

LC13 : Acides et bases

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Réaction chimique
- Tableau d'avancement

REFERENCES :

[1] Blabla

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction :

- Le concept d'acidité est très présent dans la vie de tous les jours : saveur reconnue par les papilles gustatives, produits ménagers (détergents acides), savons « pH neutre » (légèrement acide pour la peau ou les cheveux par exemple, ne signifie pas $pH=7$), pluies acides (origine dioxyde de soufre pollution).

Pour culture : L'oxydation du dioxyde de soufre, le plus souvent en présence de catalyseurs tels que le dioxyde d'azote NO_2 , conduit au trioxyde de soufre SO_3 et à l'acide sulfurique H_2SO_4 , d'où la formation de pluies acides. Elle a pour conséquence une inflammation de l'appareil respiratoire.

- Peut-on quantifier cette notion ? D'où vient-elle chimiquement ? On développe la théorie de Brønsted (1923).

I. Solutions et espèces acido-basiques

a) pH d'une solution aqueuse

- L'acidité d'une solution est caractérisée par une grandeur sans dimension : le pH (pour potentiel hydrogène).

- On définit le pH de la manière suivante :

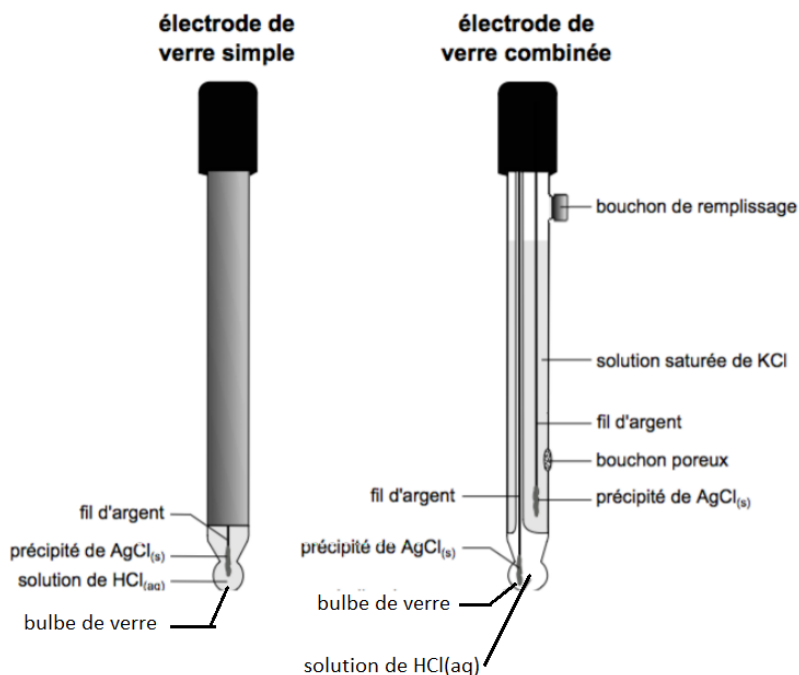
$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right)$$

avec $[H_3O^+]$ la concentration en ion hydronium, s'exprimant en $mol.L^{-1}$ et $C^0 = 1 mol.L^{-1}$.

- Pour un souci de simplicité des écritures, on omettra par la suite d'écrire C^0 .

- Comment mesure-t-on le pH ? Le pH d'une solution se mesure à l'aide d'un pH -mètre. C'est un appareil qui mesure une différence de potentiel. Cette différence de potentiel ΔE évolue de manière linéaire avec le pH : $\Delta E = a + bpH$. C'est pourquoi il est nécessaire avant toute mesure de pH d'étalonner le pH -mètre avec deux solutions (car deux coefficients). Si les pH mesurés sont acides on prend en général deux solutions tampons à $pH = 4$ et $pH = 7$. Si les pH mesurés sont basiques on prend en général deux solutions tampons à $pH = 7$ et $pH = 10$.

Pour la culture : On mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence. On peut aussi utiliser une électrode de verre combinée qui contient déjà une électrode de référence et qui permet donc de s'abstenir d'utiliser deux électrodes.



