'il a été confirmé par des expériences sur la solubilité de minéraux (HARVIE C.E., WEARE, J.H., 1980) jusqu'à des forces ioniques élevées, serait à retenir dans ce but.

Il s'est en outre avéré que la détermination de constantes de dissociation de paires d'ions à l'aide d'électrodes spécifiques risquaient d'être erronées à cause des variations de potentiel de jonction. Leur réévaluation après détermination de ces variations serait nécessaire.

Rappelons enfin que ces problèmes que nous venons de soulever se posent également lors des mesures de pH, ce qui n'a pas empêché l'utilisation de ces mesures avec profit dans l'étude des milieux naturels.

3 - Mesure d'une concentration à l'aide d'une électrode spécifique

3.1. Rappel : Relation concentration - activité

Concentration et activité de l'ion i sont reliées par :

$$a_i = \gamma_i \times m_i$$

où m_i est une mesure de concentration (molalité, molarité),
 a_i l'activité de l'ion i , relativement à un état standard où $a_i = 1$

et γ_i un coefficient d'activité.

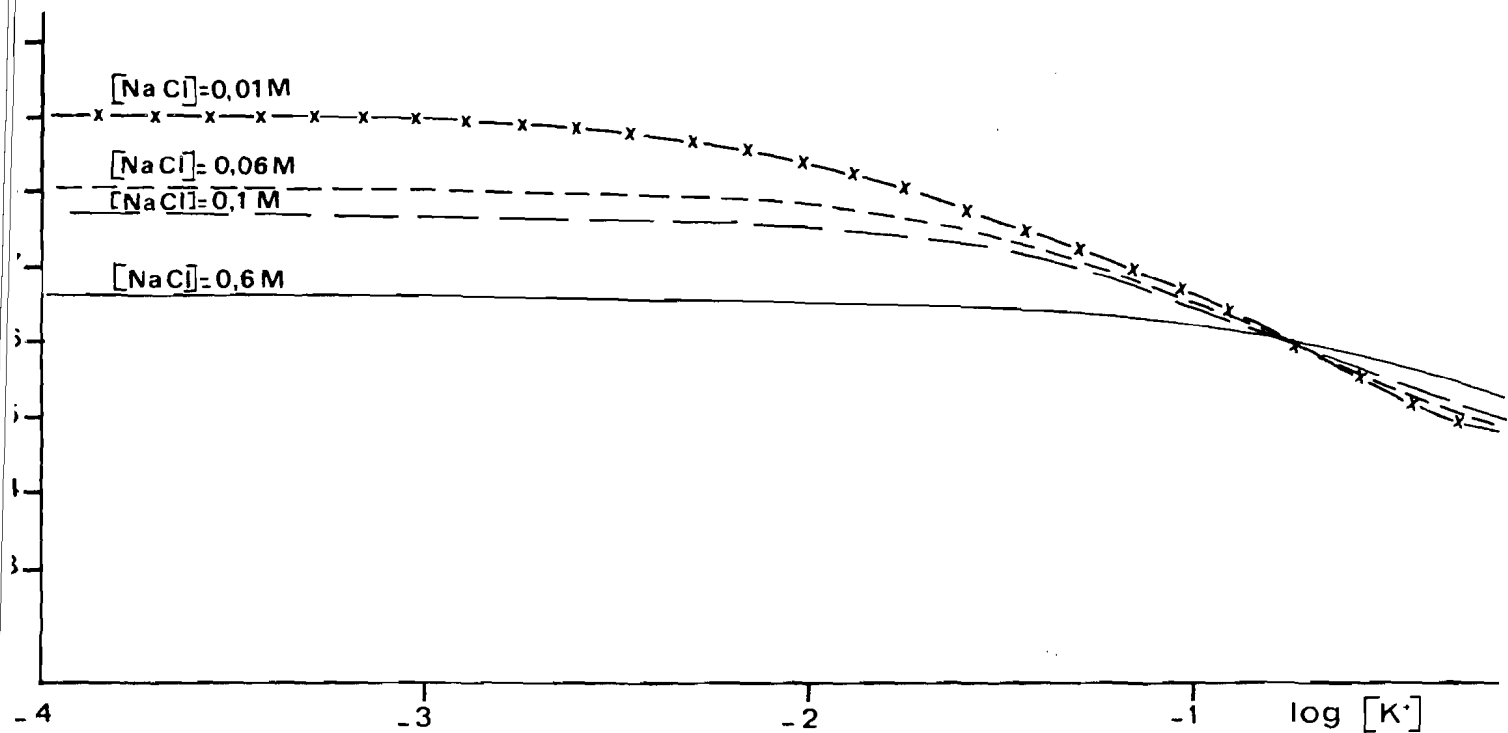


Fig. 1 - Coefficients stoéchiométriques d'activité de Na^+ en présence de K_2SO_4 (methode des paires d'ions)

