

## ACIDE / BASE

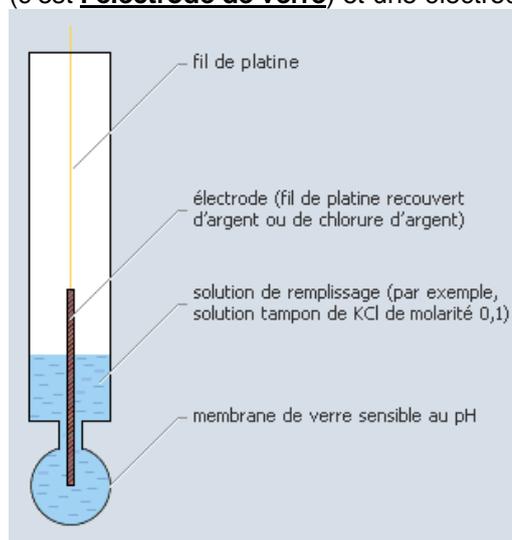
On traitera ici seulement des notions typiques des TP à savoir :

- Les électrodes de pH et de référence
- L'allure des courbes de dosage
- Les solutions tampon
- Les indicateurs colorés

En dosage, on peut utiliser soit la technique colorimétrique, grâce à un indicateur coloré, qui permet d'atteindre seulement l'équivalence, soit la technique potentiométrique, pH métrique, qui permet de tracer toute la courbe de dosage.

### I- LA MESURE POTENTIOMETRIQUE DU pH

Un pH se mesure par une DIFFERENCE DE POTENTIEL entre une électrode sensible à la quantité d'ions  $H^+$  en solution (c'est l'**électrode de verre**) et une électrode de référence de potentiel fixe dans les conditions expérimentales utilisées



Le potentiel d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent, dans KCl, a un potentiel fixe.

La partie de potentiel variable dans cet objet, est la ddp de part et d'autre de la membrane de verre très fine qui évolue en fonction de la concentration de  $H^+$  à l'extérieur de la membrane de verre.

En couplant cette électrode à une électrode de référence, on obtient donc une chaîne électrochimique, avec au milieu une partie de potentiel variable, proportionnellement au pH du milieu.

#### Schéma de l'électrode de verre simple

qu'il faudra impérativement associer à une électrode de référence :

Le **calomel** est le nom donné au **chlorure mercureux  $Hg_2Cl_2$**  qui est un sel pratiquement insoluble. L'électrode au calomel est constituée d'une petite quantité de **mercure** (jouant le rôle d'électrode) au contact avec le calomel.

Le contact avec la solution est assuré par une solution de KCl saturée.

La  $\frac{1}{2}$  équation d'oxydo réduction:

$$Hg_2Cl_2 \text{ solide} + 2e^- = 2 Hg_{liq} + 2 Cl^-$$

Son potentiel de Nernst vaut:  
 $E = E^\circ - 0,03 \log [Cl^-]^2$  avec  $[Cl^-]=cte$   
 $\Rightarrow$  à  $25^\circ C$ ,  $E_{ref} = 0,2445 V$ .

Le mercure est interdit dans les lycées. Cette électrode devrait donc être un "monument historique" ...

#### Schéma de l'électrode de référence au calomel saturé

**Schéma de l'électrode AgCl/Ag**

Un fil d'argent ( $Ag_s$ ) recouvert du sel peu soluble  $AgCl_s$  plonge dans une solution de KCl saturée.

La  $\frac{1}{2}$  équation redox :

$$AgCl_s + e^- = Ag_s + Cl^-$$

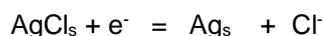
Son potentiel de Nernst vaut :  
 $E = E^\circ - 0,06 \log [Cl^-]^2$  avec  $[Cl^-] = cte$   
 $\Rightarrow$  à  $25^\circ C$ ,  $E_{ref} = 0,199 V \approx 0,2 V$

Cette électrode de référence est la plus courante dorénavant.

#### Schéma de l'électrode AgCl/Ag

Un fil d'argent ( $Ag_s$ ) recouvert du sel peu soluble  $AgCl_s$  plonge dans une solution de KCl saturée.

