

Mesure du pH à l'aide d'un ensemble potentiométrique à électrode de verre

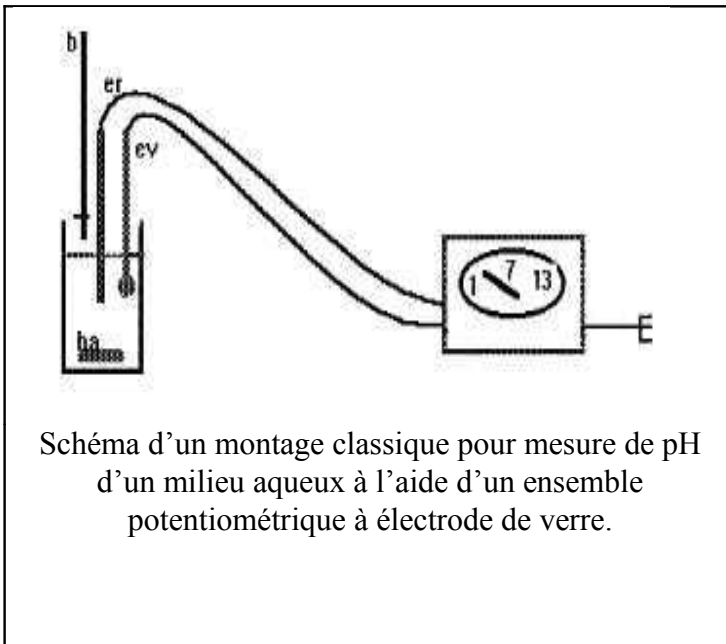
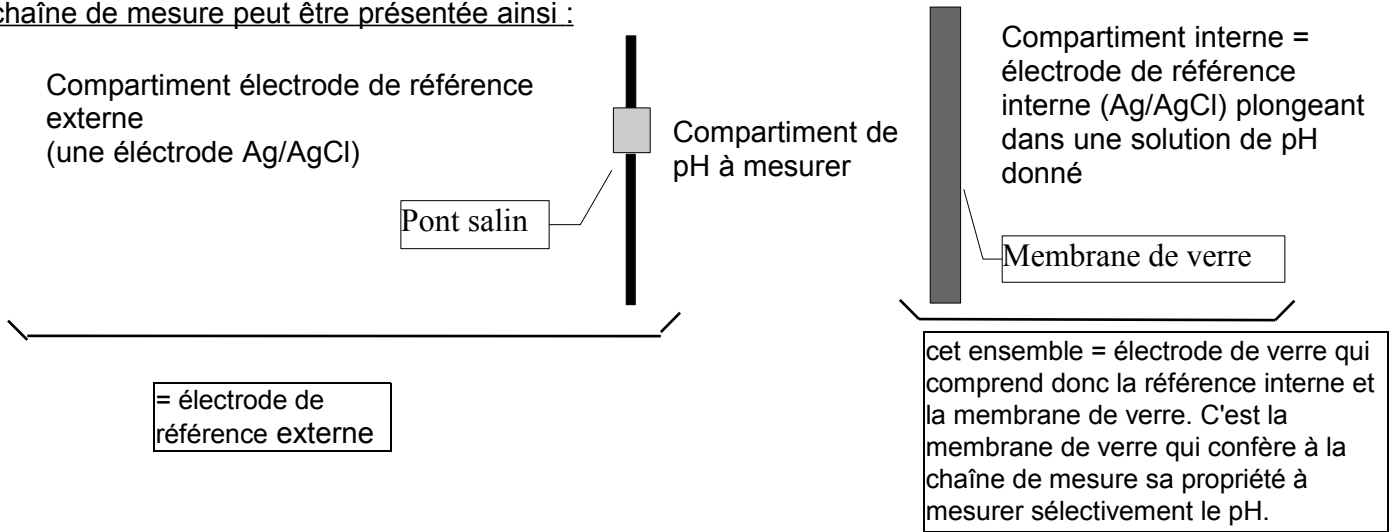
1. Définition

le pH sera défini comme $\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}^+])$

Note : De façon rigoureuse, $\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+})$ où a_{H^+} représente l'activité des ions H^+ solvatés par les molécules du solvant (en général de l'eau). Or on a la relation $a_{\text{H}^+} = \gamma [\text{H}^+]$ où γ représente le coefficient d'activité des ions H^+ solvatés. Pour les solutions diluées, γ est très proche de 1.

2. Présentation de la chaîne de mesure d'un ensemble potentiométrique à électrode de verre

La chaîne de mesure peut être présentée ainsi :



er : électrode de référence; ev : électrode de verre ; ba : barreau aimanté.