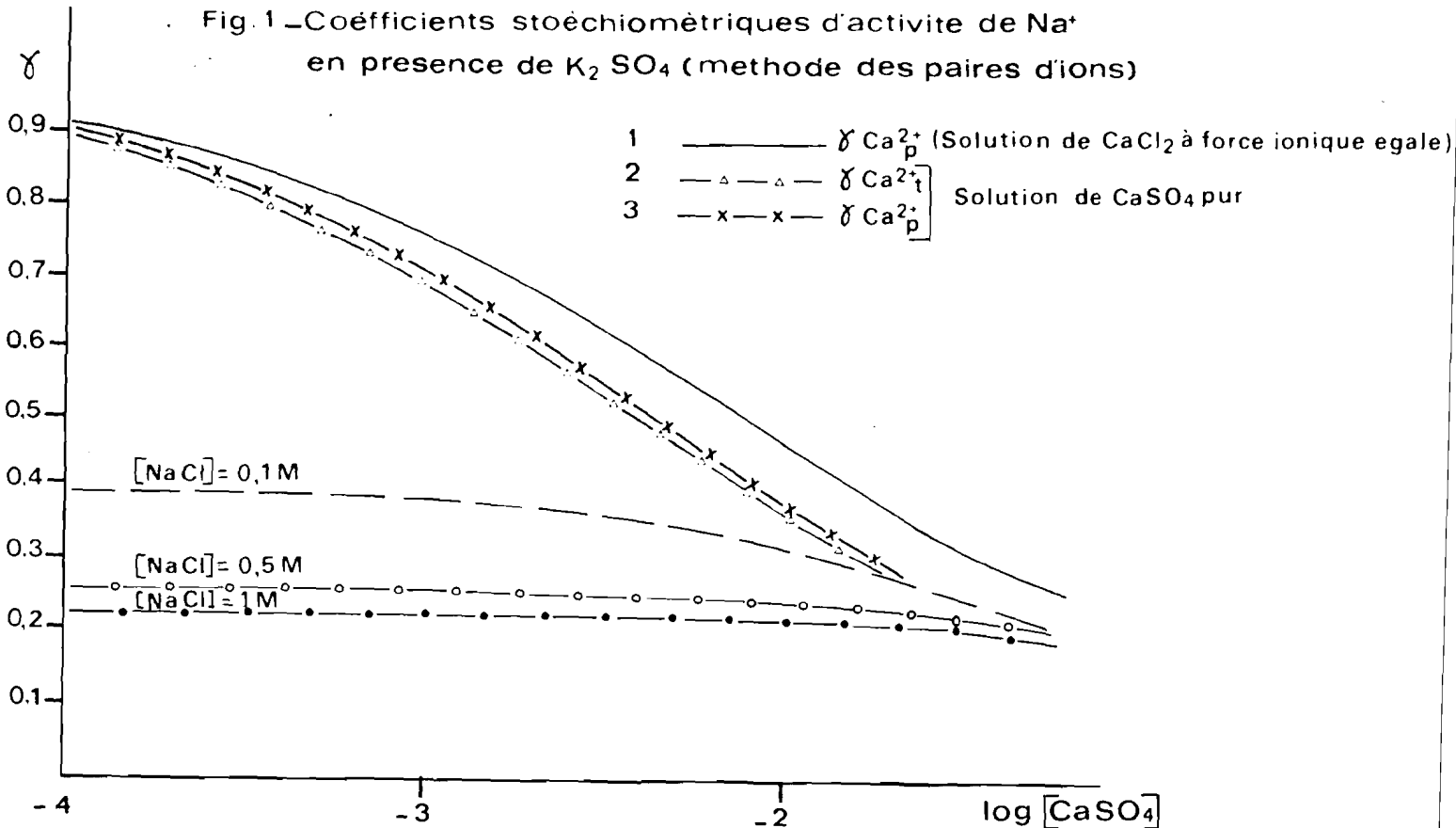


Fig. 2 - Coefficients stoéchiométriques d'activité de Ca^{2+} en présence de NaCl et CaSO_4 (methode des paires d'ions, sauf 1 et 3 : methode des coefficients d'interaction variables)

