

# TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

## Principe

Le principe repose, comme son nom l'indique, sur la **mesure du potentiel électrique** de la solution usuellement noté  $E$ , ou  $V$ .

Un **potentiomètre** mesure la différence de potentiel entre une électrode **indicatrice** (ou **électrode de travail**) et une **électrode de référence**. Ces deux électrodes sont plongées dans un même bécher contenant la solution à étudier.

Le potentiomètre n'est autre qu'un **voltmètre** : il mesure une tension  $\Delta E$  entre deux électrodes.

Le potentiel mesuré **à courant nul** est donné par la relation de NERNST.

### Définition

Pour un couple rédox caractérisé par la demi-équation rédox suivante



la **relation de NERNST** relie le potentiel électrique de la solution aux activités des espèces électroactives par :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(Q_{r,\text{oxydation}}(\leftarrow \rightarrow))$$

avec :

- $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$  le **potentiel rédox standard** du couple;
- $Q_{r,\text{oxydation}}(\leftarrow \rightarrow)$  le quotient réactionnel de la demi-équation **dans le sens de l'oxydation**.

- La relation de NERNST n'est applicable qu'à un système au sein duquel l'oxydant et le réducteur du couple sont présents. Si ce n'est pas le cas, elle n'est pas définie.

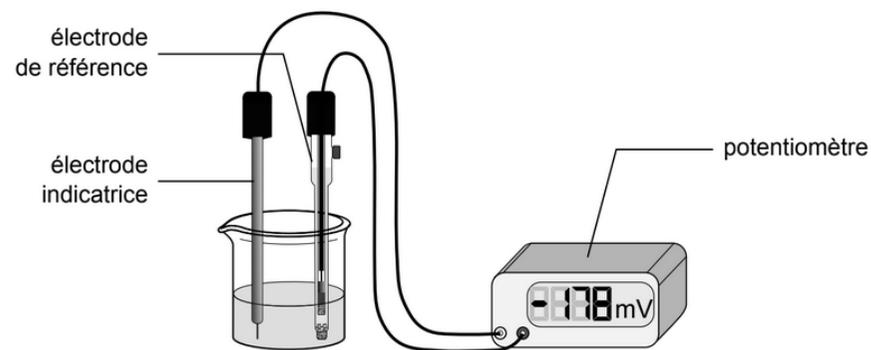
- L'électrode peut faire partie du couple rédox.

## Dispositif expérimental

### Mesure potentiométrique

Deux électrodes (une électrode indicatrice<sup>1</sup> et une électrode de référence) sont reliées à un potentiomètre qui mesure la différence :

$$\Delta E = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{réf}}$$



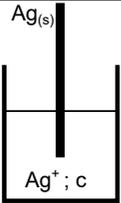
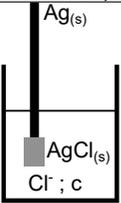
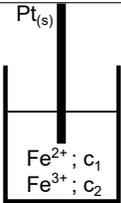
### Électrode indicatrice

#### Définition : électrode

Une **électrode** est l'association d'un **conducteur électronique** (un métal ou du graphite) et d'un **conducteur ionique** (généralement une **solution aqueuse** ionique).

Il existe **trois principaux types** d'électrodes, hors électrodes spécifiques (comme l'électrode de verre, indicatrice des ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  par exemple).

1. ou de mesure.

1 <sup>ère</sup> espèce	Un métal plongeant dans une solution contenant son cation.	 $Ag_{(s)}   Ag_{(aq)}^+$
2 <sup>ème</sup> espèce	Un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant l'anion du précipité.	 $Ag_{(s)}   AgCl_{(s)}, Cl_{(aq)}^-$
3 <sup>ème</sup> espèce	Un métal inerte (ou du graphite) plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple rédox.	 $Pt_{(s)}   Fe_{(aq)}^{2+}, Fe_{(aq)}^{3+}$

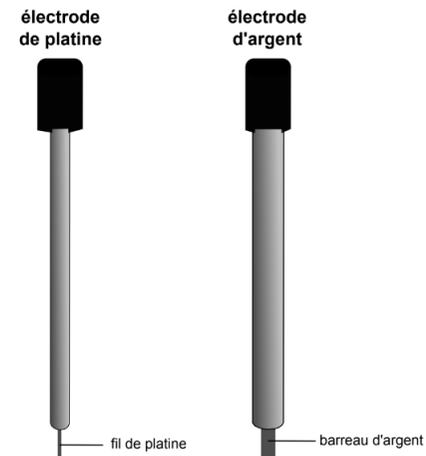
Le potentiel d'une électrode indicatrice  $E_{ind}$  dépend de la concentration des espèces présentes en solution. En fonction de la nature des espèces dont on veut mesurer la concentration, plusieurs électrodes indicatrices peuvent être utilisées :

- L'**électrode d'argent**, par exemple, peut être utilisée pour mesurer la concentration des ions argent  $Ag_{(aq)}^+$ . Elle constitue une électrode de **première espèce** dont le potentiel est donné par :

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag(s)}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[Ag^+]}{c^{\circ}} \right)$$

- L'**électrode de platine**, par exemple, peut être utilisée pour mesurer la concentration des deux membre d'un couple rédox en solution. Elle constitue alors une électrode de **troisième espèce** dont le potentiel est donné par :

$$E_{ind} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$



## Électrode de référence

Puisque seules des **différences de potentiel** peuvent être mesurées, il est nécessaire d'utiliser une électrode de référence, dont le potentiel est connu, afin de la brancher à l'autre borne du potentiomètre.

électrode de référence	composition	$E_{réf} / V$
chlorure d'argent saturée	$Ag_{(s)}   AgCl_{(s)}, KCl_{(sat)}$	0,199
calomel saturée (ECS)	$Hg_{(l)}   Hg_2Cl_{2(s)}, KCl_{(sat)}$	0,244
sulfate mercurieux saturée	$Hg_{(l)}   Hg_2SO_{4(s)}, K_2SO_{4(sat)}$	0,651

L'**électrode au calomel saturée** est une électrode de référence historiquement rencontrée en laboratoire. Elle est constituée d'un corps interne qui contient une couche de **calomel**  $Hg_2Cl_{2(s)}$  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** contenue 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.

