

Electrochimie des solutions

Potentiométrie

Introduction

⇒ Certaines méthodes de dosage reposent sur la réalisation d'une cellule électrochimique galvanique.

⇒ Une cellule électrochimique galvanique est une cellule qui produit un courant.

⇒ Le courant produit peut être utilisé comme indicateur et suivi d'une réaction électrochimique de tirage redox, c'est la potentiométrie redox.

► la potentiométrie redox est basée sur la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode de mesure inerte (électrode indicatrice) et une électrode de référence.

⇒ Le courant produit peut être utilisé comme indicateur et suivi d'une réaction d'échange d'ions à travers une membrane sélective, c'est la potentiométrie par électrode sélective d'ions .

► la potentiométrie par électrode sélective d'ions est basée sur l'établissement d'une différence de potentiel entre deux électrodes de référence séparées par une membrane sélective d'ions.

► Une électrode de référence est en contact avec la solution dont on veut mesurer la teneur en un ion spécifique et l'autre est en contact avec l'électrolyte de référence.

Réactions redox

Introduction

⇒ Une cellule galvanique est une cellule électrochimique qui produit un courant grâce à une réaction redox spontanée ou à l'établissement d'une différence de potentiel entre deux électrodes sans réaction redox (accumulateur de concentration ou électrode sélective d'ions).

⇒ Lors d'une réaction redox, il est donc nécessaire d'établir le sens de cette réaction. Pour ce faire, il faut suivre les règles suivantes:

1. Calculer le degré d'oxydation des oxydants et réducteurs pour déterminer n_1 et n_2 .
2. Ecrire chaque demi-équation dans le sens: $\nu_O O + n e^- \rightleftharpoons \nu_R R$
3. Equilibrer les réactions en veillant à la conservation de la matière et de la charge.
4. Classer les deux demi-équations selon E^0 croissant.
5. Effectuer la règle du " γ " en veillant à ce que $n_1 = n_2$. Il est parfois nécessaire de multiplier l'une des deux équations pour atteindre cette égalité.
6. Ecrire l'équation globale de la réaction redox.

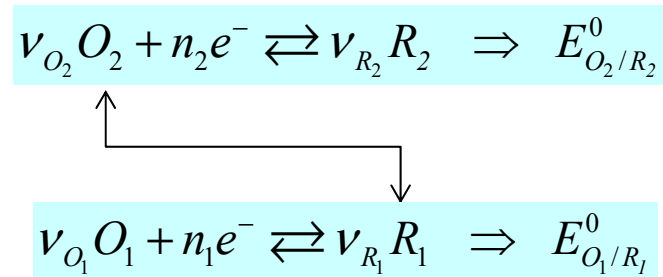
⇒ Lorsqu'il n'y a pas de réaction redox, il faut regarder au cas par cas (voir ci-après).

Réaction redox

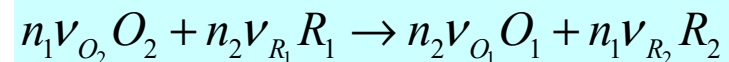
⇒ Soit deux couples redox O_1/R_1 et O_2/R_2 en contact et leurs demi-équations redox:



↪ Si le potentiel standard du couple O_1/R_1 est inférieur à celui du couple O_2/R_2 , alors:



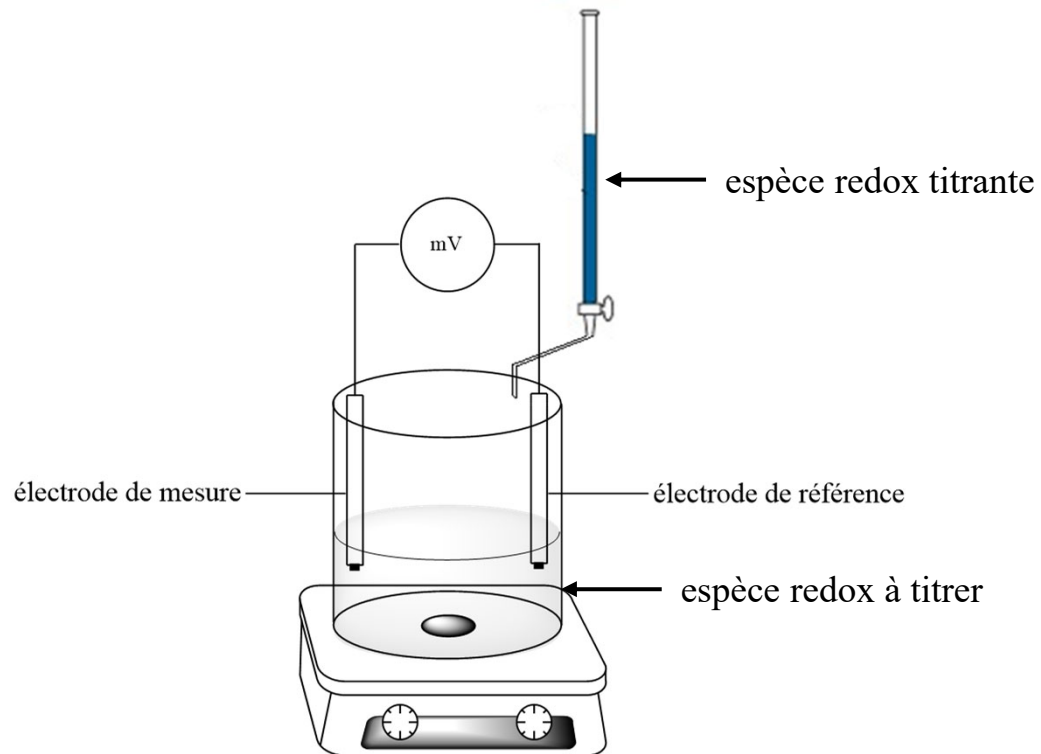
↪ En équilibrant le nombre d'électrons, on obtient:



Potentiométrie redox

Introduction

⇒ La potentiométrie redox est réalisée à l'aide du montage expérimental suivant:



⇒ Il s'agit du dosage analytique d'une espèce redox en solution.

⇒ On mesure la tension correspondant à la différence de potentiel qui s'établit entre l'électrode de mesure inerte et l'électrode de référence.

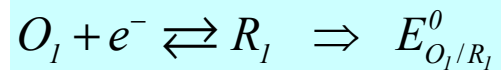
⇒ Le dosage se fait en milieu agité pour ne pas limiter les réactions aux électrodes par le transport de matière.

⇒ La cellule électrochimique est une cellule à un compartiment (cellule non divisée).

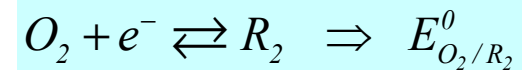
Titration potentiométrique redox

⇒ Si l'on veut doser une espèce redox en solution, il faut que le potentiel redox de cette dernière soit plus faible que celui du titrant.

⇒ En considérant deux couples O_1/R_1 et O_2/R_2 qui échangent tous les deux un électron et dont les coefficients stœchiométriques sont tous égaux à 1 on peut écrire:



et

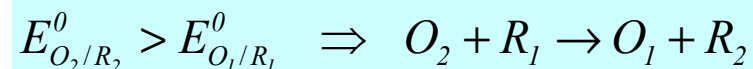


$$E_{eq}(1) = E_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right)$$

et

$$E_{eq}(2) = E_{O_2/R_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$$

⇒ Si on a:



⇒ Dans ce cas le titrant est constitué par O_2 et le titré en solution est constitué par R_1 .

⇒ A l'électrode de mesure, on observe un potentiel mixte qui correspond à la moyenne des potentiels d'équilibre du couple redox titré (O_1/R_1) et du couple redox titrant (O_2/R_2).