Pourquoi l'électrode de verre est sensible aux ions H_3O^+ ? voir à la fin de la leçon après conclusion

- Une autre manière de mesurer le pH est d'utiliser un indicateur coloré, c'est-à-dire une espèce chimique qui change de couleur avec le pH (exemples : papier- pH , phénolphtaléine

| | | | |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|
| Couleurs de la phénolphtaléine | forme acide incolore | zone de virage ² pH 8,2 à pH 10,0 | forme basique rose |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|

, bleu de bromothymol

| Couleurs du bleu de bromothymol | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Forme acide 1 fuchsia | Zone de virage env. pH 0 | Forme acide 2 jaune | Zone de virage pH 6,0 à 7,6 | Forme basique bleu |

, ou le jus de chou rouge

- Le jus en milieu acide devient rose (avec du vinaigre ou du jus de citron).
- Le jus en milieu peu basique (pH = 8) devient bleu (avec du bicarbonate de soude).
- Le jus en milieu basique (pH > 9) devient vert (avec de l'effaceur).

- On va illustrer ceci avec une expérience qualitative.

- Montrer la vidéo (accélérer pour ne montrer que les parties qui nous intéressent):

<https://www.youtube.com/watch?v=ntPiZ-bwHAI>

- On réalise une décoction (extraction d'un principe actif par dissolution dans l'eau bouillante) de chou rouge, on obtient un jus.

- Lorsque la solution est acide (montrer le premier tube à essai contenant du vinaigre ménager) la solution devient **rose**. Lorsque la solution est légèrement basique (montrer le quatrième tube à essai

contenant une solution de bicarbonate de soude) la solution devient **bleue**. Lorsque la solution est basique (montrer le dernier tube à essai contenant du destop) la solution devient **verte**.

- On peut en plus montrer une mesure du pH des solutions à l'aide d'un papier pH .

Explication manip : (Le jus de chou rouge, un indicateur coloré)

- Voir corps du texte et vidéo

EXPERIENCE 1

- Comment caractériser l'acidité ou la basicité d'une solution ?

- Toute solution aqueuse contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- . On constate expérimentalement que le produit des concentrations en ions oxonium H_3O^+ et en ions hydroxyde HO^- est toujours égal à une constante. Cette constante, sans dimension (division par $(C^0)^2$) est notée K_e et est appelée **produit ionique de l'eau**. Sa valeur numérique dépend de la température mais à $25\text{ }^\circ\text{C}$:

$$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log(K_e) = 14$$

- On a :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{(C^0)^2}$$

avec les concentration exprimées en $\text{mol} \cdot L^{-1}$

Remarque : Comme le produit entre $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ est constant, si la concentration en l'un augmente alors celle en l'autre diminue. Si $[H_3O^+] = [HO^-]$, alors $[H_3O^+] = \sqrt{K_e}$ et $pH = \frac{pK_e}{2} = 7$.

- On peut alors définir ce qu'on entend par solution acide et solution basique (à $25\text{ }^\circ\text{C}$) :

- Une solution est dite acide si $[H_3O^+] > [HO^-]$ d'où $[H_3O^+] > \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ et donc $[H_3O^+] > \sqrt{K_e}$ et donc : $pH < 7$.
- De même, une solution est dite basique si $[H_3O^+] < [HO^-]$, ce qui implique $pH > 7$.
- Une solution est dite neutre si $[H_3O^+] = [HO^-]$, et donc $pH = 7$.

Transition : Nous allons maintenant introduire une notion centrale dans la compréhension des solutions acides et basiques : les couples acide/base.

b) Couples acide/base

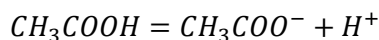
Définition (acide) : Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un ion H^+ (proton).

Définition (base) : Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un ion H^+ (proton).

- Exemple : L'acide éthanóïque CH_3COOH est un acide car il est susceptible de céder un ion H^+ pour former l'ion éthanóate CH_3COO^- . Réciproquement l'ion éthanóate est une base car il est susceptible de capter un ion H^+ pour former l'acide éthanóïque. CH_3COOH et CH_3COO^- forment ce qu'on appelle un **couple acido-basique**. On le note CH_3COOH/CH_3COO^- .

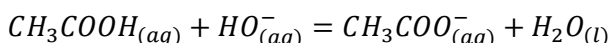
De manière générale, en cédant un ion H^+ , un acide forme une base. L'acide et la base sont dits conjugués, ils constituent un **couple acide/base**.

- On peut associer à ce couple une demi équation de réaction acido-basique :



- Seulement, cette réaction ne se fait pas spontanément, pour former sa base conjuguée, un acide doit réagir avec une base dans ce que l'on appelle une **réaction acido-basique**. Au cours de cette réaction, un ion H^+ est échangé entre l'acide et la base.