Attention, les électrodes sont fragiles, surtout l'électrode de verre. Aussi faut-il faire en sorte que le barreau aimanté ne vienne jamais heurter les électrodes et que la partie inférieure de l'électrode de verre soit légèrement au dessus de la partie inférieure de l'électrode de référence.

Les électrodes ne doivent pas toucher les parois du béccher. En cas de montage incluant une burette (b sur le schéma), l'écoulement de la burette doit se faire dans le Béccher sans contact avec les parois ou les électrodes.

Les électrodes doivent être plongées dans de l'eau entre 2 mesures. On les rince à la pissette et on les essuie au papier Joseph.

Remarque : des alternatives à la mesure du pH avec ensemble potentiométrique à électrode de verre arrivent actuellement sur le marché, les capteurs pH- ISFET ... (voir document spécifique).

3. Comportement pratique de la chaîne de mesurage :

3.1 La fonction tension = f(pH_x) à une température fixe donnée

Il s'agit d'une mesure potentiométrique, c'est à dire d'une mesure à intensité de courant quasi nul.

Soit U la ddp mesurée aux bornes de la chaîne de mesure (entre la référence interne et la référence externe).

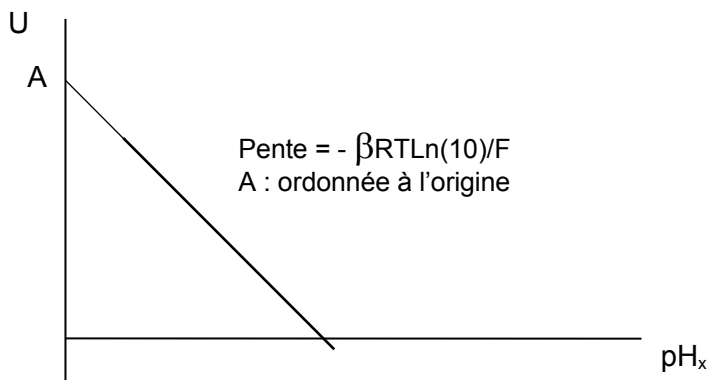
Soit pH_x le pH de la solution à mesurer. On a :

$$U = A - \frac{\beta RT \ln(10)}{F} \text{pH}_x$$

- A est un coefficient dont la valeur dépend de la température et de l'usure de l'électrode ;
- β est un coefficient caractéristique de chaque électrode, il est constant pour une série de mesures, proche de 1 (généralement >0,98) mais évolue doucement (sur de nombreux jours) avec l'usure de l'électrode ;
- R constante des gaz parfaits en J mol⁻¹ K⁻¹ (8,32) ;
- T température absolue en K ;
- F faraday en C (96500 C).

Note : On dit que le comportement est très proche du type comportement de Nernst.

Conclusion : pour une série de mesures réalisées à température équilibrée constante, on a :



3.2 Interférences, problèmes de potentiel de jonction

L'électrode de verre n'est malheureusement pas absolument spécifique des ions H₃O⁺. En fait, elle n'est que sélective. Cependant, pratiquement, on peut considérer que la spécificité est excellente de pH 0 à pH 12 avec le matériel courant. Les ions Na⁺, Li⁺ interfèrent pour les pH très alcalins.

La théorie de la chaîne de mesurage (non développée ici) montre que le coefficient A dépend aussi du potentiel de jonction qui se forme au niveau de la jonction électrolytique entre l'électrode de référence interne et la solution à mesurer. Or la valeur exacte de ce potentiel de jonction dépend du pH_x et de la composition exacte de la solution à mesurer ! Il est donc plutôt du domaine de l'inconnu (et même non prédictible) ! Pour des solutions pas trop alcalines, pas trop acides, à forces ioniques pas trop élevées ni trop faibles, les variations sur le potentiel de jonction sont de l'ordre du mV. On se trouve là face à une limite ultime de l'exactitude des mesures avec le système étudié et il ne faut donc pas penser pouvoir mesurer des pH avec une incertitude meilleure que +/- 0,02 avec des chaînes de mesurage classiques à électrode de verre. Pour des mesures à des pH extrêmes et à des forces ioniques très faibles (par exemple de l'eau très pure) ou très élevées, le potentiel de jonction peut être très élevé et il y a lieu de se renseigner précisément pour savoir quels types d'électrodes et d'étalons permettront de travailler avec des potentiels de jonctions à peu près constants pour éviter de grosses erreurs (jusqu'à 1 unité de pH !).

