

Chapitre 02

La potentiométrie et les titrages potentiométriques

Ce chapitre est consacré à ***la potentiométrie*** comme technique d'analyse électrochimique ainsi que les titrages potentiométriques. Il comporte le but, le principe, les applications ainsi que les points forts et les points faibles de cette technique

Chapitre II : La Potentiométrie et Titrage Potentiométrique.

1. Principe :

→ Comme son nom l'indique, cette méthode met en jeu la détermination du potentiel d'un système redox.

→ La détermination du potentiel d'équilibre au reversible d'un système redox permet de caractériser son pouvoir d'oxydoreduction, ce qui permet ainsi de prévoir les réactions électrochimiques.

→ En pratique, la potentiométrie permet de déterminer le potentiel d'une électrode indicatrice, de mesure, par rapport à une électrode de référence (Ref), parcourue par un courant ou non. Ce potentiel présente l'avantage d'être fonction de la concentration des espèces à électroanalyser.

2. Avantages et points forts :

→ La potentiométrie est une technique électroanalytique qui permet de :

✓ définir ou de suivre la variation de la concentration d'une espèce électroactive au cours d'une réaction

✓ déterminer les paramètres thermodynamiques importants suivants : pH , constante de solubilité et constante de complexation.

✓ définir le point équivalent lors d'une réaction de titrage.

✓ contrôler une préparation lors d'une fabrication

NB: la détermination du point équivalent des réactions de dosage représente l'application la plus importante de la potentiométrie.

3. Types

Il existe plusieurs types de potentiométrie:

→ Potentiométrie à courant nul : à une électrode indicatrice (potentiométrie classique).

→ Potentiométrie à courant nul : à deux électrodes indicatrices de nature différente.

→ Potentiométrie à courant non nul constant à une électrode indicatrice (et une référence).

→ Potentiométrie à courant non nul constant à deux électrodes indicatrices de même nature.

4. Titrage potentiométrique

→ Les titrages potentiométriques sont utilisés pour déterminer le point équivalent, le point de fin d'une réaction, lors d'un dosage.

→ un dosage potentiométrique comprend:

✓ une réaction de dosage : réalisée par ajout d'une quantité connue d'un réactif ; soit :

→ Introduit en solution (ex. par burette) : c'est la volumétrie.

→ Préparé par électrolyse

Dans les deux cas, il se produit une réaction directe entre le réactif et le corps à doser.

✓ une ou plusieurs réactions moléculaires : il s'agit des réactions électrolytiques qui se produisent au niveau de l'interface solution / électrodes indicatrices. Ils font intervenir l'espèce à doser, le réactif ou les produits de la réaction.

5 - Potentiométrie à courant nul (potentiométrie dosimétrique) :

Ce titrage consiste à mesurer la différence de potentiel (d.p.) entre une électrode indicatrice (mouillable) et une électrode de référence en fonction du volume, quantité, d'un corps à doser :

$$E = f(V)$$

Exemple :

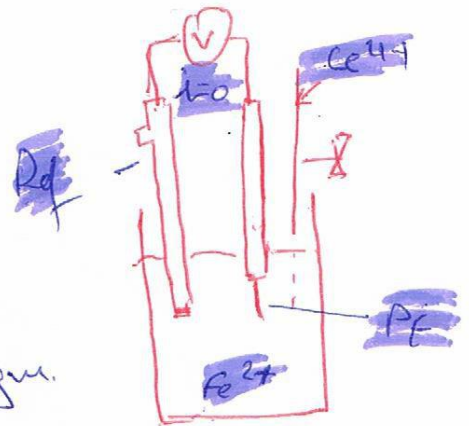
Prendons le cas d'un titrage redox des sels ferreux par les sels ferrugineux : Fe^{2+} par Ce^{4+}

L'électrode indicatrice est une électrode mouillable en platine (Pt).

→ Le titrage standardisé par le montage suivant, la solution de Fe^{2+} et d'une concentration égale à 10^{-3}M .

→ Les systèmes redox sont considérés rapide.

Nous avons le bilan réactionnel suivant:



→ Le titrage est suivi en traçant l'évolution $E = f(X)$

avec

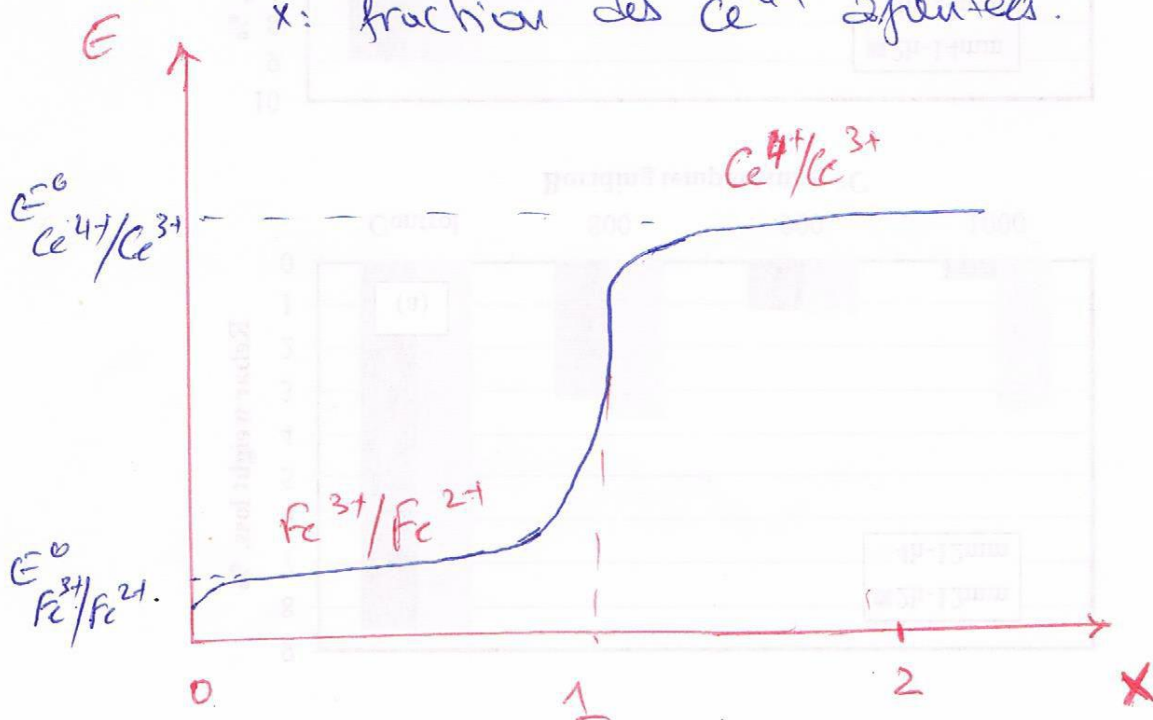
$$X = \frac{V_{\text{versé}}}{V_{\text{eq}}}$$

$$V_{\text{eq}} = \frac{C_0 V_0}{V_1}$$

$C_0 V_0$: Concentration et volume de la solution de Fe^{2+}

V_1 : Volume initial de la solution de Ce^{4+} .

X : fraction des Ce^{4+} ajoutés.



→ La courbe obtenue après titrage est connue sous le nom de courbe en "S". Elle peut être divisée en trois domaines caractéristiques :

① Avant l'équivalence : ($0 \leq x < 1$).

Dans ce domaine on est en présence d'une quantité notable d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi l'électrode en Pt prend rapidement un potentiel redox stable :

$$\begin{aligned} E_{eq} &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{1+x}{x} \end{aligned}$$

② A l'équivalence : ($x = 1$).