⇒ En considérant les solutions de titrant et titré comme diluées, on peut écrire:

$$E_{eq}(1) = E_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{O_1}}{C_{R_1}} \right) \quad \text{et} \quad E_{eq}(2) = E_{O_2/R_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{O_2}}{C_{R_2}} \right)$$

$$E_{eq}(\text{mesuré}) = \frac{E_{eq}(1) + E_{eq}(2)}{2} \Rightarrow E_{eq}(\text{mesuré}) = \frac{E_{O_1/R_1}^0 + E_{O_2/R_2}^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C_{O_1} C_{O_2}}{C_{R_1} C_{R_2}} \right)$$

⇒ Au départ le titrant est constitué de O_2 uniquement et le titré est constitué de R_1 uniquement. En se basant sur l'équation redox considérée, on voit que la concentration de O_1 générée est identique à celle de R_2 . On peut alors définir le potentiel mesuré uniquement en fonction du titrant et de titré comme:

$$E_{eq}(\text{mesuré}) = \frac{E_{O_1/R_1}^0 + E_{O_2/R_2}^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C_{O_2}}{C_{R_1}} \right)$$

⇒ La tension mesurée $U_{\text{mesuré}}$ entre les électrodes de mesure et de référence, en négligeant le potentiel de jonction liquide lié à l'électrode de référence, est:

$$U_{\text{mesuré}} = (E_{\text{eq}}(\text{mesuré}) - E_{\text{ref}}) + (\eta_c(2) - \eta_a(1)) - R_s I$$

⇒ Pour effectuer un titrage, il faut que la réponse du titré lors de l'ajout du titrant soit extrêmement rapide. Les coefficients de surtension $\eta_a(1)$ et $\eta_c(2)$ doivent être très petits.

⇒ Le terme $R_s I$ est souvent très faible car, comme les concentrations des espèces redox sont faibles, le courant généré par la cellule électrochimique est très faible. De plus, on ajoute souvent au solvant un électrolyte comme par exemple un acide pour favoriser la réaction redox (avec KMnO_4 comme titrant) et les espèces en solution sont ioniques.

⇒ Il est donc raisonnable de considérer que:

$$U_{\text{mesuré}} = E_{\text{eq}}(\text{mesuré}) - E_{\text{ref}} = \frac{E_{O_1/R_1}^0 + E_{O_2/R_2}^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C_{O_2}}{C_{R_1}} \right) - E_{\text{ref}}$$

⇒ Avant d'ajouter du titrant, la tension de la cellule électrochimique est gouvernée par le couple O_1/R_1 qui se trouve en solution.

⇒ Lorsque l'électrode de mesure est plongée dans la solution à titrer, l'équilibrage des énergies de Fermi du couple O_1/R_1 et de l'électrode génère un peu de O_1 même si ce dernier n'est pas présent dans la solution. De ce fait, on observe une tension finie:

$$U_{\text{mesuré}} = E_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{O_1}}{C_{R_1}} \right) - E_{\text{ref}}$$

⇒ Dès que l'on ajoute le titrant, la tension mesurée varie comme:

$$U_{\text{mesuré}} = \frac{E_{O_1/R_1}^0 + E_{O_2/R_2}^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C_{O_2}}{C_{R_1}} \right) - E_{\text{ref}}$$

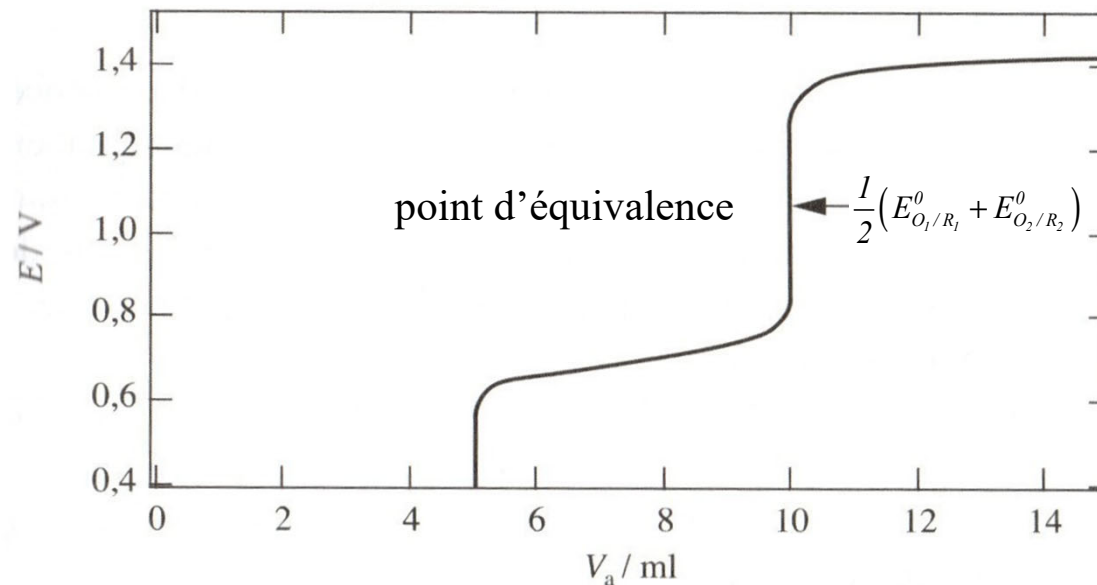
⇒ Au point d'équivalence, le nombre de mole de O_2 et R_1 sont équivalents, cela signifie que les concentrations de O_2 et R_1 dans la cellule électrochimique sont identiques:

