

TITRAGES PH-MÉTRIQUES

Principe

Le principe repose, comme son nom l'indique, sur la mesure du pH de la solution au cours du titrage.

Définition : pH d'une solution

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}}) \approx -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$$

Un titrage pH-métrique consiste à réaliser une réaction acido-basique entre l'espèce à titrer et l'espèce titrante. Cette réaction provoque l'augmentation du pH (dans le cas du titrage d'une acide par une base) ou sa diminution (dans le cas du titrage d'une base par un acide).

Dispositif expérimental

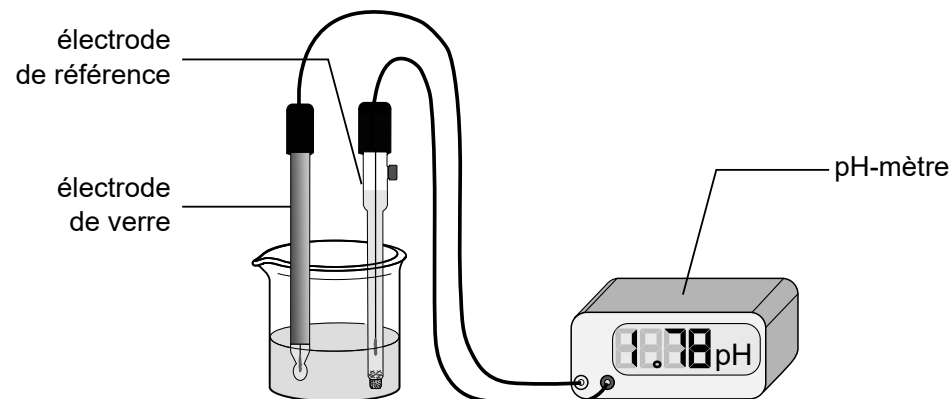
pH-mètre

Le pH-mètre n'est autre qu'un voltmètre (potentiomètre). La grandeur physique mesurée lors d'une expérience de pH-métrie est une **différence de potentiel** entre une **électrode** dite « **indicatrice** » (ou « de travail ») et une **électrode de référence**.

Propriété

La **différence de potentiel** mesurée au sein d'une solution qui contient des ions H_3O^+ est reliée au pH par une relation affine :

$$\Delta E = a \cdot \text{pH} + b$$



Ainsi, pour mesurer une valeur absolue de pH, il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre au préalable. Cela permet de connaître a et b .

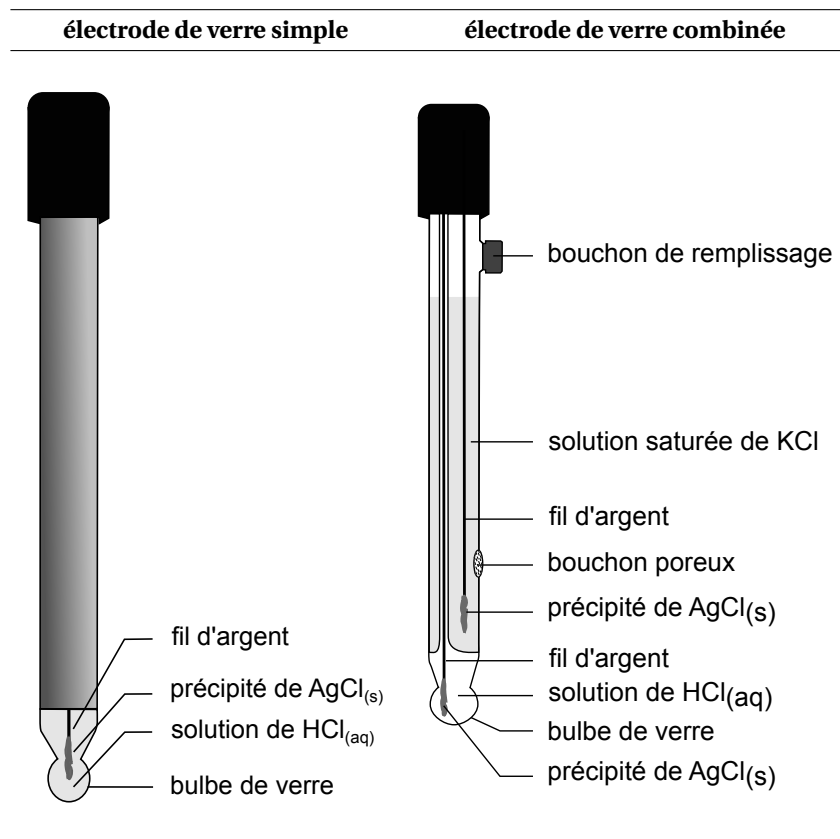
Question(s) régulièrement posée(s) à l'épreuve de TP :

