

FICHE 8 : POTENTIOMÉTRIE^[1]

La **potentiométrie** est une technique analytique couramment utilisée pour effectuer des **titrages volumétriques** ou déterminer des **constantes thermodynamiques** (constante de formation d'un complexe, produit de solubilité d'un précipité, potentiel standard).

I. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Un **potentiomètre** (volmètre) mesure la différence de potentiel entre une **électrode indicatrice** (ou de travail) et une **électrode de référence**, plongées dans la solution à étudier.

I.1 NOTION D'ÉLECTRODE

Une électrode est l'association d'un **conducteur électronique** (un métal...) et d'un **conducteur ionique** (une solution électrolytique,...) : c'est donc une **demi-pile**. Différentes espèces d'électrodes sont rencontrées :

1ère espèce	Un métal plonge dans une solution contenant son cation. Exemple : $\text{Ag(s)} \text{Ag}^+(\text{aq})$
2ème espèce	Un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant l'anion du précipité. Exemple : $\text{Ag(s)} \text{AgCl(s)}, \text{Cl}^-(\text{aq})$
3ème espèce	Un métal inerte plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : $\text{Pt(s)} \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Souvent le terme « *électrode* » désigne seulement le métal employé.

I.2 RELATION DE NERNST

La **relation de Nernst** lie le **potentiel électrique** d'une solution aux concentrations des espèces électroactives qu'elle contient.

Soit un couple Ox/Red caractérisé par la demi-équation rédox :



où :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}$$

- $E_{\text{Ox/Red}}$ et $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ sont respectivement le potentiel et le potentiel standard du couple Ox/Red (en volt) ;
- n est le nombre d'électrons échangés ;
- R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;
- F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}) ;
- a_{Ox} et a_{Red} sont respectivement l'activité de l'oxydant et du réducteur.

Dans le cas d'espèces en solution aqueuse diluée, la relation devient :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^{\nu_{\text{Ox}}}}{[\text{Red}]^{\nu_{\text{Red}}}}$$

où $[\text{Ox}]$ et $[\text{Red}]$ sont les concentrations en oxydant et réducteur.

À 298 K, le terme $\ln(10) \cdot RT/n \cdot F$ vaut environ $0,06/n$, d'où :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^{\nu_{\text{Ox}}}}{[\text{Red}]^{\nu_{\text{Red}}}}$$

La relation de Nernst montre qu'en mesurant le **potentiel de la solution**, on accède aux **concentrations des espèces qu'elle contient**.

I.3 ÉLECTRODES INDICATRICES

Le potentiel d'une électrode indicatrice E_{ind} dépend de la concentration des espèces présentes en solution. En fonction de la nature des espèces dont on veut mesurer la concentration, plusieurs électrodes indicatrices peuvent être utilisées.

I.4 ÉLECTRODES MÉTALLIQUES

Les électrodes métalliques sont constituées d'un métal plongeant directement dans la solution à étudier. En laboratoire de TP, les plus souvent rencontrées sont :

- **L'électrode d'argent** : utilisée pour mesurer la concentration des ions argent (I). Elle constitue une électrode de 1^{ère} espèce dont le potentiel peut être relié à la concentration des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ via la relation de Nernst :

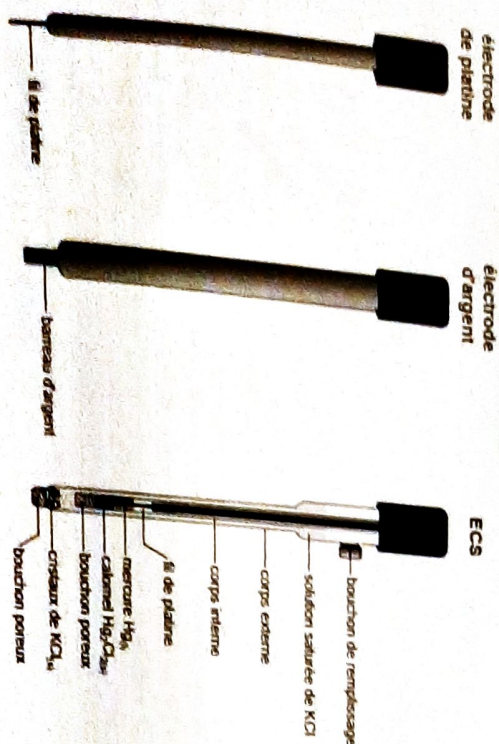
$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{1 \times F} \ln \frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})]}{c^{\circ}}$$

- **L'électrode de platine** : utilisée pour mesurer les concentrations des deux membres d'un couple oxydant/réducteur. Elle constitue une électrode de 3^{ème} espèce dont le potentiel peut être relié à la concentration des espèces $\text{Ox}(\text{aq})$ et $\text{Red}(\text{aq})$ via la relation de Nernst :

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^{\nu_{\text{Ox}}}}{[\text{Red}]^{\nu_{\text{Red}}}}$$

I.5 ÉLECTRODES SPÉCIFIQUES

Les électrodes spécifiques permettent de déterminer la concentration d'une espèce donnée par mesure de la différence de potentiel de part et d'autre d'une **membrane sélective** à l'espèce en question. Il existe de nombreuses électrodes spécifiques mesurant les concentrations en fluorure $\text{F}^-(\text{aq})$, calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{aq})$, etc. La plus communément rencontrée en laboratoire de TP est l'**électrode de verre**, spécifique des protons et qui permet de mesurer le pH .