- Prenons l'exemple de la réaction entre l'acide éthanóïque et la base HO^- appartenant au couple acido-basique H_2O/HO^- . La réaction qui a lieu est donc :



Remarques : On voit que l'ion H^+ étant échangé, il n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction. Les réactions acido-basiques sont souvent très rapides. On peut aussi introduire une base en solution. Il faudra alors regarder la réaction de cette base avec l'eau, réaction qui produit des ions hydroxyde.

- On remarque que l'eau appartient à deux couples acide/base à la fois, à savoir H_2O/HO^- et H_3O^+/H_2O . On dit que l'eau est une espèce **amphotère** car elle peut jouer à la fois le rôle d'acide et de base.

Transition : Comment une solution est-elle acidifiée par l'introduction d'espèces acides ? Nous allons voir que l'acidification provient de la réaction de l'acide introduit avec l'eau.

c) Réaction d'un acide avec l'eau

- On considère les couples acide/ base suivants : H_3O^+/H_2O et le couple générique AH/A^- .

- On introduit l'acide AH dans l'eau en concentration initiale C_0 . Ainsi AH peut réagir avec H_2O dans la réaction (on suppose qu'initialement le milieu est neutre et donc que la concentration en H_3O^+ est très faible) :

| | | | | | | | |
|---------------------|-------------|---|--------------|---|--------------|---|-----------------|
| | $AH_{(aq)}$ | + | $H_2O_{(l)}$ | = | $A^-_{(aq)}$ | + | $H_3O^+_{(aq)}$ |
| Etat initial | C_0 | | excès | | 0 | | 0 |
| Etat final | $C_0 - \xi$ | | excès | | ξ | | ξ |

- On voit alors que l'avancement maximal est $\xi_{max} = C_0$. Pour cet avancement on aura donc :

$$pH = -\log(C_0)$$

- On se propose de vérifier expérimentalement la valeur du pH de deux solutions de même concentration initiale $C_0 = 1.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ respectivement en acide nitrique (HNO_3) et en acide éthanóique (CH_3COOH).

Montrer slide 2

- On voit d'après les mesures de pH que de la dissociation de l'acide nitrique dans l'eau est totale alors que la dissociation de l'acide éthanóique dans l'eau ne l'est pas.

Transition : Il semblerait que la réaction que l'on a considérée n'est pas réalisée entièrement dans le second cas. Cela permet de distinguer deux différentes catégories d'acides et de bases : les acides forts et les acides faibles, associés à deux catégories de réactions.

II. Acides et bases forts dans l'eau

a) Définition et exemples

Définition (réaction quasi-totale) : Une réaction est dite **quasi-totale** en faveur des produits si l'avancement final ξ_f est quasiment égal à son avancement maximal ξ_{max} .

Définition (acide fort) : Un acide est dit **fort** si la réaction de dissociation de cet acide dans l'eau est quasi-totale quelle que soit la concentration initiale en acide. On utilise alors une flèche plutôt qu'un signe « \rightleftharpoons ». $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.

Définition (base forte) : Une base est dite **forte** si la réaction de cette base avec l'eau est quasi-totale quelle que soit la concentration initiale en base. On utilise alors une flèche plutôt qu'un signe « \rightleftharpoons ». $A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$.

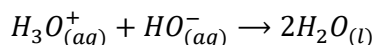
- Exemple d'acide fort : d'après l'expérience précédente et les définitions qui viennent d'être données, l'acide nitrique est donc un acide fort. Il faut alors remplacer le signe « \rightleftharpoons » par une flèche.

b) Réaction entre un acide fort et une base forte

- Les acides forts et les bases fortes sont des espèces corrosives, il est donc nécessaire de porter des gants et des lunettes pour des solutions suffisamment concentrées (au-delà de $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$).

- De plus, les réactions entre un acide fort et une base faible dégagent de la chaleur (on dit qu'elles sont exothermiques). Il faut donc prendre d'autant plus de précautions.

- Dans l'eau, un acide fort forme H_3O^+ de manière totale et une base forte forme HO^- de manière totale. Ainsi la réaction entre un acide fort et une base forte sera toujours :



- On veut doser les ions hydroxydes présents dans du Destop commercial.

Expliquer la manip avec le slide 3

- Faire l'expérience devant le jury.