→ Au voisinage immédiat du point équivalent ($v = v_{eq}$ en $x = 1$), la concentration $[Fe^{2+}]$ devient très faible et ces ions cessent d'être électroactifs.

→ Les seules espèces présentes en quantité notable sont bien les ions Fe^{3+} et Ce^{3+} : l'électrode en Pt prend un potentiel très peu stable dit "potentiel mixte".

③ Après l'équivalence : ($x > 1$).

→ Le point équivalent est suffisamment dépassé ($v > v_{eq}$) on est en présence d'une quantité notable d'ions Ce^{3+} et Ce^{4+} , l'électrode en Pt prend de nouveau un potentiel redox stable correspondant

à l'équilibre $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0,059 \lg (x-1).$$

À la fin du titrage la solution est composée des ions : Fe^{3+} , Ce^{3+} et Ce^{4+} .

G - Titrage potentiométrique à courant nul (courant imposé)

G-1 - Titrage à une seule électrode indicatrice :

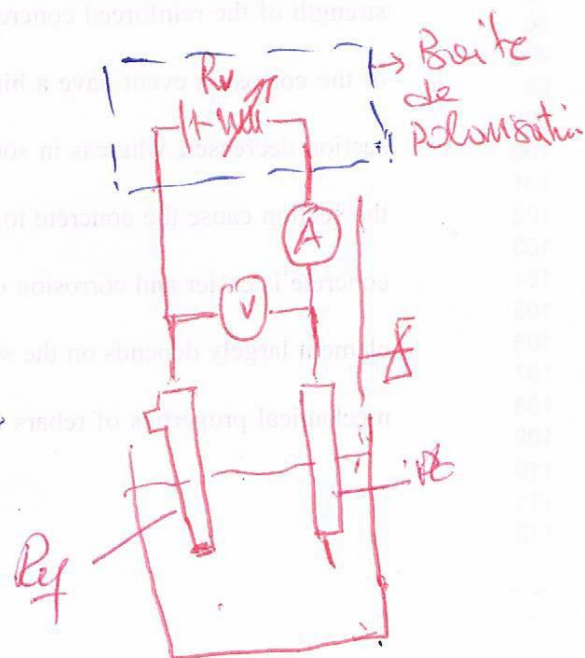
→ Cette technique est préconisée pour le cas des systèmes lents (ou moins l'un des deux systèmes)

→ Elle consiste à imposer une intensité de courant très faible à une électrode indicatrice et mesurer l'évolution du potentiel, par rapport à une référence, en fonction du volume ou quantité de l'espèce à doser.

$$E_{(i \neq 0)} = f(V).$$

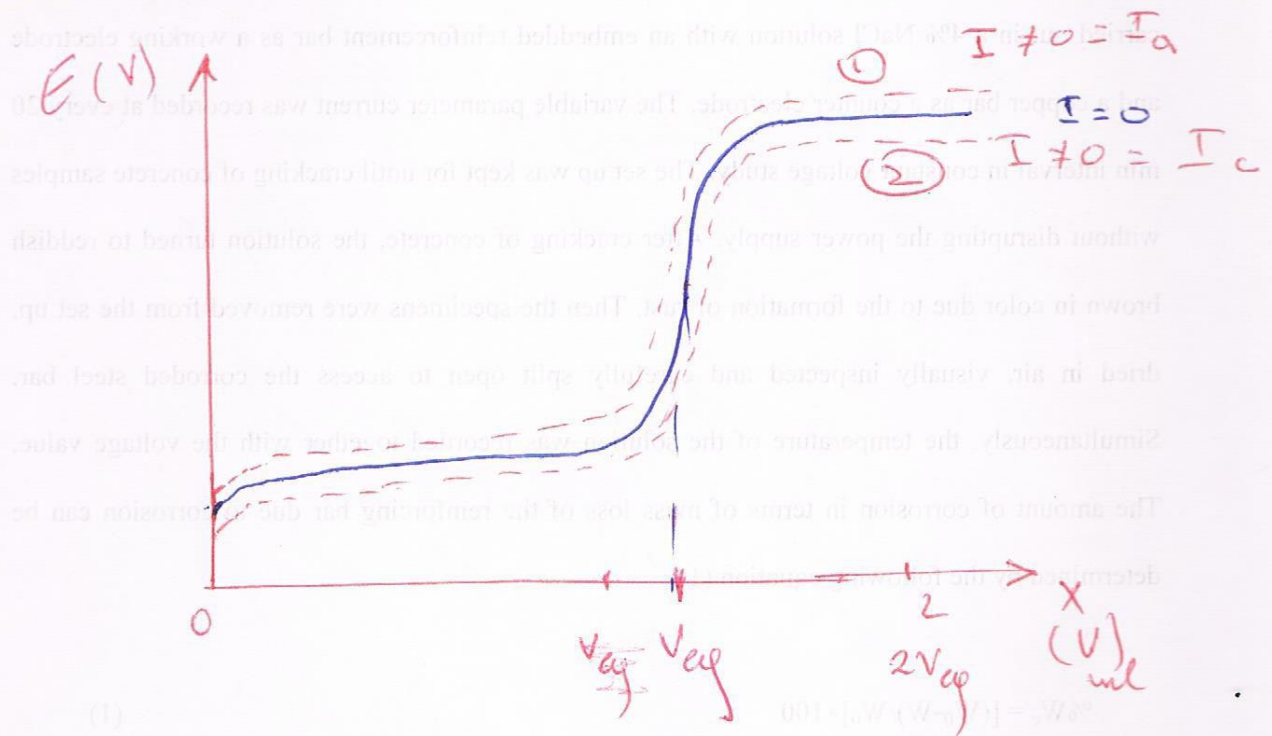
→ Ces mesures sont effectuées au moyen de montage expérimental suivant

R_v : c'est une résistance variable permettant le réglage de l'intensité du courant.



→ Au cours de la mesure, l'électrode moléculaire, ou de mesure est parcourue par un courant (I) de faible intensité, soit anodique (I_a) ou cathodique (I_c) selon la nature du système.

→ La courbe de titrage $\frac{E}{(I \neq 0)} = f(V)$ obtenue dans ce cas présente un saut de potentiel très peu décalé par rapport à celui obtenu dans le cas de titrage à courant nul.

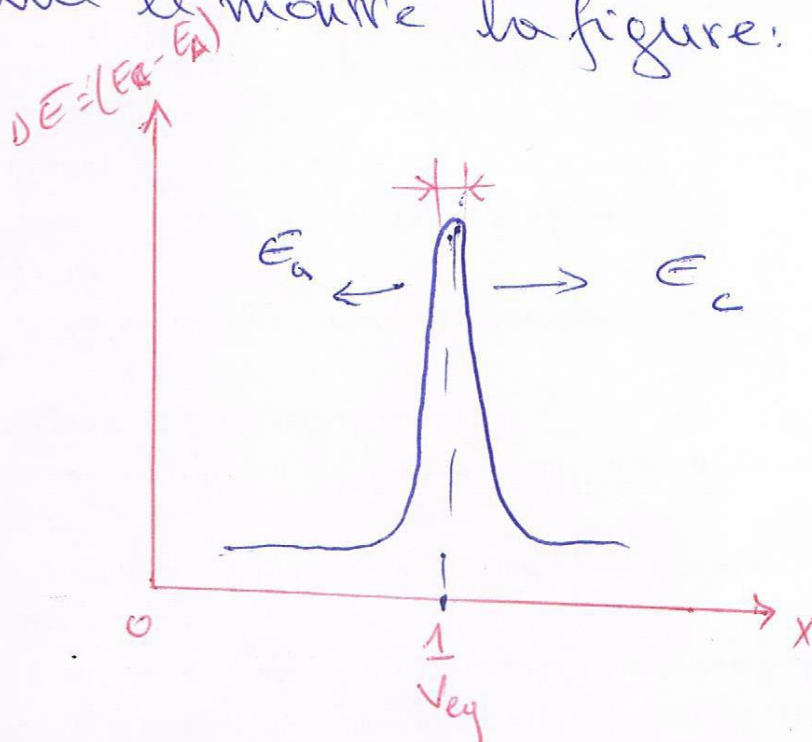


NB: L'avantage de cette technique est qu'un potentiel mixte stable est atteint au point équivalent ($x = 1$). Il est à dire qu'il n'y a pas de virage pratique elle est plus facile et précise.