1.6 ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

Seules des différences de potentiel (d.d.p.) peuvent être mesurées. L'électrode indicatrice (ou de travail) est donc toujours associée à une **électrode de référence** dont le potentiel E_{ref} est constant à une température donnée. Il est tabulé par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.).

L'E.S.H. est constituée d'un fil de platine platiné plongeant dans une solution acide à $pH = 0$ dans laquelle baigne du dihydrogène à la pression $p^0 = 1$ bar. Le couple oxydant/réducteur en jeu est H^+ / H_2 . Les deux espèces sont dans leur état standard. C'est une électrode hypothétique pour laquelle $E_{ESH} = E^0(H^+ / H_2) = 0$ V quelle que soit T . E_{ESH} constitue l'origine des potentiels standard.

Les électrodes de référence usuelles sont de 2^{ème} espèce.

Électrode de référence	Composition	E_{ref} / V
Chlorure d'argent	$Ag(s) / AgCl(s), KCl(aq)$	0,199
Calomel saturée (E.C.S.)	$Hg_2Cl_2(s) / Hg(l), KCl(aq)$	0,248
Sulfate mercurique	$Hg_2SO_4(s) / Hg(l), K_2SO_4(aq)$	0,650

Tableau 1. Exemples d'électrodes de référence. Les potentiels de référence sont donnés à 298 K par rapport à l'E.S.H.

1.6.1 Électrode au calomel saturée (E.C.S.)

L'électrode de référence la plus couramment rencontrée en laboratoire de TP est l'électrode au calomel saturée. Elle est constituée d'un corps interne qui contient une couche de calomel Hg_2Cl_2 surmontée de mercure liquide $Hg(l)$. Le contact électrique avec le circuit extérieur est assuré par un fil de platine plongeant dans le mercure.

L'ensemble est immergé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl) saturée connectée dans le corps externe de l'électrode. Des bouchons poreux assurent la jonction entre le

calomel et la solution interne d'une part, et entre la solution interne et l'électrolyte étudié d'autre part.

Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est $Hg_2Cl_2 / Hg(l)$ et la demi-réaction redox associée est :



La relation de Nernst s'écrit :

$$E_{Hg_2Cl_2/Hg} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{Hg_2Cl_2}}{(a_{Cl^-})^2} \right)$$

D'où $E_{Hg_2Cl_2/Hg} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - 0,06 \log \frac{[Cl^-]}{c^0}$ où $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

La solution de chlorure de potassium étant saturée, la concentration en ions chlorure est invariante dans l'électrode. Le potentiel de l'électrode est par conséquent **constant** : elle peut donc servir d'électrode de référence. Le potentiel de l'E.C.S., comme celui de toute électrode de référence, ne dépend que de la température. L'idéal est donc de travailler avec un système thermostaté.

Avant chaque utilisation, il faut s'assurer de la saturation de la solution interne par la présence de cristaux de KCl.

1.6.2 Emploi de l'E.C.S. dans le cas d'une solution contenant des ions Ag^+

L'E.C.S. ne peut pas être utilisée dans un électrolyte comportant des ions Ag^+ . En effet, ceux-ci précipitent avec les ions Cl^- contenus dans la solution saturée de l'électrode sous forme de chlorure d'argent $AgCl(s)$, qui peut boucher le poreux.

Deux solutions sont possibles :

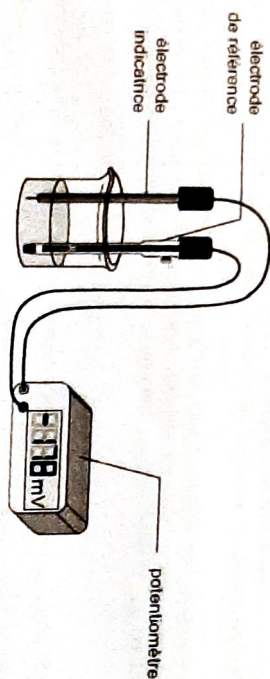
- une allonge en verre remplie d'une solution de nitrate de potassium est adaptée sur l'E.C.S. Un bouchon poreux à son extrémité assure la conduction sans que l'E.C.S. ne soit en contact avec les ions argent Ag^+ ;
- une électrode au sulfate mercurique saturée en sulfate de potassium est utilisée à la place de l'E.C.S.

1.7 MESURE POTENTIOMÉTRIQUE

L'électrode indicatrice et l'électrode de référence sont reliées à un potentiomètre (ou voltmètre) qui mesure :

$$\Delta E = E_{ind} - E_{ref} = E_{ox/red} - E_{ref}$$

Cette différence de potentiel est appelée **force électromotrice** (f.e.m.) de la pile constituée par l'association des deux demi-piles (d.d.p. à courant nul).



