



RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021

UE PL2.13 : SCIENCES ANALYTIQUES

Date : 28/10/2020

Plage horaire : 10h30-11h30

Enseignant : GAUDIN Karen

N°ISBN : 978-2-37366-091-3

Ronéistes

CHICA Coline - coline.chica@gmail.com

MONDENX Léa - mondenx29@gmail.com

Mesure potentiométrique

Plan du cours :

I - Généralités

- A - Définition
- B - Classification
- C - Principe de mesure

II - Types d'électrodes

- A - Électrodes de référence
- B - Électrodes indicatrices
 - 1 - Électrode pour mesure d'un potentiel de membrane
 - 2 - Électrode pour mesure d'un potentiel d'oxydo-réduction

III - Applications

- A - pHmétrie
 - 1 - Étalonnage du pH-mètre
 - B - Potentiométrie
 - 1 - Détermination de l'équivalence
 - 2 – 3 exemples de dosages potentiométriques
 - 3 - Potentiométrie directe

Objectifs du cours :

Voir les mesures potentiométriques pour être capable d'identifier les équivalences autrement qu'avec des indicateurs colorés.

Suivre un titrage.

I. Généralités

A. Définition

La potentiométrie est considérée comme une **méthode d'analyse** et pas juste comme une simple mesure de concentration. Son principe est de **mesurer un potentiel entre 2 électrodes**, qui correspond à la concentration d'une espèce en solution.

L'intérêt de ces approches sont que ce sont des méthodes rapides, faciles à mettre en oeuvre et précises.

Applications :

- Titrage : pH métrie, suivre des réactions (rédox, dismutation,...)
- Mesure du pH: détermination du pka d'une molécule
- Mesure en continu sur des chaînes de production : suivi des concentrations dans un milieu de manière simple
- Mesure en milieu biologique

B. Classification

- **Potentiométrie directe** : utilisation d'une électrode qui va mesurer l'espèce pour laquelle on souhaite déterminer la concentration.
- **Potentiométrie indirecte** : utilisation d'une électrode pour visualiser des courbes de dosage, qui dépendent d'une espèce.
 - *Exemple* : le pH mètre mesure les H^+
 - Si on fait un dosage où on rajoute des OH^- , on ne mesure pas directement les OH^- . Beaucoup de réactions dépendent du pH. On pourra donc utiliser le pH-mètre pour suivre une réaction même si ce n'est pas exactement ce qui se passe dans la réaction : on pourra voir un changement de potentiel, notamment à l'équivalence.

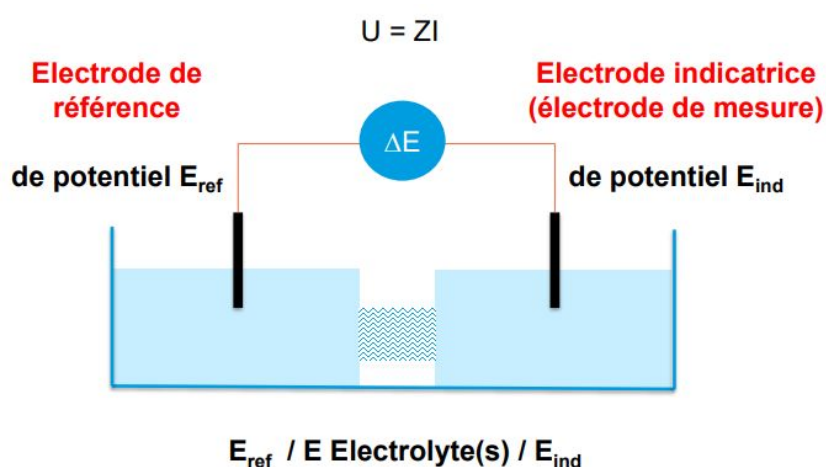
C. Principe de mesure en potentiométrie à intensité nulle

Système composé de 2 électrodes :

- 1 électrode de référence
- 1 électrode indicatrice ou de mesure

Dans le cadre de ce cours, on ne parlera que de **potentiométrie à intensité nulle** : on n'appliquera pas de courant dans les électrodes qu'on utilisera. On plongera juste les électrodes en solution, puis on regardera s'il y a des **échanges** d'ordres **ioniques** ou **électroniques**.