6-2- Titrage à deux électrodes indicatrices.

→ Dans ce cas de titrage on s'intéresse à suivre la variation de la différence de potentiel (ΔE) entre deux électrodes indicatrices (ex: en Pt) parcourues chacune par un courant de faible intensité, selon le cas l'une des deux électrodes représente l'anode, c'est à dire au niveau de laquelle se déroule la réaction d'oxydation, et l'autre sera la cathode qui sera le siège d'une réaction de réduction:

→ Si on trace donc l'évolution de ΔE en fonction de X (ou V_{ind}) on aura une courbe présentant un maximum (pic) au passage du point équivalent comme le montre la figure:



→ La présence de ce pic dans la courbe veut dire que les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent au niveau de chaque électrode correspondent, à ce point, à deux couples redox différents, (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) . d'où une différence de potentiel importante. Dans ce cas plus le pic est aigu plus le courant est faible.

→ De part et d'autre du point équivalent, on mesure la ddp correspondante aux réactions anodiques et cathodiques inverses l'une à l'autre, le potentiel est le même pour les deux électrodes c'est à dire $DE \rightarrow 0$.

NB:

- L'avantage de cette technique est de permettre la détermination directe et plus précise du point équivalent. Dans ce cas le point est observé sur les courbes en "S" et remplacé par un maximum.
- Le titrage à courant nul ($I=0$) est utilisé pour la détermination de potentiel redox d'un système rapide (réversible).
- La potentiométrie à courant non nul ($I \neq 0$) est utilisée pour la détermination du potentiel redox des systèmes lents (irréversible).

exercice d'application

On vous demande de réaliser un titrage, par potentiométrie chauxsugue, d'un volume $V_0 = 10 \text{ ml}$ de sulfates de fer (FeSO_4) d'une concentration (C_0) par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration ($C_1 = 0.1 \text{ M}$)

- ✓ Quel est le but de ce titrage ?
- ✓ Donnez le montage expérimental
- ✓ Écrivez les équations partielles et l'équation support
- ✓ Tracez la courbe de titrage et expliquez
- ✓ Quelles sont les conditions de réalisation d'un tel type de titrage.

Chapitre 03

L'ampérométrie et les titrages ampérométriques

Ce chapitre est consacré à **L'ampérométrie** et les titrages ampérométriques. Il présente des connaissances concernant : le but, le principe, les différents types, les applications ainsi que les avantages et les inconvénients de cette technique

Chapitre III: L'ampérométrie: Titrages ampérométrique.

1. Définition:

→ L'ampérométrie est une technique électroanalytique qui utilise la détermination des intensités du courant d'électrode.

→ Elle permet de suivre, au cours d'un dosage, les variations qui subit la substance à doser, le réactif ou l'un des produits de réaction à partir de la mesure de l'intensité du courant qui traverse l'électrode de mesure. Cette dernière est fonction de la concentration des espèces électroactives et du potentiel appliqué.

$$I = f([], E)$$

2. Types:

→ Dans les titrages ampérométriques on s'intéresse à mesurer l'évolution du courant en fonction de la quantité ou volume de l'espèce à doser: $I = f(V)$

Sur la courbe de titrage obtenue le point équivalent apparaît comme un point singulier.

→ on distingue deux types de titrages:

- ✓ titrage à une seule électrode indicatrice et une ref.
- ✓ titrage à deux électrodes indicatrices, qui peuvent être identiques ou différentes.

Les électrodes utilisées peuvent être attachables ou inattachables.

NB: Dans le cas où l'électrode de mesure utilisée est une électrode à goutte de mercure (EGM) la technique est dite "Polarographie".

3 - Principe des titrages ampérométriques

→ Dans tous les cas des titrages ampérométriques on impose un potentiel constant convenablement choisis. Dans le cas où le potentiel appliqué est nul, l'électrode est dite en court circuit.

→ La mesure de l'intensité du courant permet de suivre la variation de la concentration de l'espèce considérée au cours d'une réaction. Elle permet ainsi de contrôler une production ou de suivre une réaction de dosage.

4 - Titrage ampérométrique

→ Un titrage se réalise entre deux systèmes différents,

il comprend :

✓ une réaction, dite de dosage, souvent qualitative (totale)

✓ une réaction électrochimique indicatrice aux électrodes

- de mesure, Elle ne met en jeu que des quantités négligeables de corps

→ un titrage peut être :

✓ volumétrique : dans ce cas le réactif est ajouté en quantité en volume définis (ex: au moyen d'une burette.)

✓ coulométrique : Le réactif est ajouté en quantité définies par électrolyse.

→ Les titrages ampérométriques peuvent être :

✓ à une seule électrode indicatrice et une référence

✓ à deux électrodes indicatrices, identiques ou différentes.

L1-1 - Titrage ampérométrique à une seule électrode indicatrice

→ Le principe de ce titrage repose sur l'application d'une ddp entre l'électrode indicatrice ou de mesure (Pt, Au, etc.) et une électrode de référence (ECS, ESC, etc.) ce qui revient à imposer un potentiel constant à l'électrode indicatrice (le potentiel de la ref. est constant).

→ on mesure ainsi l'intensité du courant correspondant obtenu en régime diffusionnaire stationnaire et on suit l'évolution.

$$I = f(V)$$

NB :

Le régime diffusionnaire correspond au régime où le système redox donne le maximum du courant, dans ce régime $I = f(\text{temp})$ est constante.

→ le potentiel appliqué à l'électrode indicatrice doit être choisi de telle façon que le courant mesuré soit le courant limite de la diffusion de l'une des substances électroactives participant à la réaction de titrage.

→ Les courbes obtenues dans le type de titrage sont des courbes $I(V)$ et sont formées, en générale, de droites si la réaction est quantitative, car les indications du courant (I) sont proportionnelles aux concentrations.

Exemple d'application :

* Le corps à titrer est réduit à l'électrode de mesure.