3.3 Quelques données générales concernant l'utilisation pratique :

L'électrode de référence externe et l'électrode de verre sont présentées soit sous forme de deux objets séparés soit sous forme d'un seul ensemble opérationnel appelé électrode combinée. Chez tous les

appareillages performants, le système est associé à un capteur de température.

Le domaine de praticabilité en valeurs de pH du matériel courant est pH [0,5 ; 12]. Il existe des électrodes permettant des mesures jusqu'à plus de 80°C. Il existe des appareillages stérilisables par autoclavage.

En première approche, pour un travail à une température constante donnée, il faut retenir que l'étalonnage exige deux étalons puisqu'il s'agit d'étalonner un système de mesurage qui répond par une différence de potentiel fonction affine du pH (cf. le paragraphe 3.1).

En fait, l'existence du point dit isopotential permet d'étalonner à une température différente des températures ultérieures de mesure si on dispose d'un appareillage moderne muni d'un capteur de température (très utile en suivi de fermentations microbiennes). (Voir par exemple http://www.perrin33.com/biochanalys/ph/ph_5.php).

Les étalons de pH sont décrits dans des tables. Il est essentiel de retenir que leur pH est, a priori, dépendant de la température (voir aussi http://www.perrin33.com/biochanalys/ph/ph_0.php). Ainsi si vous utilisez un étalon borax 0,01 mol/L qui sort du réfrigérateur à 4°C, le pH sera voisin de 9,4. Si vous voulez étalonner et manipuler à 20°C, il faudra attendre l'équilibrage en température. le pH de l'étalon sera alors de 9,22. Évidemment, le pH de la solution à mesurer dépend lui aussi de sa température. Conclusion : on équilibre la température !

Historiquement, de nombreux systèmes s'étalonnaient selon l'ordre : étalon pH 7 (point isopotential), puis étalon pH 4 (réglage de pente). L'informatisation des équipements actuels permet aujourd'hui l'utilisation de couples d'étalons de son choix.

Remarque. Composition d'un étalon pH 4,00 (20°C) : 10,12 g d'hydrogénophthalate de potassium pur dans 1000 mL d'eau. Soit une solution d'hydrogénophthalate de potassium environ 0,05 mol/L. Composition d'un étalon pH 7,00 (20-25°C) : 4,0962 g de phosphate de sodium dibasique (Na₂HPO₄) + 2,8776 g de phosphate de potassium monobasique (KH₂PO₄) qsp 1L. Voir aussi http://www.perrin33.com/biochanalys/ph/ph_0.php.

Toujours se reporter aux modes d'emploi du matériel utilisé, en particulier pour l'entretien et le stockage (stockage dans quel milieu ? quelles solutions de nettoyage ? ...). Il faut cependant savoir qu'une électrode de verre fonctionne par la formation d'un gel hydraté sur les surfaces de la membrane de verre. Une électrode qui a « séchée » demandera plusieurs heures de réhydratation avant d'être de nouveau opérationnelle !

4. Annexe : description de deux électrodes de référence classiques

- (i) Electrode de référence au Calomel : mercure au contact avec du chlorure de mercure solide (= Hg₂Cl₂ = calomel) et plongeant dans une solution saturée de chlorure de mercure et saturée de chlorure de potassium.

Demi-équation redox : $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{solide})$

et solubilité : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{solide}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- \quad K_s = (\text{Hg}_2^{2+}) (\text{Cl}^-)^2$

- (ii) Electrode d'argent - chlorure d'argent : fil d'argent au contact avec du chlorure d'argent solide et plongeant dans une solution saturée de chlorure d'argent et de concentration fixée en chlorures.

Demi-équation redox : $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{solide})$

et solubilité : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} (\text{solide}) \quad K_s = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-)$

5. Bibliographie :

- *Quantitative chemical analysis, Daniel C. Harris, 3^e édition, 1991, Freeman and company.*

- *Normes AFNOR NF T 01-013 1974 et NF T 01-102 1973.*

- *Les cahiers de l'ingénieur, volume xxx, année xxx, chapitre Potentiométrie, partie 2 Détermination du pH, P 2 115-15 à P2 115-20.*

- *Informations techniques aimablement fournies par la société RADIOMETER ANALYTICAL S.A.*

- *Chimie analytique traduction et révision par Buess-Herman, Dauchot-Weymeers et Dumont de Fundamentals of analytical chemistry, 7th edition, Skoog, West, Holler ; éditions De Boeck et Larcier, 1997, pour l'édition française.*

- http://www.perrin33.com/biochanalys/ph/ph_0.php