Ce qui relie ces électrodes est la tension, liée à l'intensité et à l'impédance. Il faut un **circuit fermé** pour pouvoir faire ces mesures.



Les 2 électrodes vont plonger dans 2 solutions différentes :

- électrode de référence : dans une solution de référence
- électrode indicatrice : dans la solution à mesurer qu'on comparera à la solution de référence.

Pour que le circuit soit fermé, il y a entre les 2, une **jonction électrolytique** : une jonction qui permet des échanges, au moins pour la mesure du potentiel.

Le potentiel de référence va avoir une valeur fixe et connue, fixée arbitrairement (l'important est qu'elle soit fixe). Elle doit être indépendante du milieu : la jonction électrolytique doit maintenir et faire en sorte que le milieu de référence ne se modifie pas.

La jonction électrolytique peut être de différente nature : une électrode de verre pour un pH-mètre (pastille de verre fritté), du céramique, etc. Elle empêche le mélange des solutions ce qui permet de garder l'indépendance d'un milieu par rapport à l'autre.

II - Types d'électrodes

A - Électrodes de référence

Type d'électrode	Potentiel E^0	Conditions
Electrode à hydrogène : H_2/H^+	0,0000 V	pH=0; $p_{H_2}=101325$ Pa
Electrode au calomel : $Hg_2Cl_2/Hg/KCl$	0,3337 V	$[Cl^-]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
	0,2827 V	$[Cl^-]=1 \text{ mol.L}^{-1}$
	0,2415 V	Solution de KCl saturée
Electrode au chlorure d'argent : $AgCl/Ag/KCl$	0,2223 V	Solution de KCl saturée

1 - Électrode à hydrogène

L'électrode standard de référence est l'électrode à hydrogène. Elle est très difficile à manipuler, l'hydrogène étant dangereux.

Pour des conditions telles que **pH = 0** et une pression = 1 bar, l'électrode a un potentiel de base égal à **0**.

2 - Électrode au calomel

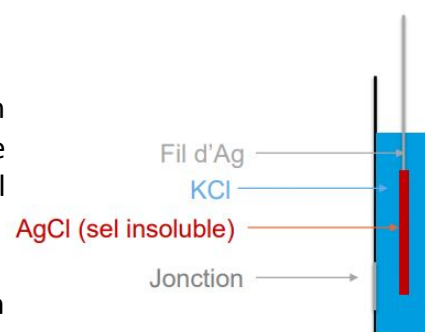
Electrodes de référence qui ne sont plus utilisées aujourd'hui car ce sont des électrodes de mercure recouvertes de chlorure de mercure et plongées dans une solution de KCl. Le potentiel de cette électrode va dépendre de la **concentration des espèces en solution**. L'important dans une électrode de référence est que le potentiel soit **fixe** et **connu** donc en fonction de comment est préparé l'électrode, le potentiel va varier.

Si la concentration en Cl^- augmente, le potentiel diminue.

3 - Électrode au chlorure d'argent

Ces électrodes ont remplacé celles au mercure : on remplace le mercure par l'argent. Les électrodes d'argent (tige d'argent) sont recouvertes de chlorure d'argent $AgCl$ (sel insoluble) et plongent dans du KCl.

Le potentiel va dépendre également de la **concentration en KCl**.



Au niveau de l'électrode	Au niveau de la solution
Demi-équation entre argent solide Ag^0 et argent ionique Ag^+ $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^0 \quad E^0$	Ag^+ peut précipiter en AgCl (sel insoluble) ayant un K_s faible $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow \quad K_s$
$E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]}$ $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$ <p><i>Ag^0 étant un solide, il n'intervient pas dans l'équation de Nernst</i></p>	$K_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$ <p><i>On peut en déduire la concentration d'Ag^+ qui dépend du K_s et de Cl^-</i></p>

En remplaçant dans l'équation de Nernst la concentration d' Ag^+ on obtient :

$$E = E^0 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

La partie colorée est fixe (car K_s est une constante). Le potentiel de l'électrode dépend donc de la **concentration des ions chlorures**.