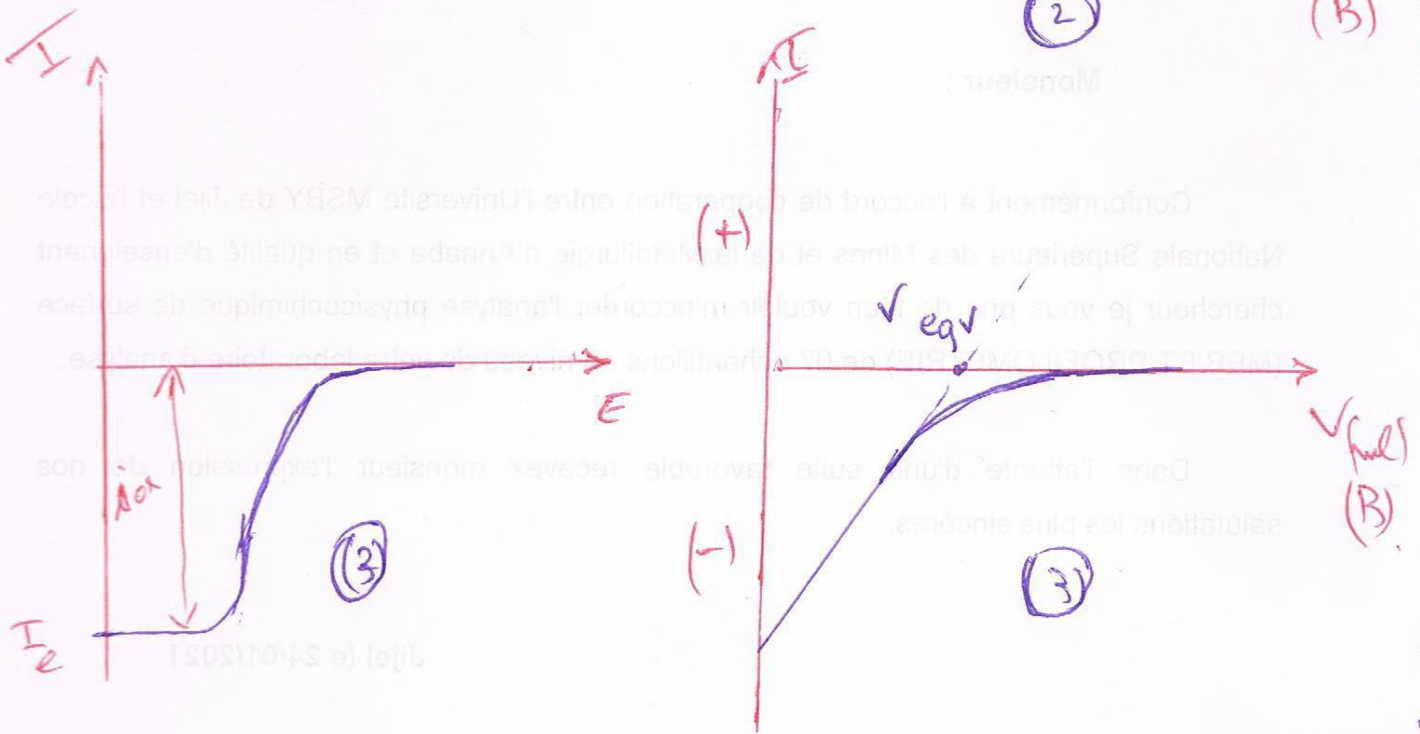
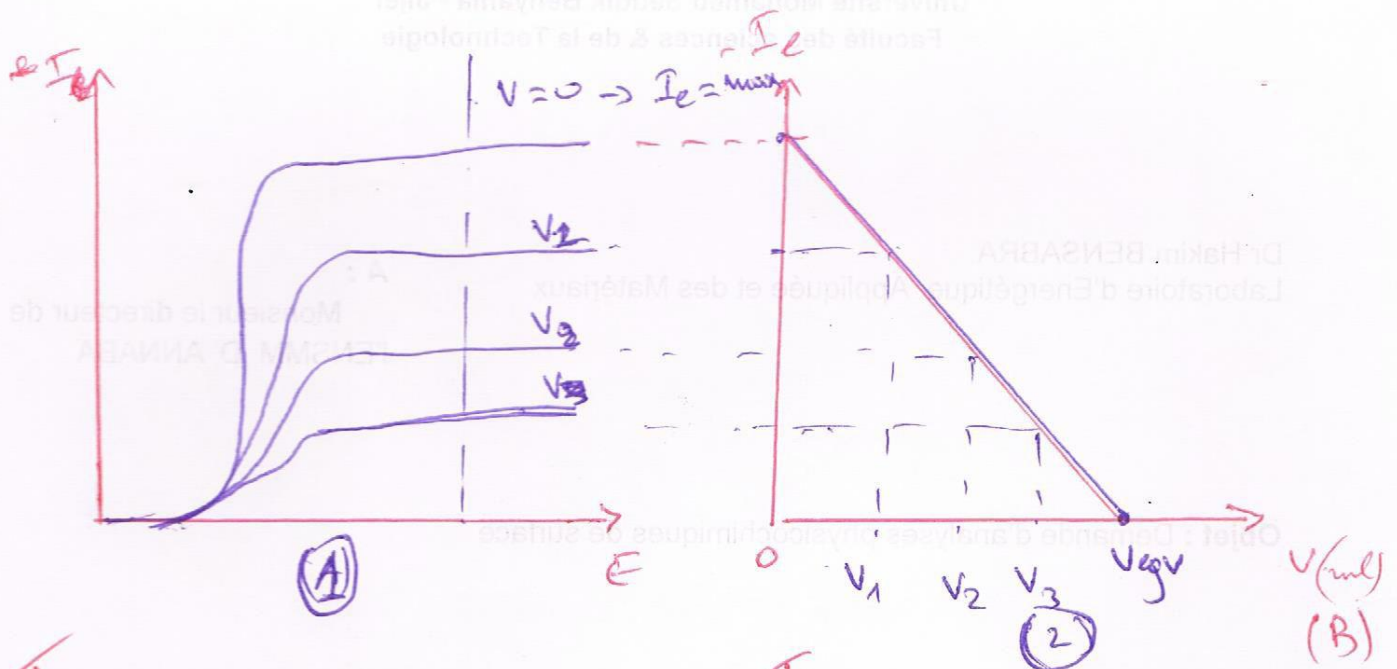
Soit à doser la solution de (A) par un réactif (B).

→ (A) est réductible à une électrode à goutte de mercure (indicatrice) EGM.

→ Portons cette électrode à un potentiel correspondant au courant limite I_e de diffusion de (A).

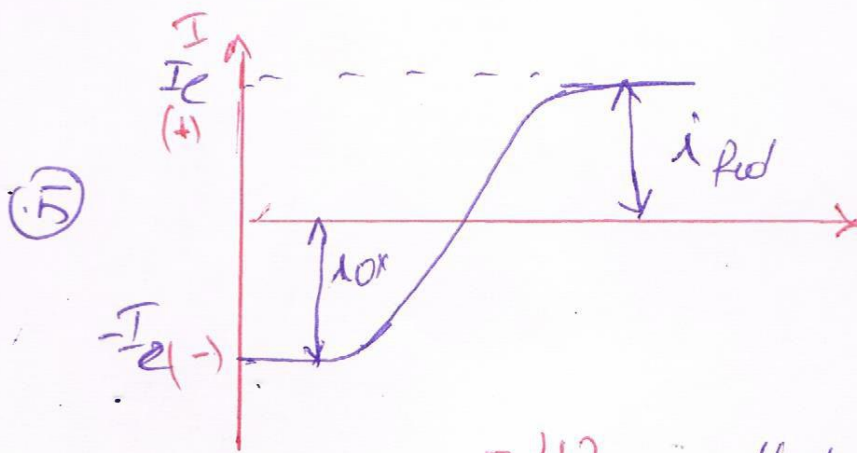
→ Lors de titrage : au fur et à mesure de l'addition de (B), la concentration $[A]$ diminue et I_e diminue aussi.