Document 1. Schéma d'un montage potentiométrique.

Le potentiel de l'électrode de référence, E_{ref} , étant constant, les variations de la f.e.m. sont identiques à celles de $E_{ox/red}$ et traduisent à température fixée des changements de concentration de l'un ou des deux membres du couple oxydant/réducteur.

II. MISE EN ŒUVRE PRATIQUE

Contrairement à un pHmètre, un potentiomètre ne s'étalonne pas.

- 1) Fixer les électrodes indicatrice et de référence à un **support porte-électrodes** et les relier au potentiomètre à l'aide des câbles fournis.
- 2) Retirer délicatement le manchon de l'électrode de référence et vérifier la saturation de la solution interne (pour l'E.C.S., rajouter si nécessaire du KCl solide par le bouchon de remplissage).
- 3) Rincer les électrodes à l'eau distillée, les éponger avec un papier absorbant et les plonger dans la solution d'étude. Prévoir un bécher assez grand pour accueillir les deux électrodes.
- 4) Relier la d.d.p.
- 5) Retirer les électrodes, les rincer à l'eau distillée.
- 6) Conserver l'électrode de référence dans un manchon contenant une solution aqueuse saturée de même nature que celle présente dans le corps externe (exemple : solution de KCl pour l'E.C.S.).

Lors d'un titrage potentiométrique, si les électrodes ne plongent pas dans le liquide, il est possible d'ajouter un peu d'eau dans le bécher. Dans le cas où seul le volume équivalent est recherché, le volume d'eau ajouté peut être mesuré approximativement. Par contre, si la courbe de titrage doit être exploitée pour déterminer des grandeurs thermodynamiques (pK_a , pK_b , E° , etc.), le volume doit être mesuré précisément. Dans tous les cas, le volume d'eau ajouté ne doit pas être trop important car le saut de potentiel est d'autant moins prononcé que la solution à titrer est diluée.

LU DANS LES RAPPORTS DU JURY...

« La simple ouverture des capuchons de protection des électrodes permettrait de mieux les observer. (ENS2016) »

« Le fil rouge de l'électrode au calomel saturé n'est ni en mercure ni en calomel. L'électrode n'est pas saturée en calomel dont la formule reste souvent aléatoire. (ENS2013) »

« L'ECS est souvent très mal décrite. (ENS2014/2015/2016) »

« Les électrodes proposées sont simples ou combinées, y compris les électrodes d'argent. L'électrode standard à hydrogène n'est pas une électrode de référence utilisée dans les lycées et les centres de concours. (Centrale2016) »

« Dans le cas d'un suivi potentiométrique, le jury attend du candidat qu'il précise la nature des électrodes qu'il compte utiliser. Cette proposition doit résulter d'un raisonnement et non de la simple observation du matériel mis à disposition (même si parfois cela apporte une aide non négligeable). (Centrale2016) »

« Lorsque plusieurs électrodes sont à leur disposition (pH, de référence, platine, cellule conductimétrique), le choix des candidats est souvent surprenant, tout autant que la description des électrodes. Le principe général d'une électrode de référence doit être connu. (ENS2017) »

« L'emploi d'une électrode au calomel saturée sans protection particulière pour un titrage argentimétrique est souvent proposé. (Centrale2015) »

« L'électrode de verre ou de platine est souvent choisie comme référence, une autre électrode « indicatrice » étant nécessaire... (ENS2016) »

« Choix étranges d'électrodes, une incapacité des candidats à justifier leur choix et à désigner les électrodes nécessaires pour une mesure de potentiel/pH/conductivité. (Mines2016/2017) »

« [On voit] des mesures de potentiel sans électrode de référence, avec une électrode de référence dans son flacon, ou avec l'électrode de mesure dans son bouchon. (Mines2015/2016/2017) »

« Les électrodes doivent être fixées sur un support. (Centrale2017) »

« La majorité des candidats commence à faire le dosage sans enlever les capuchons de stockage des électrodes. (CCP2016/2017) »

« Les électrodes sont rarement rincées ou essuyées. (CCP2011) »

« Nous invitons les candidats à proposer une allure de la courbe de titrage attendue dans le cas d'un suivi potentiométrique ou conductimétrique. (Centrale2016) »

« Pour le tracé d'une courbe de titrage suivi par potentiométrie, il est nécessaire d'affiner les mesures au voisinage de l'équivalence. Ceci est sans intérêt pour un titrage suivi par conductimétrie. (Centrale2017) »

« Ne pas oublier le pont salin dans une cellule électrochimique. (Centrale2016) »

« L'agitation n'est pas toujours mise en place lors des électrolyses. La loi de Faraday n'est pas utilisée spontanément. (ENS2017) »

« La réalisation de montages simples d'électrolyse nécessitant l'utilisation de multimètres a été variablement réussie. Les notions d'anode, cathode, pile ou électrolyse sont plutôt comprises, mais la mise en relation avec les courbes voltampérométriques est plus difficile. (ENS2017) »

[1] Largement inspiré de *Techniques expérimentales en chimie*, sous la coordination de M. Ennomi, Dunod, Paris, 2012.