$$U_{\text{mesuré}} (\text{équivalence}) = \frac{E_{O_1/R_1}^0 + E_{O_2/R_2}^0}{2} - E_{\text{ref}}$$

⇒ Après avoir dépassé le point de titrage, on ne produit plus de O_1 ni de R_2 , la tension de la cellule électrochimique est gouvernée par O_2 que l'on ajoute et R_2 qui reste constant:

$$U_{\text{mesuré}} = E_{O_2/R_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{O_2}}{C_{R_2}} \right) - E_{\text{ref}}$$

⇒ L'allure de la courbe de titrage est la suivante:

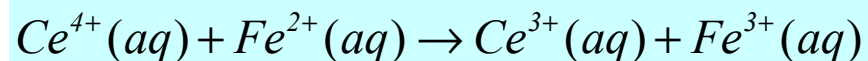
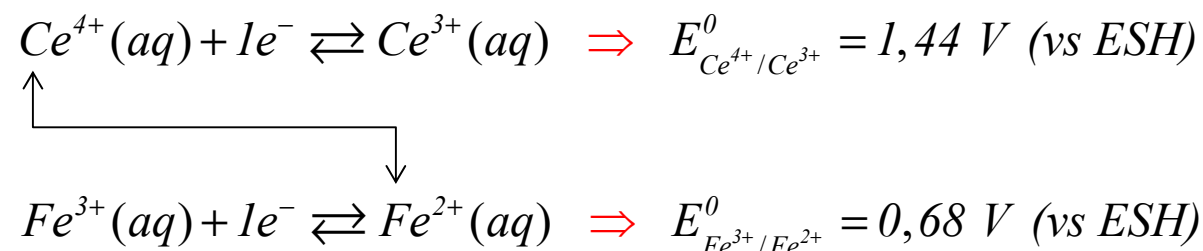


- ↪ On reconnaît une courbe classique de titrage pour laquelle on détermine le point d'équivalence par la méthode des tangentes ou en dérivant la courbe et en identifiant le point d'équivalence comme le sommet de la courbe dérivée.
- ↪ Cette méthode simple convient lorsque l'échange d'électron(s) entre les deux couples redox est rapide.
- ↪ Pour des systèmes redox lents, il faut aider le transfert d'électron(s) en appliquant un très faible courant à l'électrode indicatrice.