→ Au point équivalent $[A] = 0$ et $I_e \rightarrow 0$
car le dernier est proportionnel à la $[A]$, ceci permet de déterminer le pt équivalent.



- (1) et (3) Courbes $I(E)$ correspondante à l'espèce (A)
 (2) et (4) Courbe $I_e(V)$ obtenues après filtrage de (A) par (B)

NB:



* La courbe (5) traduit la courbe de polarisation $I(E)$ pour un système et indique les courants de diffusion et de réduction.

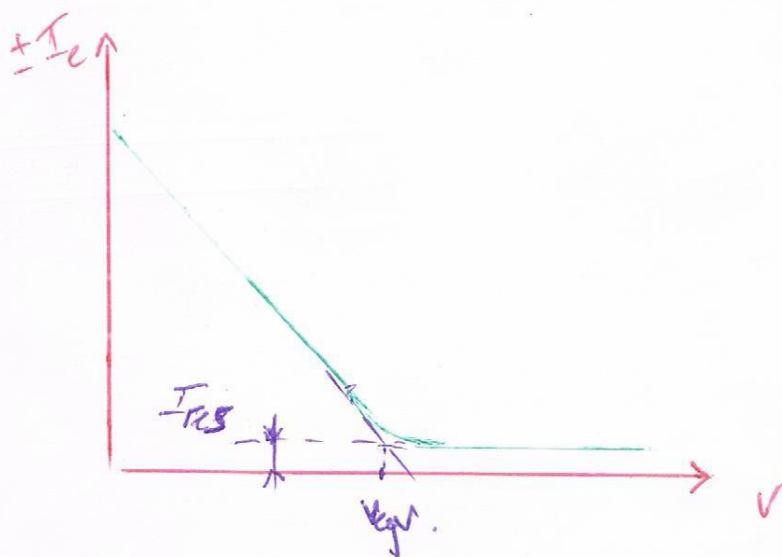
→ Dans le titrage ampérométrique à potentiel constant (à une seule électrode indicatrice) on rencontre 4 types:

1^{er} type:

Dans ce cas de titrage on s'intéresse à suivre le courant limite (I_L) de diffusion du réactif libre.

L'électrode indicatrice est portée à un potentiel où seule l'espèce à titrer est électroactive.

est l'exemple de titrage des ions Pb^{2+} par SO_4^{2-} .

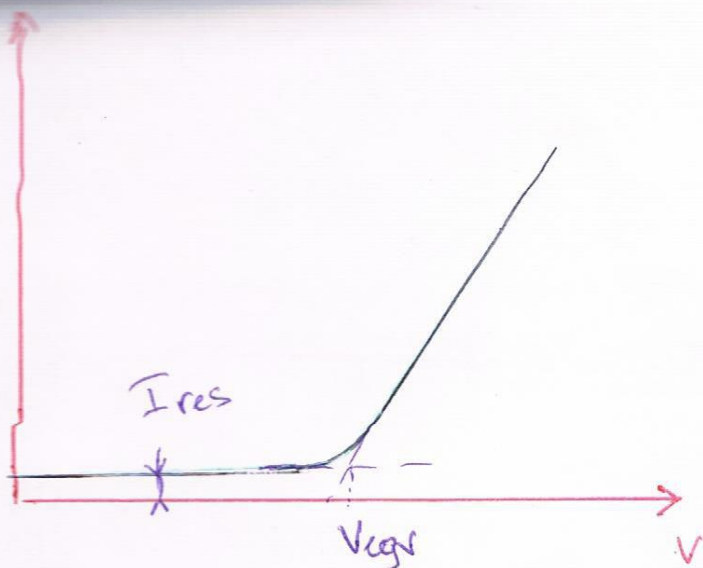


2^{ème} Type:

Dans ce type de titrage on suit, au contraire, le courant limite de diffusion de l'espèce titrante.

L'électrode indicatrice est portée à un potentiel où seule l'espèce titrante est électroactive.

est l'exemple de titrage des ions As^{3+} par les bromate Br^{5+} .



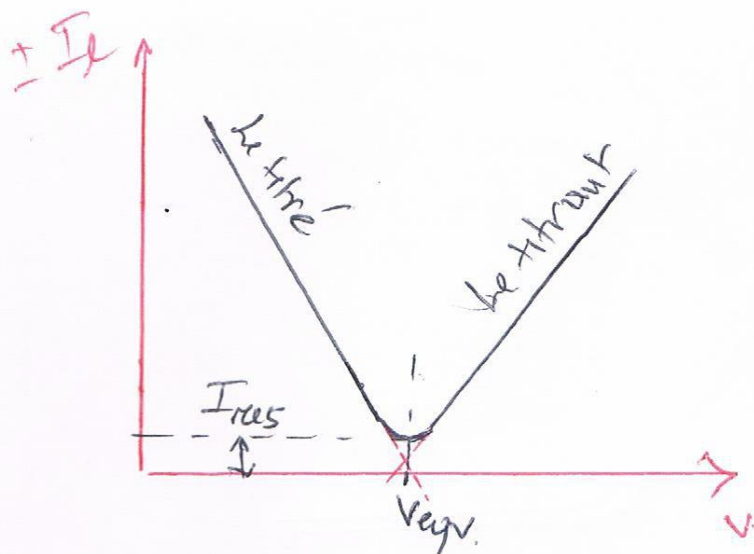
3^{ème} type:

Dans ce type de titrage, au potentiel imposé, les deux espèces, titrante et titré, sont électroactives. C'est l'exemple des $(Pb^{2+} + Ba^{2+})$ par les ions chromate $Cr_2O_7^{2-}$.

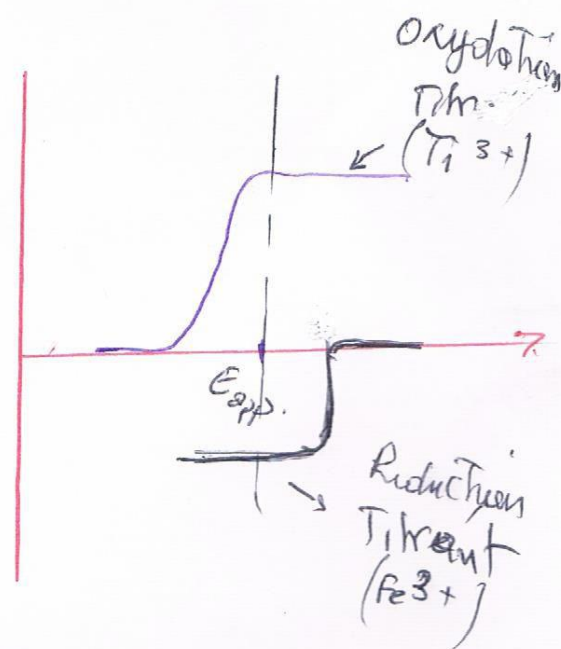
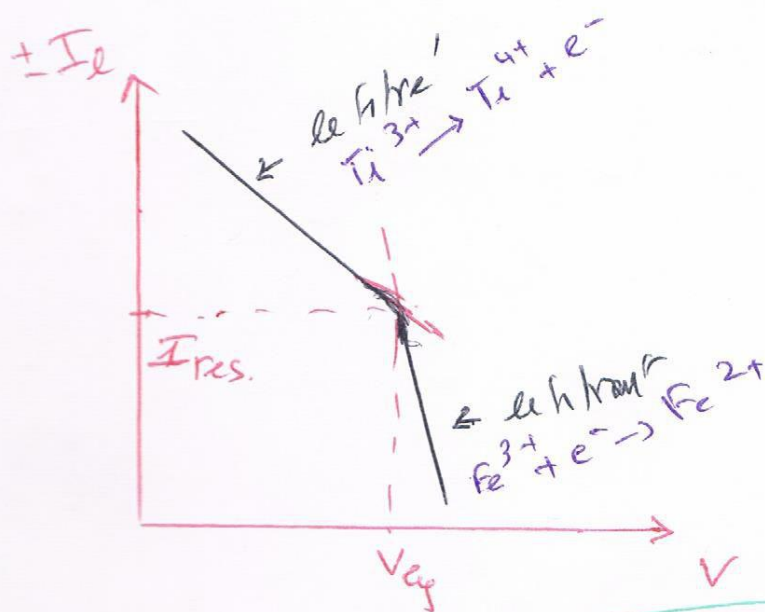
4^{ème} type:

C'est un cas analogue au type précédent mais avec changement de signe du courant après le point équivalent. Le corps titré est fortement oxydable, le corps titrant est réductible au même potentiel et à la même électrode indicatrice.

