

MESURE DE pH

1 Définition du pH

Le pH est l'indicateur par excellence de l'évolution des réactions acido-basiques. En effet, pour un couple acide base donné, on a toujours la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

La connaissance du pH implique donc, à tout instant, la connaissance du rapport entre la forme acide et la forme basique.

Le est défini relativement à la concentration en solution aqueuse des ions H_3O^+ :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

En solution aqueuse, le pH est compris entre 0 et 14, et sa valeur pour de l'eau pure est donnée par :

$$pH = 7$$

Un milieu est alors dit acide si le pH est plus petit que 7 (prédominance de H_3O^+) et basique si le pH est plus grand que 7 (prédominance de OH^-).

2 Les indicateurs colorés

Une façon de suivre l'évolution du pH , et en particulier de détecter les sauts brusques de cette grandeur, est d'utiliser des indicateurs colorés.

Les indicateurs colorés sont des espèces chimiques, participant à un couple acido-basique, dont la forme basique et la forme acide ne sont pas de la même couleur.

On les introduit toujours en très faibles quantités dans les solutions à suivre, pour que l'indicateur coloré, espèce acido-basique, ne perturbe pas la réaction acido-basique principale. Les concentrations relatives des formes de l'indicateur coloré, caractérisé par son pK noté pK_c , sont alors fixées par la relation :

$$pH = pK_c + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

Ansi, si un saut de pH se produit et qui fait passer la solution d'un pH inférieur à pK_c à un pH supérieur à pK_c , alors on observera un changement de couleur dû à l'inversion de la prédominance entre forme acide et forme basique de l'indicateur.

Ceci a une conséquence importante sur le choix de l'indicateur coloré pour un dosage et sur l'opportunité d'utiliser cette méthode. Il faut tout d'abord que le pK_c soit le plus proche possible, sinon égal, au pH à l'équivalence du dosage.

De plus, il faut que le changement de couleur soit net, c'est-à-dire que l'on ait un saut de pH d'au moins deux unités pour un volume de titrant versé faible.

Pour un dosage d'un acide fort par une base forte, puisque le pH à l'équivalence est 7, on utilise donc en général le bleu de bromothymol. De la même façon pour un dosage d'un acide faible par une base forte, avec un pH à l'équivalence plus grand que 7, on utilise souvent des indicateurs comme la phénolphthaléine, et pour un dosage de base faible par un acide fort, on utilise souvent l'héliantine, puisque le pH à l'équivalence est cette fois plus petit que 7.

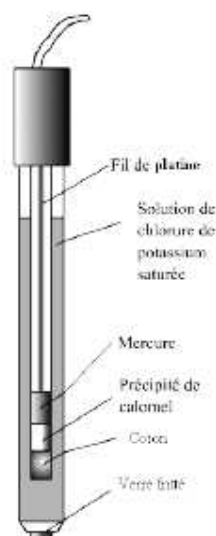
Terminons par une liste rapide des principaux indicateurs colorés (l'hélianthine, le BBT et la phénolphthaléine sont à connaître) :

indicateur	couleur acide	couleur basique	pK
bleu de thymol (premier virage)	rouge	jaune	2
jaune de méthyle	rouge	jaune	3, 5
hélianthine	rouge	jaune	3, 7
bleu de bromophénol	jaune	bleu	3, 8
rouge de méthyle	rouge	jaune	5, 2
rouge de bromophénol	jaune	rouge	6
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6, 8
rouge de phénol	jaune	rouge	7, 2
bleu de thymol (deuxième virage)	jaune	bleu	8, 8
phénolphthaléine	incolore	rose	8, 0 – 9, 9
thymolphthaléine	incolore	bleu	9, 8
jaune d'alizarine	jaune	violet	11

3 Principe de fonctionnement du pHmètre

De façon plus précise, pour faire un suivi pHmétrique d'un dosage ou d'une réaction, on utilise un pHmètre.

Le pHmètre est en fait un voltmètre constitué de deux électrodes. L'une l'électrode dite au calomel, est l'électrode de référence fondée sur le potentiel du couple redox $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-$. Le contact entre ce couple et le circuit extérieur est assuré par un fil de platine.



La solution de chlorure de potassium KCl est saturée (voir chapitre précipités), ce qui, si la concentration en potassium reste constante, assure une constance de la concentration en ions Cl^- .

En effet, on a :

$$[K^+][Cl^-] = K_{s,KCl}$$

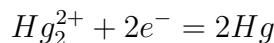
tant que le KCl solide est présent.

Cette solution est en contact avec une pâte de Hg_2Cl_2 , appelé aussi calomel, qui est un précipité avec une constante de solubilité K_s . On a donc également :

$$[Cl^-]^2[Hg_2^{2+}] = K_s$$

tant que le solide existe, ce qui est toujours le cas (on en met en grande quantité).