La  $\frac{1}{2}$  équation redox :



Son potentiel de Nernst vaut :  
 $E = E^\circ - 0,06 \log [Cl^-]^2$  avec  $[Cl^-] = cte$   
 $\Rightarrow$  à  $25^\circ C$ ,  $E_{ref} = 0,199 V \approx 0,2 V$

Cette électrode de référence est la plus courante dorénavant.

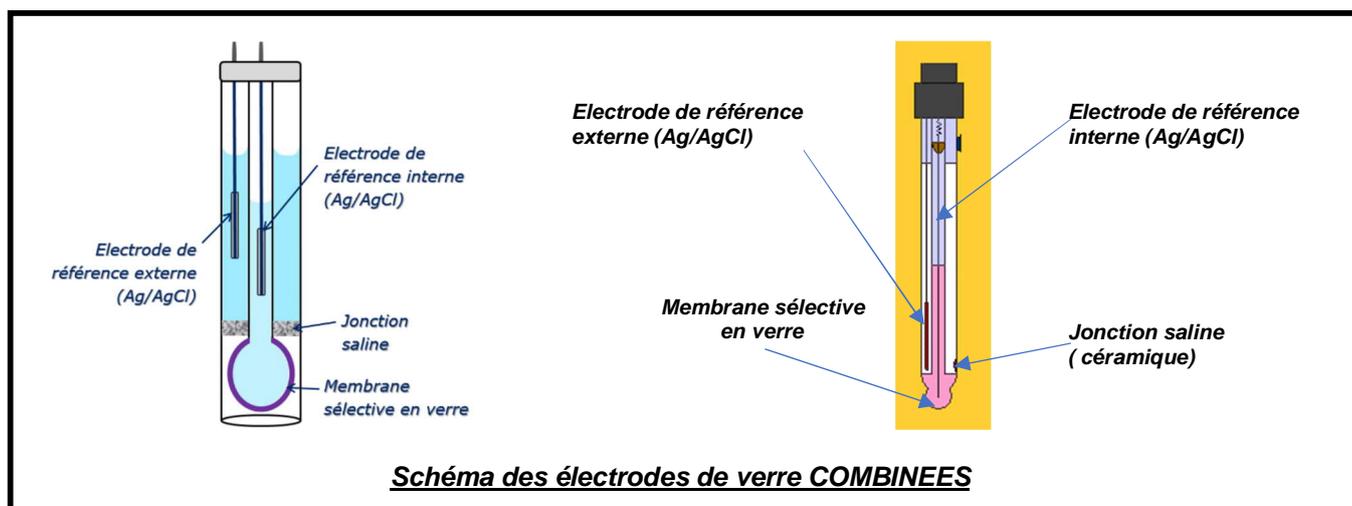
L'électrode de référence peut être couplée à l'électrode de verre, à l'intérieur même du « tube » support de l'électrode de verre.

On l'appelle alors une **électrode de verre combinée** : une telle électrode est reconnaissable car elle présente les deux caractéristiques des électrodes ci-dessus:

- ♦ La paroi de verre très fine ("boule" en bas de l'électrode) qui produit la ddp variable dépendant de la différence de pH entre l'intérieur ( fixe ) et l'extérieur (variable expérimentale ).
- ♦ L'orifice de remplissage, destiné au renouvellement de la solution saturée assurant le potentiel constant de l'électrode de référence (n'est pas toujours présent toutefois...) et
- ♦ Un câble coaxial de branchement au pH mètre.
- ♦ 2 électrodes de référence visibles dans 2 corps de verre ou plastique, indépendants.
- ♦ Une jonction en céramique qui assure le contact électrique entre les 2 corps contenant chacun une électrode de référence.

On rencontre 2 modes de construction : à gauche, version peu fragile. Attention aux bulles qui viennent parfois gêner la chaîne électrochimique, en se calant au niveau de la "jonction saline" . A droite, une version moins protégée, où la paroi de verre en bas de l'électrode ne doit pas "cogner" contre le béccher, sous peine de casse.

Dans les 2 cas, veiller à ce que le jonction saline (céramique) plonge en solution.



Le potentiel d'une électrode de verre varie grâce à la différence de concentration des ions  $H^+$  de part et d'autre d'une très fine (et très fragile) membrane de verre qui plonge dans la solution. Toutefois, le système ne distingue plus de différence pour des concentrations dans le béccher inférieures à environ  $10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$  . **Pour des raisons techniques, les pH mesurésaturent donc à la valeur 12-12,5.**