C'est l'exemple de titrage des ions Ti^{3+} par les ions Fe^{3+} .



3^{eme} Type



4^{eme} Type

Exple:

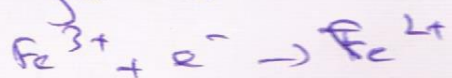
Pour le titrage des Ti^{3+} par Fe^{3+} :

Au pot Appliqué E_{app} nous avons

✓ → avant le pt eqv l'oxydation des Ti^{3+} :



✓ → après le pt eqv se fait la réduction des Fe^{3+} :

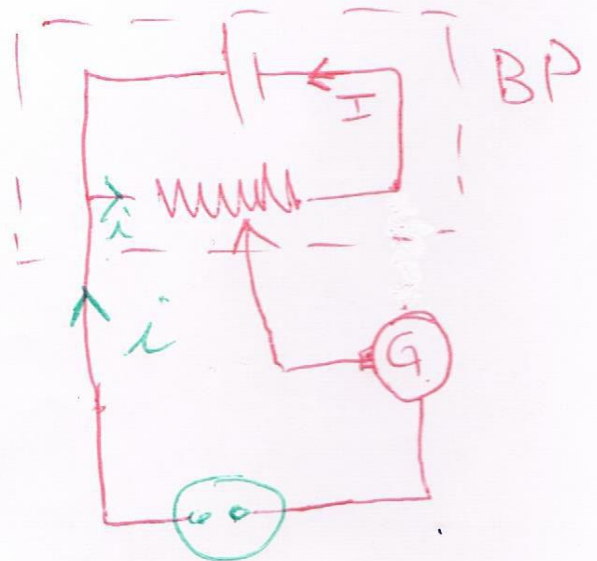


Donc la $[Ti^{3+}] \downarrow$, le signal Ti^{3+} disparaît en même temps que Fe^{3+} en excès, l'électrode indicatrice fonctionne comme cathode.

4.2- Titrage ampérométrique à deux électrodes indicatrices?

4.2.1- Principe

- Dans ce type de titrage on impose une ΔE (DE) entre deux électrodes indicatrices plongées au même temps dans la solution
- Les électrodes peuvent être identiques ou différentes, l'une des deux électrodes jouera le rôle d'anode elle sera donc le siège d'une réaction d'oxydation et l'autre jouera le rôle de cathode et qui sera le siège d'une réaction de réduction. Ceci dépend de la nature des systèmes redox.
- Lors de ce titrage on s'intéresse à la mesure du courant en fonction du volume : ($I = f(V)$).
- Le montage se compose de la cellule branchée en série avec un galvanomètre et une boîte de polarisation (BP).
- la ΔE (DE) imposée peut être grande ou faible.



4.2.2. Titrage à deux électrodes indicatrices identiques

Cas 1 : ΔE faible

→ Dans le cas où la ΔE est d'une faible valeur (20 à 15 mV), les deux électrodes indicatrices, qui sont identiques, fonctionnent uniquement au même potentiel.

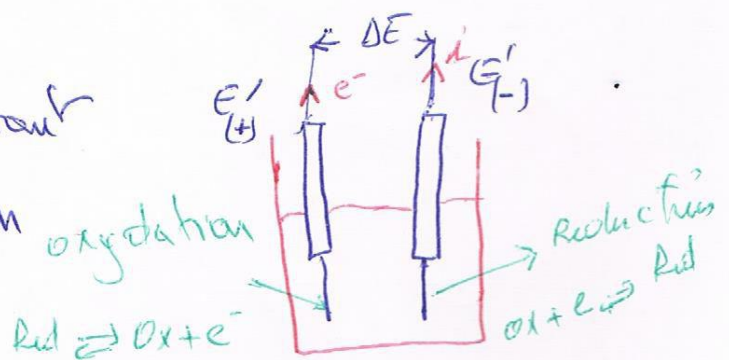
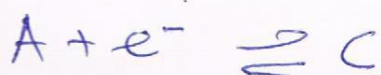
Exp. $\Delta E = 100 \text{ mV}$ $\left\{ \begin{array}{l} E' = 50 \text{ mV} \\ E'_{\text{anode}} \\ E'_{\text{cathode}} = -50 \text{ mV} \end{array} \right.$

E' est imposé par la solution, c'est à dire à ce potentiel il y a oxydation au niveau de l'électrode qui représente l'anode et réduction à l'électrode qui représente la cathode au même temps.

✓ Nous avons

ΔE est faible, donc le courant ne passe pas que si on est en présence de l'oxydant et le réducteur d'un système rapide.

Exp.



→ Si l'une des deux formes disparaît en l'un des deux systèmes et lent le courant s'annule.

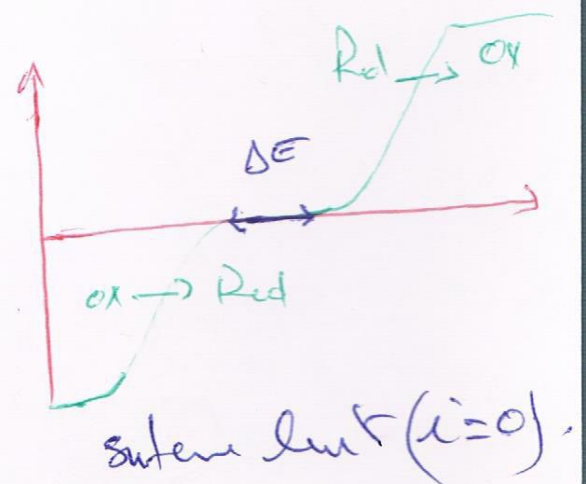
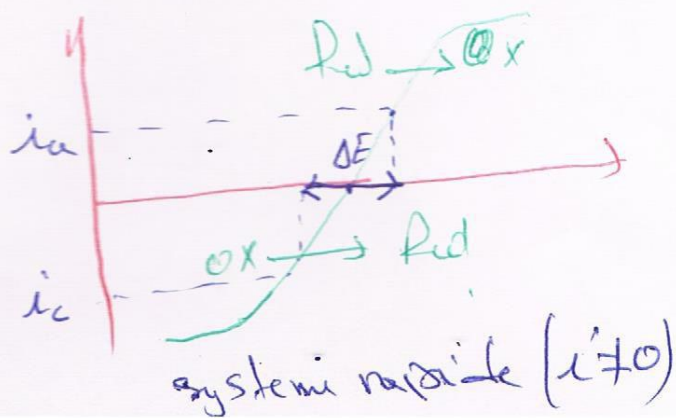
→ Dans le cas de ΔE faible le potentiel de l'électrode indicatrice ne correspond pas au palier de diffusion, c'est à dire le courant mesuré lors de ce titrage n'est plus le courant limite I_e . Ceci se traduit sur les courbes de titrage obtenues par une intensité moins élevée avec une variation non linéaire.