Le potentiel de l'électrode est alors fixé par le couple $Hg^+|Hg$ selon la demi équation redox :



ce qui donne d'après la loi de Nernst (cf. cours Oxydo réduction) :

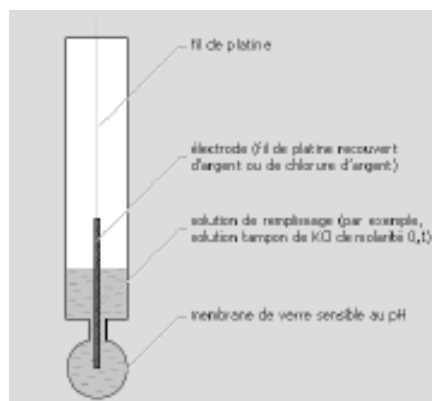
$$E = E_{Hg_2^{2+}|Hg}^0 + 0,03 \log[Hg_2^{2+}]$$

On a alors finalement, en revenant à la concentration en Cl^- :

$$E = E_{Hg_2^{2+}|Hg}^0 - 0,03pK_s + 0,03 \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

Le potentiel de cette électrode est donc fixé : c'est une électrode de référence.

La seconde électrode est une électrode de verre composée d'une boule de verre de très faible épaisseur (environ $10 \mu m$), remplie d'une solution de remplissage, souvent du KCl molaire avec du HCl , dans laquelle plonge une électrode d'argent recouverte d'un précipité d' $AgCl$ solide. Toutes les concentrations sont alors fixées par les divers produits de solubilité impliqués, et l'intérieur est donc à un pH constant noté pH_0 .



Lorsque l'on plonge cette électrode dans une solution de pH donné, il s'établit une différence de potentiel au niveau du verre donnée par :

$$E_v = Cste + 0,06(pH_0 - pH)$$

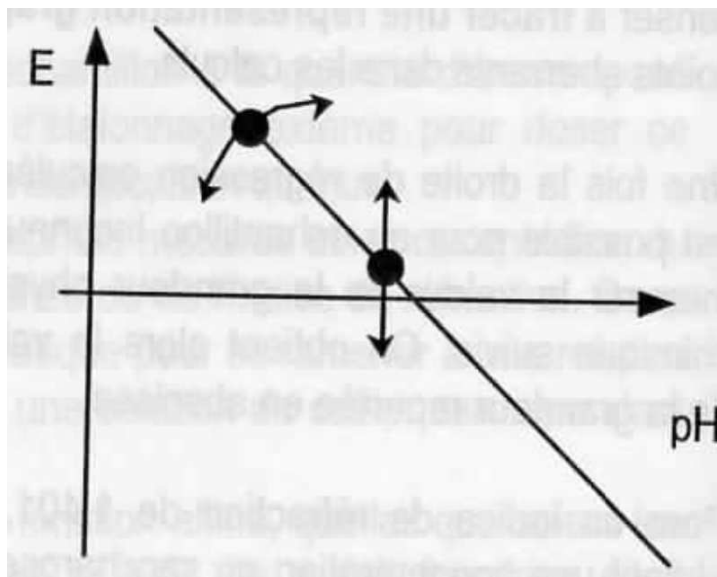
à $25^\circ C$.

Finalement la tension mesurée entre les deux électrodes est donc donnée par :

$$e = A + BpH$$

où $B = 0,06$ à $25^\circ C$. La détermination de A , et d'ailleurs de B pour s'affranchir de la température, se fait à l'aide de deux solutions de pH connu : c'est l'étalonnage.

4 ETALONNAGE



on utilise la relation $pH = 7,00 - \frac{E_{mes} - P_1}{P_2}$

La première solution tampon $pH = 7$ permet de régler la valeur de P_1 , à l'aide du bouton **standardisation**. Pour ce tampon, la valeur obtenue du pH est indépendante du réglage de P_2 (le vérifier en tournant le potentiostat). Il est donc impératif de réaliser ce réglage en premier.

La deuxième solution tampon permet de régler la valeur de P_2 grâce au potentiostat **pente** (ce bouton est parfois appelé température). Si deux boutons existent, il faut d'abord régler la température sur la valeur de la température ambiante. Le choix du pH du deuxième tampon est effectué sur un critère de précision du pH mesuré pour un échantillon inconnu (il vaut mieux interpoler entre deux étalons qu'extrapoler hors de la gamme d'étalonnage). Si on souhaite une meilleure précision en milieu basique, on utilisera un tampon $pH = 9,2$ ou 10 , tandis qu'en milieu acide on préférera un tampon $pH = 4$.