Explication manip : (protocole expliqué dans TP_dosage_Destop)

- **A vérifier** : Normalement, la bouteille de Destop devrait présenter les indications suivantes sur l'étiquette : densité $d_D = 1,23$. Ce qui implique une masse volumique de $\rho_D = 1230 \text{ g/L}$. De plus, il y sera indiqué que le pourcentage massique en hydroxyde de sodium (soude NaOH) est de $x = 20\%$.

- Nous nous proposons ici de déterminer par un titrage colorimétrique la concentration C_D en HO^- de la solution de Destop. On pourra alors calculer $x_{\text{mes}} = \frac{C_D \times M_{\text{NaOH}}}{\rho_D}$ (avec $M_{\text{NaOH}} = 39,997 \text{ g/mol}$).

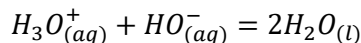
Il faudra alors comparer x et x_{mes} en calculant $\frac{x - x_{\text{mes}}}{x} \times 100$.

- On prélève 1 mL de Destop que l'on dilue 100 fois (fiole jaugée 100 mL complétée jusqu'au trait de jauge avec eau distillée) pour obtenir 100 mL de solution diluée.

- On prélève $V_0 = 20 \text{ mL}$ de cette solution diluée que l'on place dans un bécher sous agitation magnétique.

- On place dans la burette une solution d'acide nitrique ($\text{H}^+, \text{NO}_3^-$) de concentration connue : $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

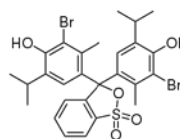
- La réaction support de titrage est :



- On voit qu'à l'équivalence, il n'y a ni $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, ni $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, ainsi le pH à l'équivalence attendu est neutre $\text{pH} = 7$.

- C'est pourquoi on introduit **quelques gouttes d'un** indicateur coloré dont la zone de virage est autour de $\text{pH} = 7$, le bleu de **bromothymol (BBT)** :

| Couleurs du bleu de bromothymol | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------------|---------------|
| forme acide 1 | zone de virage env. pH 0 | forme acide 2 | zone de virage pH 6,0 à pH 7,6 | forme basique |
| fuchsia | | jaune | | bleu |



- On s'attend à un volume équivalent de $V_{eq} \approx 12 \text{ mL}$ (la solution doit perdre sa couleur bleue).

- On s'attend à trouver une concentration de la solution diluée de $C_0 = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Soit une concentration du Destop $C_D = 100 \times C_0 = 6,1 \text{ mol/L}$.

EXPERIENCE 2

- On écrit le tableau d'avancement.

| | | | | | |
|----------|--------------------------------------|---|-----------------------------|---|------------------------------------|
| Equation | $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ | + | $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ | = | $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ |
|----------|--------------------------------------|---|-----------------------------|---|------------------------------------|

| | | | |
|-----------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------|
| Quantité de matière dans l'état initial | $C \times V_{eq}$ | $C_0 \times V_0$ | excès |
| Quantité de matière à l'équivalence | $C \times V_{eq} - x_{eq} = 0$ | $C_0 \times V_0 - x_{eq} = 0$ | excès |

- Calcul de $C_0 = \frac{C \times V_{eq}}{V_0}$. Donner l'incertitude sur C_0 : $\delta C_0 = \frac{C \times \delta V_{eq}}{V_0}$.

- Calcul de $C_D = 100 \times \frac{C \times V_{eq}}{V_0}$ et l'incertitude associée $\delta C_D = 100 \times \frac{C \times \delta V_{eq}}{V_0}$.

- Calculer si on retrouve indication étiquette (voir encadré). Prévoir un fichier Excel pour calculer le pourcentage massique en soude.

Transition : Nous n'avons toujours pas expliqué pourquoi le pH de la solution d'acide éthanoïque n'était pas égal à 2. Nous allons le comprendre dans la prochaine partie.

III. Acides et bases faibles dans l'eau

a) Définition et exemples

Définition (équilibre chimique) : Si $\xi_f < \xi_{max}$, les réactifs et les produits sont présents en quantité non négligeables dans l'état final. La réaction est alors qualifiée d'**équilibre chimique**. La notation « \rightleftharpoons » est alors à utiliser.

Définition (acide faible) : Un acide est dit **faible** si la réaction de dissociation de cet acide dans l'eau est un équilibre chimique : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$.

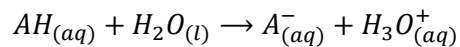
Définition (base forte) : Une base est dite **faible** si la réaction de cette base avec l'eau est un équilibre chimique : $A_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AH_{(aq)} + HO_{(aq)}^-$.

