



# FICHE TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE 8

## LA POTENTIOMÉTRIE

D.Malka – MPSI 2014-2015 – Lycée Saint-Exupéry

### 1 Principe

Lors d'un titrage on cherche à mesurer la concentration en une espèce chimique via une grandeur physique. Pour un titrage potentiométrique, cette grandeur est le potentiel associé au couple rédox dont l'un des membres est l'espèce titrante ou titré. Comme le potentiel est défini à une constante près, on mesure en fait la différence de potentielle entre l'électrode d'une demi-pile engageant l'espèce dont suit l'évolution de la concentration et une électrode de référence. En résumé :

#### Principe du titrage potentiométrique

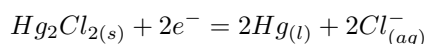
Pour effectuer un titrage potentiométrique, on forme une pile dont la *f.e.m.* dépend des réactifs.

### 2 Choix des électrodes

#### 2.1 Electrode de référence

Une électrode de référence (on devrait dire demi-pile) est un compartiment électrolytique de potentiel fixé et tabulé. Elle est constitué d'un métal en équilibre avec un de ces sels très peu soluble. L'électrode est constitué en général d'un métal inerte, en général du platine *Pt*. Les deux électrodes les plus couramment utilisée sont :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) qui met en jeu le couple  $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}$ .



Le potentiel à 298 K est alors donnée par :

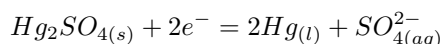
$$E(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) = E^0(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) - 0,03 \log ([Cl^-]^2)$$

En mettant le système en contact avec une solution saturée en chlorure de potassium ( $K^+$ ,  $Cl^-$ ), on maintient la concentration en ions chlorure constante et donc le potentiel de l'électrode de référence. A 298 K :

$$E_{ECS} = 0,241 V$$

On reconnaît l'ECS, entre autres, à la gaine *rouge* qui entoure l'électrode de platine.

- L'électrode au sulfate mercurieux (ESM) qui met en jeu le couple  $Hg_2SO_{4(s)}/Hg_{(l)}$ .



Le potentiel à 298 K est alors donnée par :

$$E(Hg_2SO_{4(s)}/Hg_{(l)}) = E^0(Hg_2SO_{4(s)}/Hg_{(l)}) - 0,03 \log ([SO_{4(aq)}^{2-}])$$

En mettant le système en contact avec une solution saturée en sulfate de potassium ( $2K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ), on maintient la concentration en ions sulfate constante et donc le potentiel de l'électrode de référence. A 298 K :

$$E_{ESM} = 0,612 V$$

On reconnaît l'ESM, entre autres, à la gaine *bleu* qui entoure l'électrode de platine.



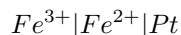
FIGURE 1 – Electrodes de référence

Le choix de l'électrode de référence dépend des conditions expérimentale. Ainsi, les électrodes comprennent un verre fritté poreux à leur extrémité permettant des échanges ioniques avec le milieu dans lequel elles plongent (même rôle que le pont salin d'une pile). Le verre fritté de l'ECS est imbibé d'une solution de chlorure de potassium ( $K^+$ ,  $Cl^-$ ) et ne doit donc pas être mise en contact avec des ions argent  $Ag^+$  car le précipité  $AgCl_{(s)}$  boucherait le verre fritté. L'ECS ne convient pas pour l'argentimétrie : on utilisera l'ESM.

## 2.2 Electrode de mesure

La constitution de l'électrode de mesure (on devrait dire demi-pile) dépend des conditions expérimentales. Dans tous les cas, on cherche à former une demi-pile contenant les deux membres d'un couple rédox. On peut rencontrer plusieurs situations :

- Si nous dosons, par exemple, les ions  $Fe^{2+}$  en les oxydant par les ions  $MnO_4^-$  alors à chaque instant, le milieu contient des ions  $Fe^{2+}$  et des ions  $Fe^{3+}$  constitutif du couple rédox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . A chaque instant où l'équilibre est atteint, le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  impose le potentiel  $E$  d'équilibre. Il suffit alors de plonger un métal inerte, une électrode de platine  $Pt$ , dans la solution pour mesurer  $E$ . On a alors formé une *électrode de troisième espèce*. On note la demi-pile :



- Si nous dosons des ions  $Ag^+$  via des ions chlorures alors on forme un précipité  $AgCl$  au même degré d'oxydation que  $Ag^+$ . Pour compléter la demi-pile, il faut introduire le réducteur conjugué du couple, ici le métal argent  $Ag_{(s)}$ . On introduit donc une électrode d'argent dans le milieu. On alors formé une *électrode de seconde espèce*. On note la demi-pile :



## 3 Montage

Pour réaliser un titrage potentiométrique, on réalise le montage classique en plongeant l'électrode de mesure et l'électrode de référence dans la solution titrée.

## 4 Exploitation

La courbe  $E = f(V_{titrant})$  fait apparaître au voisinage du point équivalent un saut de potentiel plus ou moins marqué qu'on exploite avec les mêmes méthodes qu'en pH-métrie (méthode de la dérivée...).