Titration potentiométrique redox de Fe^{2+} en solution aqueuse

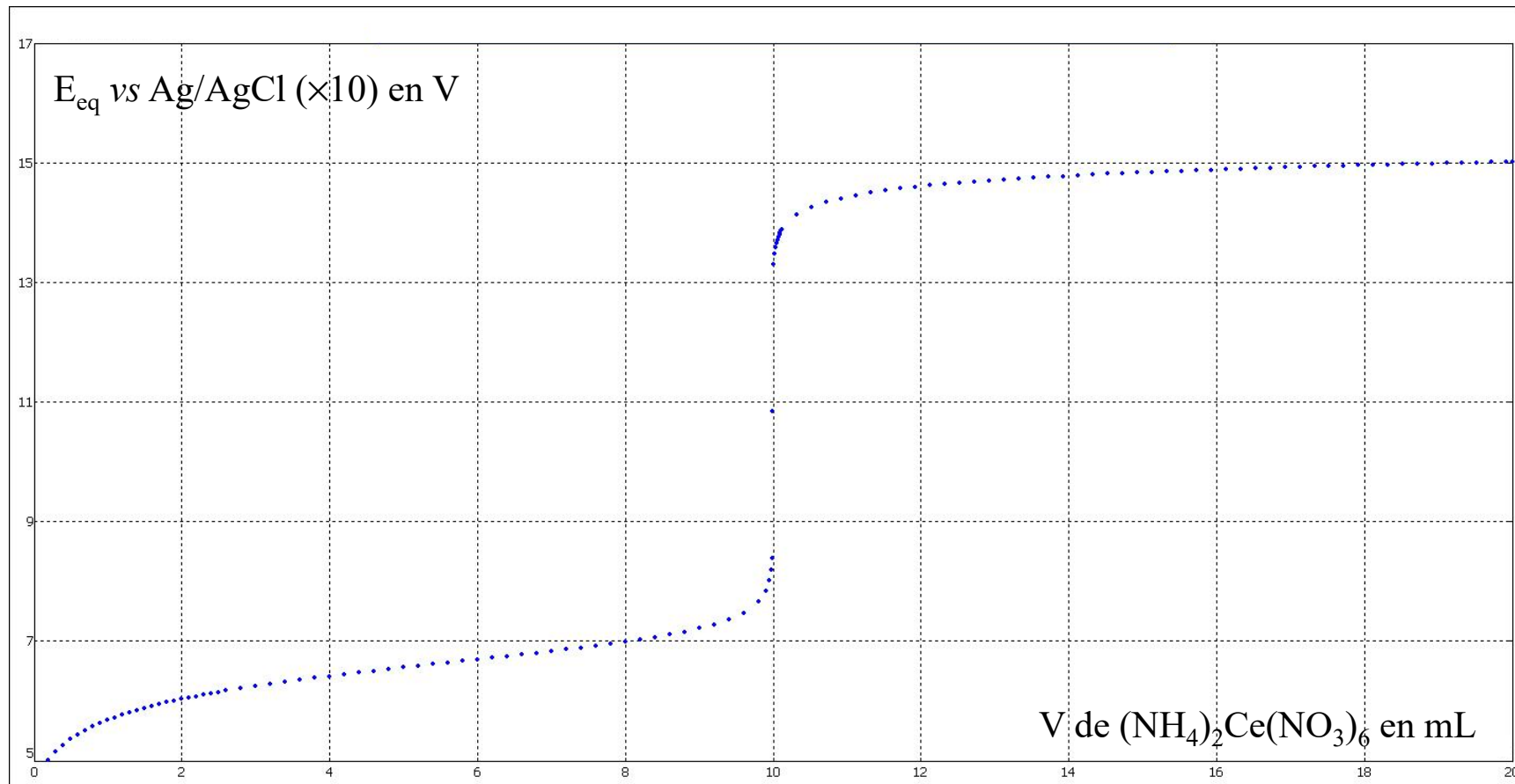
⇒ Prenons par exemple la réaction de tirage de Fe^{2+} (aq) par une solution titrante à base de cérium.

↪ D'après les tables de potentiels redox standards, il faut utiliser comme titrant Ce^{4+} *i.e.* du nitrate de cérium ammoniacal: $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Le dosage a lieu dans l'acide sulfurique 1 M et les potentiels standards dans ces conditions sont:



↪ D'après l'équation bilan, on remarque que l'addition de n moles de Ce^{4+} occasionne la disparition de n moles de Fe^{2+} , ce qui génère un changement du potentiel d'équilibre E_{eq} de l'électrode indicatrice.

↪ En suivant la tension enregistrée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence, on obtient la courbe de titrage suivante:



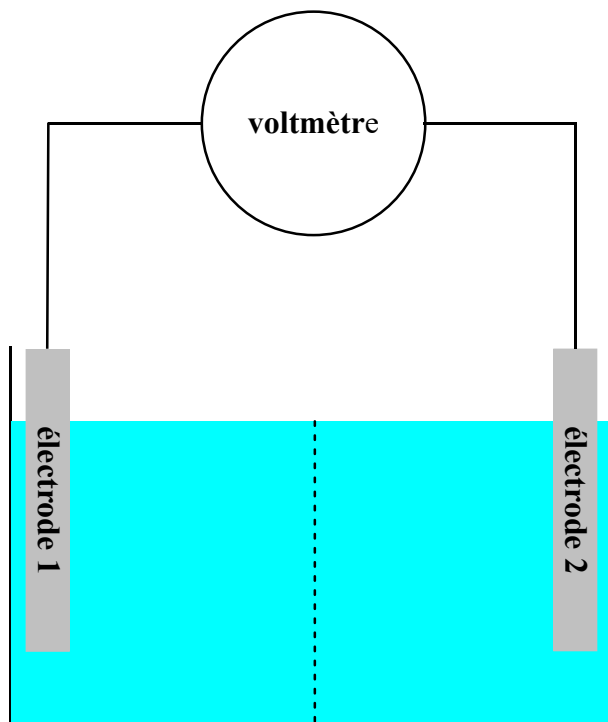
Titration de 10 mL de $FeSO_4$ ($1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) par 20 mL de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ($1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)

Potentiométrie par électrode sélective d'ions

Introduction

⇒ La potentiométrie par électrode sélective d'ions est la base d'un capteur électrochimique spécifique dont la réponse induit une différence de potentiels mesurable. La différence de potentiels est mesurée entre deux électrodes de référence séparées par une membrane sélective d'ions.

⇒ Une électrode de référence est en contact avec la solution dont on veut mesurer la teneur en un ion spécifique et l'autre est en contact avec l'électrolyte de référence.

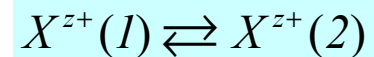


⇒ Dans le schéma ci-contre, la membrane sélective d'ion est symbolisée par: ----

⇒ Les électrodes 1 et 2 sont deux électrodes de référence.

Principe de la potentiométrie avec électrode sélective d'ions

- ⇒ Les compartiments en contact avec la solution et de référence sont séparés par une membrane sélective à un ion spécifique.
- ⇒ De part et d'autre de la membrane, cet ion existe à des concentrations différentes.
- ⇒ En considérant un ion X^{z+} échangé entre deux compartiments 1 et 2 séparés par une membrane sélective à ce dernier, on peut écrire l'équilibre suivant:



- ⇒ Dans ce cas on doit considérer un équilibre électrochimique pour lequel les potentiels électrochimiques de l'ion entre les compartiments 1 et 2 sont égaux:

$$\tilde{\mu}_{X^{z+}}(2) = \tilde{\mu}_{X^{z+}}(1)$$

$$\tilde{\mu}_{X^{z+}}(2) - \tilde{\mu}_{X^{z+}}(1) = 0$$

⇒ On aura alors:

$$\mu_{X^{z+}}^0(2) + RT \ln a_{X^{z+}}(2) + zF\Phi_2^S - \mu_{X^{z+}}^0(1) - RT \ln a_{X^{z+}}(1) - zF\Phi_1^S = 0$$

$$zF(\Phi_1^S - \Phi_2^S) = \mu_{X^{z+}}^0(2) - \mu_{X^{z+}}^0(1) + RT \ln \left(\frac{a_{X^{z+}}(2)}{a_{X^{z+}}(1)} \right)$$

⇒ Le potentiel chimique standard de X^{z+} de part et d'autre de la membrane est identique.
On a donc:

$$zF(\Phi_1^S - \Phi_2^S) = RT \ln \left(\frac{a_{X^{z+}}(2)}{a_{X^{z+}}(1)} \right)$$

⇒ Les potentiels de Galvani des électrodes de référence $\Delta\Phi_1^{RE}$ et $\Delta\Phi_2^{RE}$ qui mesurent le potentiel de membrane sont:

$$(\Delta\Phi_{Egauche})_{eq} = \Phi_1^{RE} - \Phi_1^S \quad \text{et} \quad (\Delta\Phi_{Edroite})_{eq} = \Phi_2^{RE} - \Phi_2^S$$

↪ En remplaçant dans l'équation précédente on obtient:

$$zF \left(\Phi_1^{RE} - (\Delta\Phi_{Egauche})_{eq} - \Phi_2^{RE} + (\Delta\Phi_{Edroite})_{eq} \right) = RT \ln \left(\frac{a_{X^{z+}}(2)}{a_{X^{z+}}(1)} \right)$$