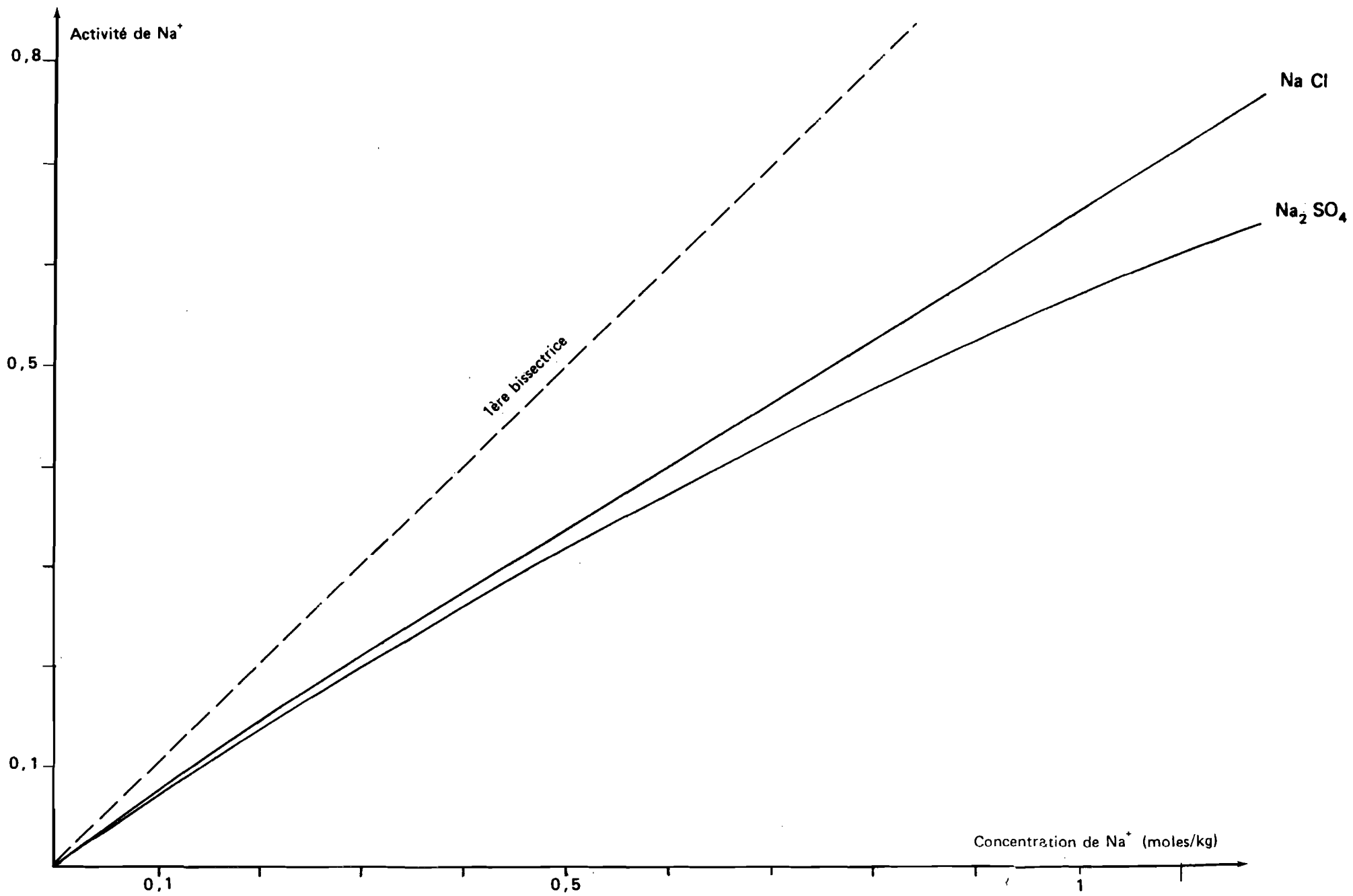


Fig. 3bis — Relation Activité-Concentration pour Na⁺ dans 2 sels purs (NaCl et Na₂SO₄).
calcul de a_{Na^+} par la méthode des coefficients d'interaction.

- Si l'ion mesuré est largement dominant dans la solution considérée, on peut considérer que, sur un faible intervalle de concentration (1 à 10), la relation activité - concentration est linéaire (figure 3). On peut alors étalonner l'électrode en molalité ou molarité selon une droite d'équation :

$$\text{Log } (m_i) = \alpha E + \beta$$

Cette relation ne sera valable que si la composition anionique de la solution est à peu près constante.

- Si l'ion mesuré est dans un mélange complexe et variable, il est préférable d'ajouter à la solution étudiée, un sel en concentration grande devant la concentration initiale totale. Les composants de ce sel ne doivent pas interférer avec l'électrode de mesure. Sur la figure 2, on peut constater l'effet de cette addition de sel : en présence de NaCl 1 M, le coefficient d'activité du calcium est presque constant pour des molalités en Ca de 0,04 M à moins de 10^{-4} . La relation activité - molalité est alors linéaire. Le sel ajouté à la solution est appelé ajusteur de force ionique (ionic strength adjustor ou I.S.A.).