- On comprend maintenant que le pH de la solution d'acide éthanoïque n'était pas égal à 2 car la réaction de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$ était un équilibre chimique et donc non quasi-totale.

b) Constante d'acidité et diagramme de prédominance

Un couple acide faible/base faible est caractérisé par une constante sans dimension, appelée **constante d'acidité** et notée K_a dont la valeur ne dépend que de la température.

- Lorsqu'un acide faible est introduit en solution, il réagit avec la base H_2O dans la réaction (insister sur le signe \rightleftharpoons) :



- Dans tous les cas, à la fois $AH_{(aq)}$ et $A^-_{(aq)}$ sont présents en solution. A l'équilibre, on a la relation suivante :

$$K_a(T) = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}C^0}$$

- Ainsi pour l'acide éthanoïque :

$$K_a(T) = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

- Pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- $K_a(T = 25^\circ C) = 10^{-4,8}$. D'après le tableau d'avancement traité plus haut on a donc :

$$K_a = \frac{\xi^2}{(C_0 - \xi)}$$

- En résolvant l'équation polynomial du second degré on trouve

$$pH = -\log(\xi) = -\log\left(\frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_aC_0} - K_a}{2}\right) \approx 3,4$$

- On retrouve donc la valeur de pH obtenue expérimentalement.

Existe-t-il une autre utilité à K_a ?

- On définit aussi le $pK_a = -\log(K_a)$.

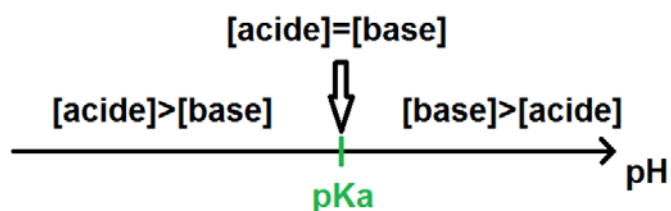
- On peut obtenir alors la relation suivante :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$

- On peut alors construire un diagramme de prédominance en échelle de pH :

- Si $pH = pK_a$ alors $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$
- Si $pH < pK_a$ alors $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$ et l'espèce acide prédomine
- Si $pH > pK_a$ alors $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$ et l'espèce basique prédomine

- Tout ceci peut être résumé sur le diagramme suivant :



- On comprend maintenant ce qu'est un indicateur coloré. Il s'agit d'un couple acido-basique dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur. Selon le pH de la solution dans lequel l'indicateur

est présent, la couleur de la forme acide ou basique prédomine. La **zone de virage** se situe donc autour de la valeur du pK_a du couple considéré.

- Exemple de l'hélianthine dont le pK_a est autour de 3,5.

L'**hélianthine**, autrement appelée **méthylorange** (MO), orangé III^e ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). La modification du système conjugué par la protonation de la double liaison provoque un changement du maximum d'absorption. On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-Na^+$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $NH_2-Phen-N=N-Phen-SO_3^- / NH_2^+-Phen-N=N-Phen-SO_3^-$. Le pK_a de ce couple est 3,39.

Son nom date du XIX^e siècle et emprunte à la plante hélianthe⁵ (du latin *helianthus* - du grec *hêlios*, « soleil », et *anthos*, « fleur »).

| Indicateur | Couleur (acide) | Transition (approximativement) | Couleur (base) |
|---------------|-----------------|--------------------------------|----------------|
| Méthyl orange | rouge | 3,1 à 4,4 | jaune |

c) Contrôle de la valeur du pH

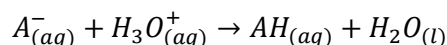
Définition (solution tampon) : Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide, de base ou lorsqu'on la dilue de façon modérée.

- En pratique, on réalise une solution tampon en réalisant le mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée à des **concentrations voisines**. Le couple acide/base est choisi de telle sorte que son pK_a soit proche du pH de la solution que l'on souhaite obtenir :

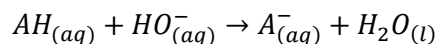
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$

$$\text{Si } \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \approx 1 \text{ alors } pH = pK_a$$

- Lorsqu'on ajoute un acide fort à une solution tampon, la réaction suivante se produit :



- Lorsqu'on ajoute une base forte à une solution tampon, la réaction suivante se produit :



- Dans les deux cas, si la quantité d'acide fort ou de base forte ajoutée est très inférieure aux quantités d'acide faible et de base faible initiales, alors le rapport $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$ ne va que peu changer, ce qui n'entraîne qu'une faible variation du pH de la solution.