↪ Les électrodes de référence étant les mêmes, on peut écrire:

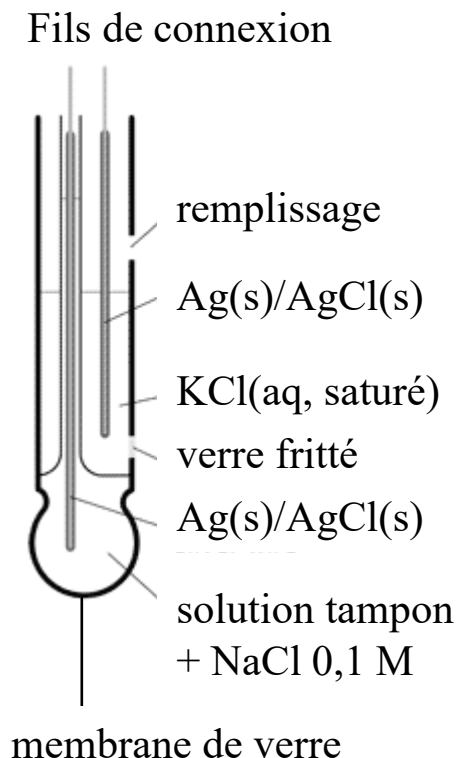
$$\left((\Delta\Phi_{Edroite})_{eq} - (\Delta\Phi_{Egauche})_{eq} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{X^{z+}}(2)}{a_{X^{z+}}(1)} \right)$$

↪ La différence de potentiel mesurée entre les électrodes de référence est:

$$\Delta E_{mesuré} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{X^{z+}}(2)}{a_{X^{z+}}(1)} \right)$$

Electrodes sélective d'ions

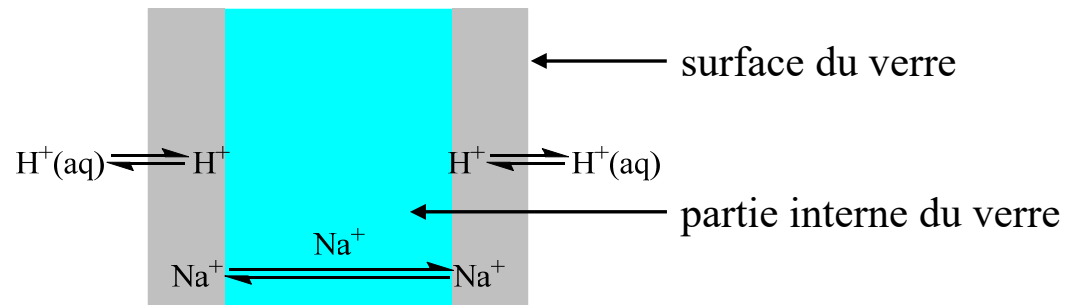
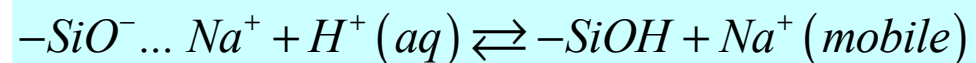
Electrode à membrane de verre



⇒ Un des exemples d'électrodes sélectives à membrane de verre est l'électrode à pH.

↪ La membrane de verre est remplie par une solution tampon à 0,1 M de NaCl qui constitue la solution interne dans laquelle plonge une électrode de référence Ag(s)/AgCl(s).

↪ Le principe de fonctionnement est le suivant:



- ↪ La surface externe de la membrane de verre est poreuse aux ions H^+ de la solution dont on veut mesurer le pH.
- ↪ La pénétration des ions H^+ dans la membrane de verre déplace les ions Na^+ contenus dans cette dernière. Il s'établit alors une différence de potentiel entre la partie intérieure et extérieure de la membrane qui dépend du pH de la solution considérée.
- ↪ On mesure directement la différence de potentiel entre les deux électrodes Ag/AgCl.
- ↪ L'électrode au contact avec la membrane de verre est l'électrode de mesure alors que l'électrode au contact de la solution sert de référence.
- ↪ La chaîne électrochimique est notée:

$Ag(s)|AgCl(s)|KCl(aq, \text{ saturée})||\text{solution}|verre|\text{solution tampon} + NaCl\ 0,1\ M|AgCl(s)|Ag(s)$

$$\Delta E_{mesuré} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+} (solution)}{a_{H^+} (interne)} \right) = K - 0,06\ pH (solution)$$

- ↪ K est une constante que l'on détermine grâce à un étalonnage à l'aide de solutions tampons ciblées selon la gamme de pH à mesurer.