- Cette dernière méthode n'est pas applicable pour les mesures en continu et in situ, par exemple dans les nappes. Il est alors préférable d'étalonner l'électrode avec des solutions où les rapports ioniques sont voisins de ceux des eaux étudiées. Ainsi les effets de force ionique et d'interaction spécifique seront voisins dans les étalons et dans les eaux testées. Les mesures ne seront précises que sur un certain intervalle de concentration, diminuant avec l'augmentation de la force ionique totale, et de la concentration d'ions complexants pour l'ion étudié.

B I B L I O G R A P H I E

- BARTHE M.L., HEDIN G. - 1973 - Chimie Analytique
Méthodes électro-chimiques - Armand Colin - Paris.
- BATES - 1972 - Determination of pH. Theory and practice Wiley Interscience.
- DROUBI A., FRITZ B., TARDY Y. - 1976 - Equilibres entre minéraux et solutions.
Programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des
sols et des doses optimales d'irrigation.
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol. Vol. XIV, 13-38.
- GARRELS R.M., CHRIST, C.L. - 1967 - Equilibre des minéraux et de leurs solu-
tions aqueuses. Gauthiers-Villars.
- HARVIE C.E., WEARE J.H. - 1980 - The prediction of mineral solubilities in
natural waters : the Na - K - Mg - Ca - Cl - SO₄ - H₂O system
from 0 to high concentrations at 25° C.
Geochimica et Cosmochimica Acta - Vol. 44 - 981-997.
- KARAPETIANTZ - 1978 - Thermodynamique chimique.
Editions de Moscou.
- LE BRUSQ J.-Y. - 1982 - Le concept d'activité ionique en solution aqueuse
et ses applications à l'étude des sols salés.
I. Calcul et mesure des coefficients d'activité.
ORSTOM/DAKAR 38 p.