- On se propose de faire une petite expérience pour montrer les effets d'une solution tampon.

- On dispose de trois tubes à essais :

- Le premier contient une solution d'acide éthanoïque.
- Le deuxième contient une solution tampon acide éthanoïque/ ion éthanoate.
- Le troisième contient de l'eau. Il s'agit d'un tube témoin.

Montrer la vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=g_ZK2ABUjvA

S'aider du slide 4 pour faire correspondre couleur et pH

- On ajoute de l'indicateur coloré universel à chacun des trois tubes (en gros c'est du papier- pH liquide) afin de pouvoir lire en direct le pH de chaque solution.

- On ajoute de la soude aux trois tubes à essai. On voit que l'eau devient très vite basique. Mais plus important, la solution tampon est bien plus robuste pour maintenir son pH autour de $pK_{a,ethanoique} = 4,8$ (couleur orange) que ne l'est la solution d'acide éthanoïque seule.

Explication manip : (Effet tampon)

- Voir corps du texte et vidéo

EXPERIENCE 3

- Les édifices biologiques utilisent cet effet tampon pour assurer le bon déroulé des fonctions vitales (comme l'activité catalytique par exemple, extrêmement dépendante du pH , ou le pH du sang maintenu entre 7,35 et 7,45 par une solution tampon physiologique formée par le couple H_2CO_3/HCO_3^- , acide carbonique/bicarbonate)

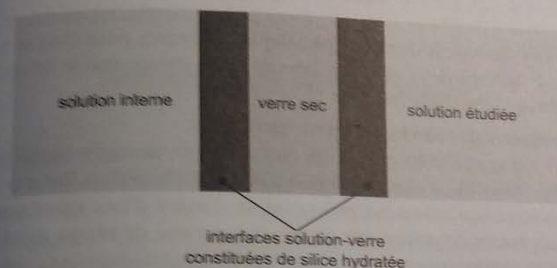
Conclusion :

- Pour les mélanges d'acides faibles, on peut les classer en fonction de leurs pK_a et ainsi prévoir les réactions.
- Il existe d'autres catégories de réactions de type donneurs/accepteurs : les réaction d'oxydo-réduction.

POUR ALLER PLUS LOIN...

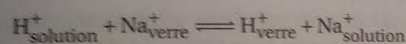
Pourquoi l'électrode de verre est-elle sensible aux ions H_3O^+ ?

Le bulbe de l'électrode de verre est formé d'une **membrane de silice hydratée**. Celle-ci est constituée d'un réseau tridimensionnel de groupements silicates : SiO_4^{4-} . Les charges négatives des groupements silicates sont compensées par la présence de cations monovalents (généralement du sodium) dans les interstices de la structure. On peut distinguer trois zones à l'intérieur de cette membrane comme illustré par la figure ci-dessous.



Représentation schématique de la membrane de verre.

Au niveau des deux interfaces silice hydratée – solution, une réaction d'échange entre les ions Na^+ et les protons H^+ a lieu selon l'équilibre suivant :



Si les concentrations en protons de part et d'autre de la membrane diffèrent, une différence de potentiel appelée **potentiel de membrane** apparaît entre les deux interfaces. Cette d.d.p. est reliée au pH de la solution par une relation affine.

Notons que les échanges ioniques au niveau de la membrane ne mettent en jeu que très peu d'ions et ne modifient pas la concentration en ions de la solution.

L'électrode de verre est-elle toujours fiable ?

En milieu très basique et riche en ions Na^+ , la réponse d'une électrode de verre est peu fiable. En effet, dans ces milieux pauvres en protons, l'électrode peut « confondre » ces derniers avec les ions Na^+ . Cette erreur est appelée **erreur alcaline** et conduit à une sous-estimation du pH. On considère que la réponse d'une électrode de verre usuelle est erronée dans des milieux de pH supérieur à 11.

Il existe des électrodes de verre spécialement conçues pour mesurer des pH très élevés appelées électrodes de haute alcalinité. Elles sont constituées d'un verre enrichi en ions lithium et peuvent mesurer des pH proches de 13.

De même, l'électrode de verre est imprécise en milieu trop acide.

La membrane de verre est composée de verre sodocalcique dont la composition est d'environ : 22 % de Na_2O , 6 % CaO et 72 % SiO_2 .