↳ Lorsque l'on effectue une mesure de pH en présence d'un interférent M^+ , la différence de potentiel mesurée est donnée par:

$$\Delta E_{\text{mesuré}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}(\text{solution}) + K_{H^+/M^+} (a_{M^+}(\text{solution}))}{a_{H^+}(\text{interne})} \right)$$

↳ Dans cette équation K_{H^+/M^+} représente le coefficient de sélectivité des protons par rapport à l'ion M^+ . K_{H^+/M^+} est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} pour les électrodes à membrane de verre usuelles.

Autres types d'électrodes sélectives

↳ D'autres types d'électrodes sélectives sont basées sur une membrane solide ou sur une membrane liquide.

↳ Dans ce dernier cas, il s'agit d'un matériau poreux imprégné par un liquide qui comporte un agent de reconnaissance spécifique pour un analyte donné: un chélatant pour Ca^{2+} , de la valinomycine pour K^+ ...

↪ Les tableaux suivants présentent les différents types d'électrodes spécifiques que l'on peut trouver dans le commerce [2]:

Analyte	Gamme de mesure /M	Interférents	Exemples
H ⁺	10 ⁻¹⁴ ... 1	Li ⁺	Mesures de pH et titrages
Na ⁺	10 ⁻⁵ ... 1	pH > pNa +4, Ag ⁺ , Li ⁺ , K ⁺	Eau, analyses cliniques, etc.
K ⁺	10 ⁻⁶ ... 1	Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , Na ⁺	Sol, engrais, vins, analyses cliniques, etc.
Ca ²⁺	5 10 ⁻⁷ ... 1	Na ⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺	Sol, aliments, lait, etc.
NO ₃ ⁻	7 10 ⁻⁶ ... 1	Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ , OAc ⁻	Sol, végétaux, eau, aliments, etc.
BF ₄ ⁻	7 10 ⁻⁶ ... 1	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , OAc ⁻	Agents de surface, bains galvaniques
F ⁻	10 ⁻⁶ ... sat	OH ⁻	Produits cosmétiques, pharmaceutiques, engrais, etc.
Cl ⁻	5 10 ⁻⁵ ... 1	Br ⁻ , I ⁻ , S ₂ ²⁻ , CN ⁻ , NH ₃ , S ₂ O ₃ ⁻	Aliments, papier, etc.
Br ⁻	5 10 ⁻⁶ ... 1	Cl ⁻ , I ⁻ , S ₂ ²⁻ , CN ⁻ , NH ₃ , S ₂ O ₃ ⁻	Analyses cliniques, pétrole, industrie chimique
I ⁻	5 10 ⁻⁸ ... 1	Cl ⁻ , Br ⁻ , S ₂ ²⁻ , CN ⁻ , NH ₃ , S ₂ O ₃ ⁻	Analyses cliniques, détermination de Hg
CN ⁻	8 10 ⁻⁶ ... 10 ⁻²	Br ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻	Eau, bains galvaniques
SCN ⁻	5 10 ⁻⁶ ... 1	Cl ⁻ , Br ⁻ , S ₂ ²⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ⁻	Bains galvaniques
S ₂ ²⁻ /Ag ⁺	10 ⁻⁷ ... 1	Protéines	S ₂ ²⁻ : Aliments, papier Ag ⁺ : bains galvaniques
Cu ²⁺	10 ⁻⁸ ... 10 ⁻¹	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , S ₂ ²⁻	Eau, bains galvaniques
Cd ²⁺	10 ⁻⁷ ... 10 ⁻¹	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺	Sol, eau, bains galvaniques
Pb ²⁺	10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺	Sol, eau, bains galvaniques

Références bibliographiques

- ➡ **1.** F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD
- ➡ **2.** H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Editions PPUR.