

Fiche TP : La pHmétrie

I Principe de la mesure

Le pH-mètre est un voltmètre permettant de mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes. Une de ces deux électrodes est une électrode de verre et a la particularité de voir son potentiel électrique, noté E_{verre} dépendre de la concentration de H^+ en solution selon une loi du type :

$$E_{verre} = A + e_o \log \left(\frac{[H^+]}{C^o} \right) \text{ où } A \text{ et } e_o \text{ sont des constantes}$$

La deuxième électrode est une électrode de référence, c'est à dire que son potentiel est constant. On a donc :

$$E_{ref} = \text{constante}$$

Le voltmètre mesure donc :

$$U = E_{verre} - E_{ref} = A + e_o \log \left(\frac{[H^+]}{C^o} \right) - E_{ref}$$

On rappelle que :

$$pH = -\log \left(\frac{[H^+]}{C^o} \right)$$

On en déduit donc :

$$U = A - E_{ref} - e_o pH$$

Il y a donc un lien affine entre la mesure de la tension entre les deux électrodes et le pH.

II Etalonnage

Comme le lien est affine, il y a deux grandeurs à déterminer pour connaître parfaitement la relation entre U et le pH. C'est pourquoi on procède **toujours** à un étalonnage avant d'utiliser un pH-mètre. Cet étalonnage consiste à utiliser deux solutions étalons dont le pH n'évolue pas dans le temps (on parle de solution tampon). Deux points de référence permettent à l'appareil de déterminer les deux constantes nécessaires à la mesure.

III Schéma d'une électrode

Il existe deux types d'électrode de verre : elle peut être seule ou combinée avec l'électrode de référence. Les deux possibilités sont schématisées ci-après :

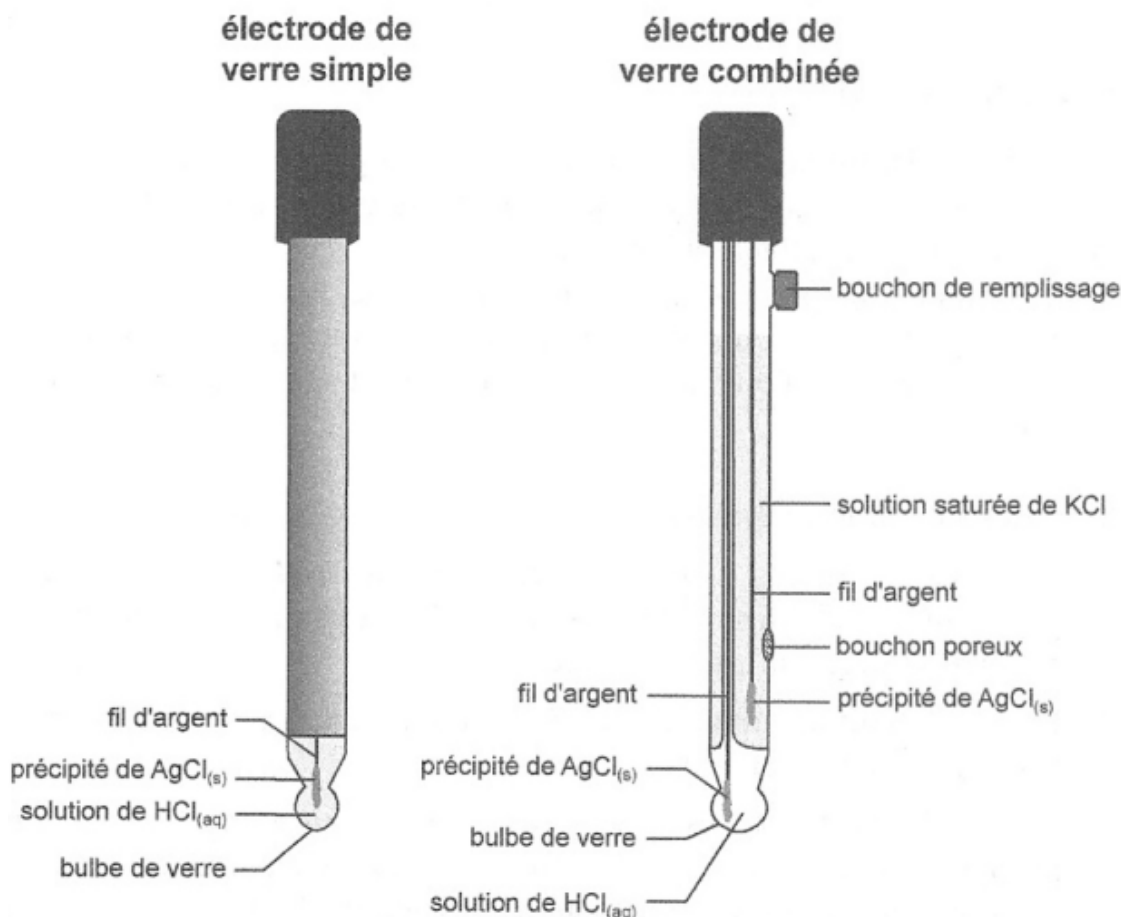


Schéma des électrodes de pH tiré du document de 2e année

Dans le cas d'une électrode simple, elle doit être associée à une deuxième électrode de référence pour qu'une tension puisse être mesurée. Il y a donc physiquement deux fils à raccorder au pH-mètre. Pour l'électrode combinée, il n'y a qu'un seul fil de connexion qui comprend déjà les deux électrodes qui ont été assemblées. On a l'impression dans ce dernier cas qu'il n'y a qu'une électrode même s'il y en a bien deux.

Pour que la mesure soit correcte il faut que :

- Le bulbe de verre plonge entièrement dans la solution
- L'électrode de référence plonge dans la solution (ou le diaphragme si les électrodes sont combinées)

IV Erreurs de mesure

La mesure repose sur l'association entre des groupes anioniques SiO^- disposés à la surface du bulbe de verre de l'électrode avec des ions H^+ . Ainsi :

- En cas d'un trop fort excès d'ions H^+ , la solution n'est plus idéale et la loi proposée nécessite des corrections. La mesure d'une valeur en dessous de 0,5 est donc sujette à ce qu'on appelle *erreur acide*.
- En cas d'un trop fort excès d'ion Na^+ vis à vis des ions H^+ , c'est à dire pour de faibles concentrations en ion H^+ , les ions Na^+ peuvent également s'associer avec les groupes SiO^- et donc générer une erreur, dite *erreur alcaline*. Une mesure de pH au delà de 11-12 est donc peu fiable, sauf avec une électrode prévue pour.