Il existe trois cas différents de systèmes:

✓ La présence de l'ox et Red d'un système rapide
 $\Rightarrow i \neq 0$

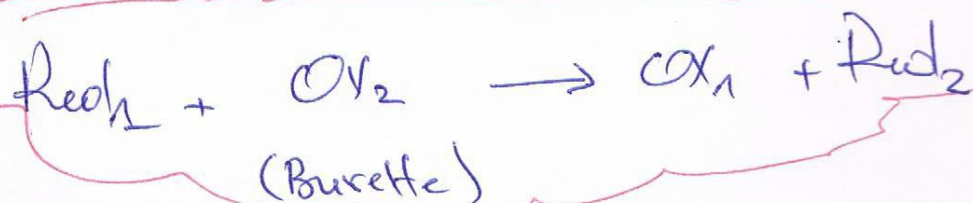
✓ La présence de l'ox ou Red d'un système rapide
 $\Rightarrow i = 0$

✓ La présence de l'ox et Red d'un système lent
 $\Rightarrow i = 0$.



Application :

→ Nous savons bien qu'on peut effectuer d'un titrage redox, on est en présence ~~que~~ de l'une des formes ox ou red, jamais les deux à la fois, d'un système redox.



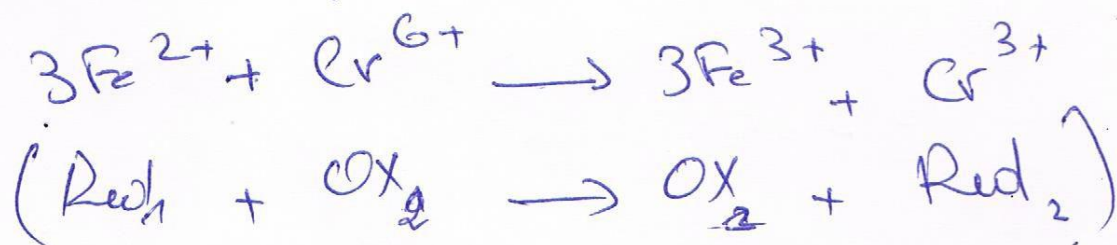
→ Si les deux couples OX_1/Red_1 et OX_2/Red_2 sont des systèmes redox, le courant $i \neq 0$ desquelles sont présentent simultanément les formes oxydée et réduite d'un même couple : c'est le cas de part et d'autre du point équivalent.

→ Au point équivalent le courant s'annule brutalement car l'une des deux formes disparaît. C'est la méthode "Dead Stop end Point".

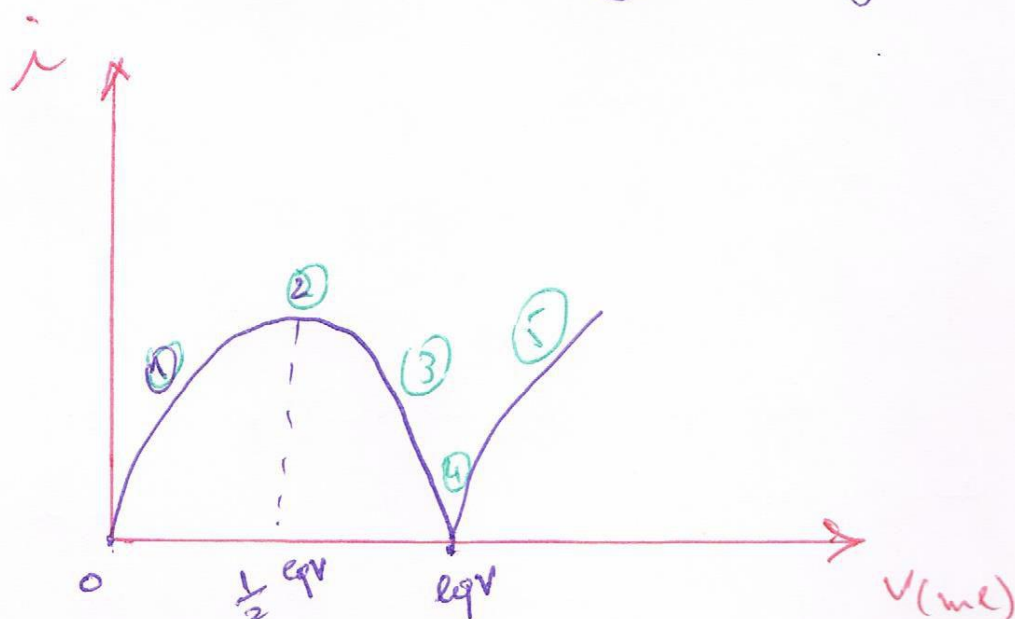
Exemple :

Titration des ions Fe^{2+} par les ions chromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Le titrage se réalise dans une solution de Fe^{2+} pure, les électrodes indicatrices sont en Pt.

→ la réaction support du titrage est :



→ la courbe obtenue après titrage a la forme suivante



(1) avant le point équivalent le courant augmente, nous avons une diminution des ions Fe^{2+} et une apparition des ions Fe^{3+} ($[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$).

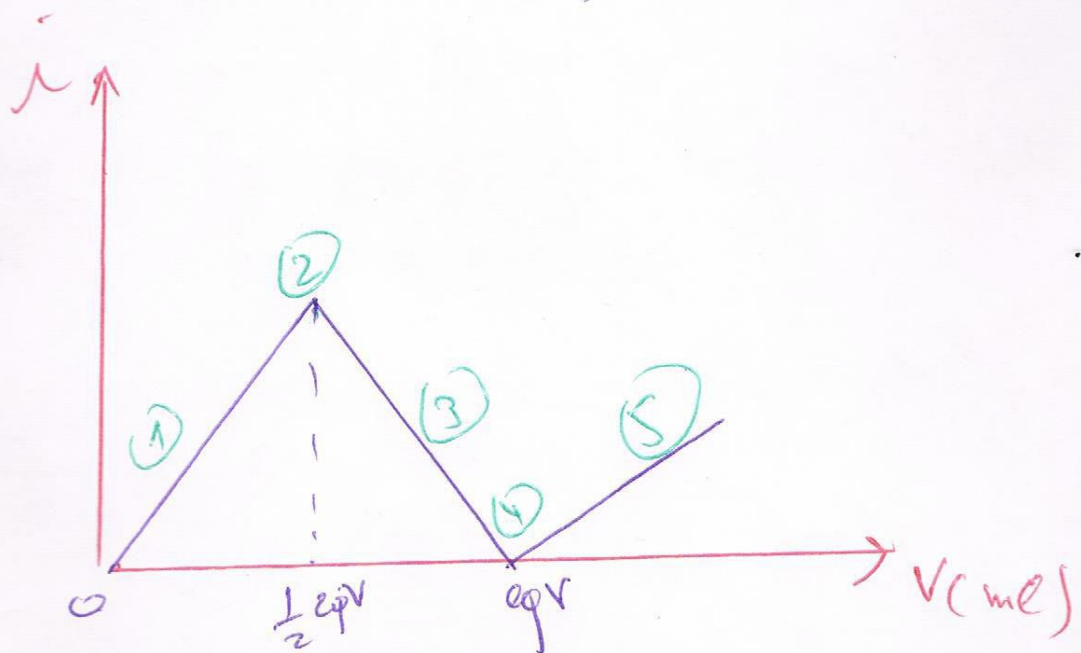
(2) à la demi équivalence $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ le courant passe par un maximum.