- « Est-il nécessaire d'étalonner le pH-mètre pour ce titrage ? »

Réponse : si, à un moment du dosage, la valeur du pH est demandée (par exemple, à la demi-équivalence afin de déterminer le pK_a du couple), alors il faut étalonner le pH-mètre. Autrement, cela est inutile dans les autres cas (simple détermination du volume à l'équivalence) car l'**évolution** du pH suffit à déterminer le point d'équivalence du dosage.

Électrode indicatrice : électrode verre

Une électrode de verre est une électrode sélective des ions hydronium H_3O^+ : elle n'est sensible qu'à ces ions. Elle est constituée d'un **bulbe de verre** qui plonge dans la solution dont le pH doit être mesuré. Attention, on trouve parfois une **électrode de verre combinée** : elle contient à elle seule une électrode indicatrice et une électrode de référence. Cela ne doit pas induire en erreur : **il faut bien deux électrodes pour réaliser une mesure de pH**.



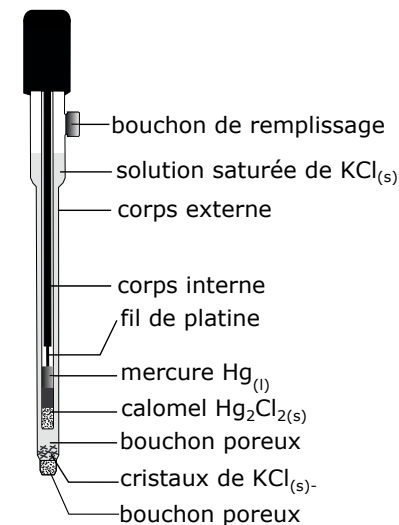
Question(s) régulièrement posée(s) à l'épreuve de TP :

- « L'électrode de verre est-elle toujours fiable »

Réponse : en milieu très basique (concentrations en Na^+ et en HO^- élevée), la réponse d'une électrode de verre perd en fiabilité car celle-ci a tendance à « confondre » les ions H^+ (en très faible quantité) avec les ions Na^+ . On parle d'**erreur alcaline**. Celle-ci se produit lorsque le pH franchit environ la valeur de 11.

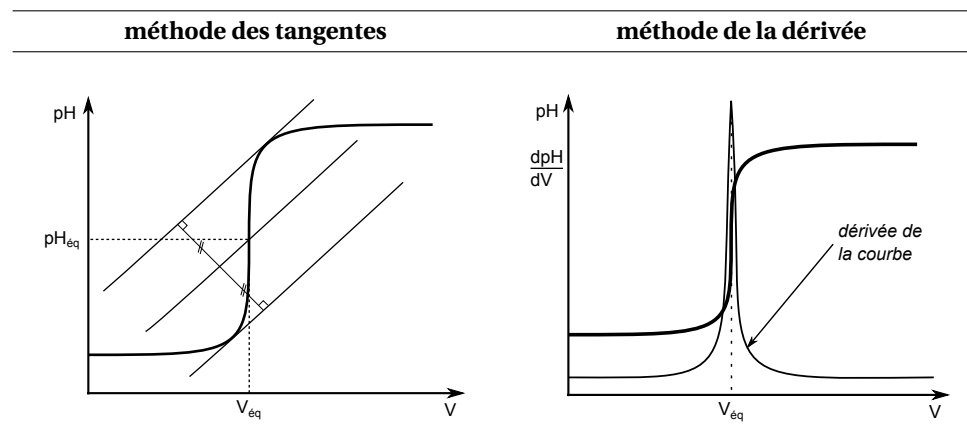
Électrode de référence

L'électrode de référence a, par définition, un potentiel qui ne varie pas. En général, c'est l'électrode au calomel saturée.



Courbe de titrage

C'est grâce à la courbe de titrage que le volume à l'équivalence est déterminé, puisque la courbe croît (ou chute) brutalement autour de ce point. Deux méthodes sont fréquemment utilisées : la méthode des tangentes et la méthode de la dérivée.



NB : pour plus de précision, il convient de resserrer les points autour de l'équivalence (ou des équivalences). Pour cela, il faut avoir une idée du volume à l'équivalence : une approximation peut être au préalable calculée.