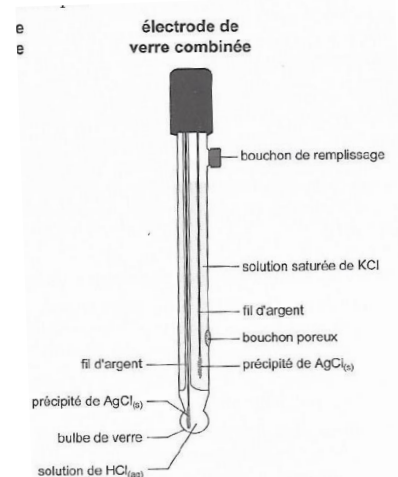


Principe

La **pH-métrie** est une **technique potentiométrique** d'analyse qui permet d'évaluer la quantité de protons présents en solution. Un **pH-mètre** est un **voltmètre** permettant de mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans une solution. L'une est une électrode de mesure (indicateur de la concentration des ions H^+ en solution), l'autre est une électrode de référence (ex : électrode au calomel saturé), ces deux électrodes pouvant être intégrées au sein d'une seule, appelée **électrode combinée**. La différence de potentiel U mesuré est une fonction affine du pH : $U = a \text{ pH} + b$

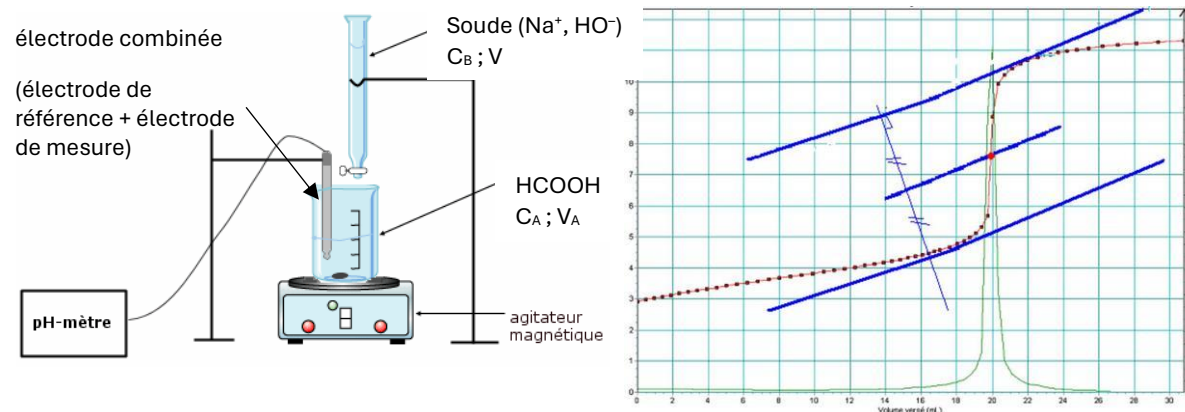
Pour une expérience donnée les constantes a et b sont déterminées : c'est l'**étape d'étalonnage**. Elle se fait généralement avec deux solutions de pH 7 et 4 (ou 10 pour les milieux basiques).



Exemple : Titrage pH-métrique de l'acide monoacétique par la soude.

Le bilan de la réaction support du titrage s'écrit : $HCOOH + HO^- \rightarrow HCOO^- + H_2O$

La présence d'un saut sur la courbe $pH = f(V)$ est spécifique du caractère total de cette réaction.



Questions possibles

Préciser le principe de fonctionnement d'un pH-mètre

Le pH-mètre n'est rien d'autre qu'un millivoltmètre. Il est souvent constitué d'une électrode combinée, contenant une électrode de mesure dont le potentiel dépend de la concentration en ion oxonium (H^+) dans la solution et d'une électrode de référence, dont le potentiel ne dépend pas de la composition de la solution dans le bécher.

Pourquoi ajoute-t-on souvent de l'eau dans le bécher lors d'un dosage pH-métrique ? Cela change-t-il le volume de solution titrante versée à l'équivalence ? Peut-on rajouter autant d'eau que l'on veut ?

On ajoute souvent de l'eau dans le bécher lors d'un dosage pH-métrique pour que l'électrode combinée soit bien immergée. Cela ne change pas le volume de solution titrante versée à l'équivalence car la quantité de matière d'espèce titrée n'est pas modifiée par l'ajout d'eau. Si on ajoute trop d'eau, on dilue fortement l'espèce titrée et le saut de pH sera très faible et le dosage peu précis.

Comment repère-t-on l'équivalence lors d'un dosage pH-métrique ? Est-il nécessaire d'étalonner le pH-mètre juste avant le dosage ?

Lors d'un dosage pH-métrique on observe un ou plusieurs sauts de pH. Les deux méthodes les plus utilisées pour déterminer avec précision le volume à l'équivalence sont la méthode de la dérivée et la méthode des tangentes. En théorie, il n'est pas utile d'étalonner le pH-mètre avant le dosage car seules les variations de pH nous intéressent et pas les valeurs. En pratique, on étalonne souvent un pH-mètre pour s'assurer de son bon fonctionnement.

Expliquer pourquoi on étalonne un pH-mètre. Dans quel cas est-il absolument nécessaire d'étalonner le pH-mètre ?

L'étalonnage du pH-mètre est nécessaire afin que la tension mesurée entre les électrodes soit convertie justement en valeur de pH. En effet, l'électrode de verre a un potentiel qui est fonction affine du pH donc la tension mesurée l'est aussi : $U = a + b \times pH$. Les constantes a et b sont propres au matériel utilisé, ce qui rend un étalonnage nécessaire pour que la conversion de U en pH soit juste. Il est indispensable d'étalonner le pH-mètre si l'on souhaite par exemple déterminer la valeur d'une constante thermodynamique graphiquement (pK_A par exemple).