(3) entre la demi équivalence et le point équivalent la concentration de ions Fe^{2+} continue à diminuer $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$. Le courant i décroît donc avec la disparition des Fe^{2+} .

④ Au point équivalent la concentration des ions Fe^{2+} est nulle, $[\text{Fe}^{2+}] = 0 \Rightarrow i = 0$.
 la solution contient uniquement les ions Fe^{3+} et Cr^{3+} .

⑤ Après le point équivalent, i augmente de nouveau avec l'augmentation de $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ ajoutée.
 la solution se compose des ions Fe^{3+} , Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

NB: Dans le cas où DE appliquée et reportée la courbe prend la forme suivante.

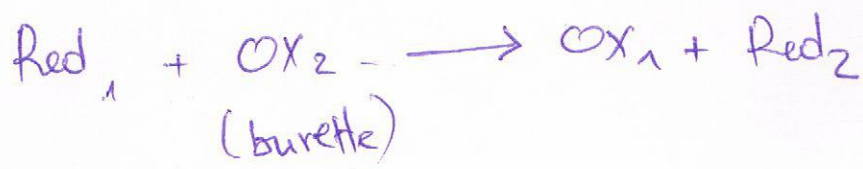
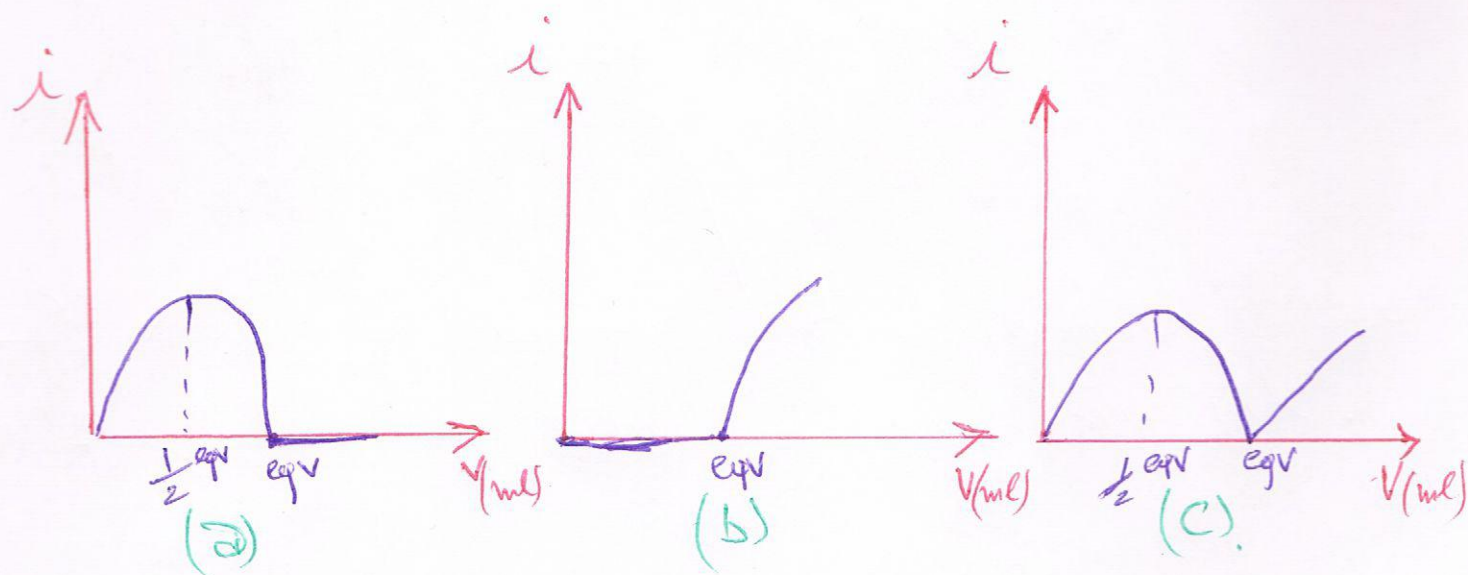


✓ Dans ce type de titrage il suffit, pour déterminer le point équivalent d'observer l'annulation du courant

✓ Pour avoir une bonne précision il faut utiliser un microampèremètre

✓ La réaction de titrage doit être réversiblement totale pour que i s'annule bien au point équivalent.

✓ Les différentes formes des courbes $I(V)$ obtenues lors de ce type de titrage sont les suivantes :



✓ Courbe (a) $\begin{cases} \text{OX}_1 / \text{Red}_1 \rightarrow \text{rapide} \\ \text{OX}_2 / \text{Red}_2 \rightarrow \text{lent} \end{cases}$

✓ Courbe (b) $\begin{cases} \text{OX}_1 / \text{Red}_1 \rightarrow \text{lent} \\ \text{OX}_2 / \text{Red}_2 \rightarrow \text{rapide} \end{cases}$

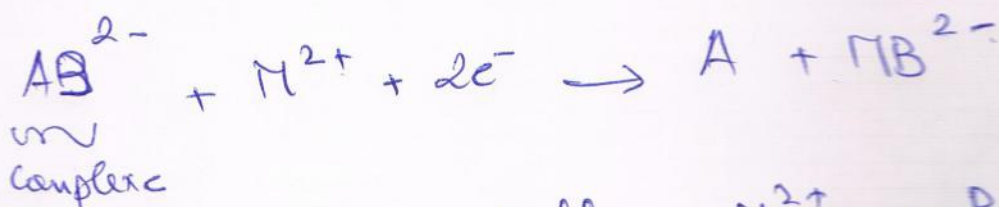
✓ Courbe (c) $\begin{cases} \text{OX}_1 / \text{Red}_1 \rightarrow \text{rapide} \\ \text{OX}_2 / \text{Red}_2 \rightarrow \text{rapide} \end{cases}$

5-1 Avantage et inconvénient de l'ampérométrie.

→ Les titrages ampérométriques s'appliquent à de très nombreux cas car si le corps à doser n'est plus lui-même électroactif (oxydable ou réductible) électrochimiquement, il suffit que le titrant ou le produit de la réaction du dosage le soit.

→ L'utilisation des indicateurs ampérométriques élargit beaucoup le domaine de possibilité.

Exemple:



On suit le titrage des cations métalliques M^{2+} par B^{4-}

Après l'équivalence le courant mesuré est dû à la réaction $A + B^{4-} \rightarrow AB^{2-} + 2e^-$

→ la rapidité est l'un des avantages des titrages ampérométriques : la courbe $i(V)$ étant des demi-droites il suffit de déterminer quelques points avant et après le point équivalent pour pouvoir déterminer ce dernier d'une façon asymétrique.

→ la possibilité de travailler sur des solutions très diluées ($\leq 3 \text{ L/l}$) que l'on pourrait pas filtrer

par d'autres méthodes classiques

→ la possibilité de travailler en présence d'autres espèces, même en grande quantité, au moment où elles ne soient pas électroactives.

→ Électrode portable : il faut toujours contrôler le potentiel appliqué.

→ Le courant résiduel limite la sensibilité de ces méthodes.

→ La précision à son tour est souvent limitée par la précision de la mesure volumétrique.