Lorsqu'on achète cette électrode, elle est préparée avec une solution de Cl^- d'une certaine concentration : le potentiel est donc **fixe** et **connu**, c'est une **électrode de référence**.

Application numérique : calcul de potentiel fixe de l'électrode de référence pour une solution saturée en KCl

Ces électrodes utilisent des couples acide/base ou redox ou des réactions de précipitation avec des constantes dépendantes de la **température** : E dépend aussi de la température.

Donc à 25°C :

- $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ V}$
- $K_s (\text{AgCl}) = 1,77.10^{-10}$
- Solubilité dans l'eau de KCl = $0,34 \text{ g.cm}^3$
- Masse molaire = $74,55 \text{ g.mol}^{-1}$

$$E^{0'} = E^0 + 0,06 \log K_s = 0,7996 + 0,06 \log 1,77.10^{-10} = 0,2145 \text{ V}$$

On est dans une solution saturée en KCl.

On convertit la solubilité en mol/L :

$$s = 0,340 / 74,55 \times 1000 = 4,5 \text{ M}$$

Enfin :

$$E = 0,2145 - 0,06 \log 4,5 = \mathbf{0,1753 \text{ V}}$$

B - Électrodes indicatrices

Ce sont des électrodes de mesure.

1 - Électrodes pour mesure d'un potentiel de membrane

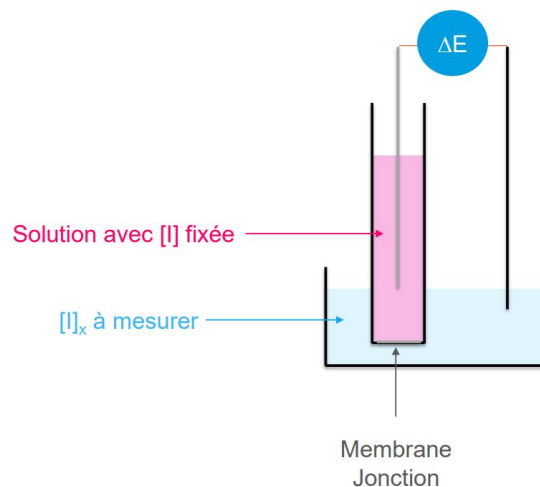
On va avoir un potentiel normal apparent qui va être fonction des **échanges avec la solution**.

Représentation générale : on mesure une espèce I.

Dans l'**électrode de référence**, on a une **concentration fixe** de I et dans la solution bleue, la concentration que l'on veut connaître. On aura donc une **différence de potentiel** entre les deux.

On appelle ces électrodes "à membrane" car ce sont des électrodes assez larges avec une partie membraneuse qui n'est pas forcément présente dans les électrodes inattaquables.

Remarque : pour une électrode de verre I = H^+



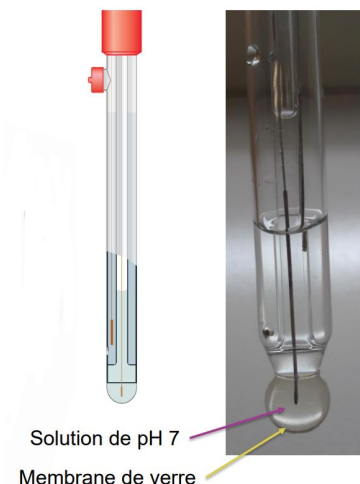
Électrodes à membrane de verre ou électrode de verre combinée:

Elles sont utilisées en **pHmétrie**.

On les appelle électrodes de verre "combinées" car on a l'impression de ne voir qu'une seule électrode. En fait, dans le tube en verre, on a les 2 électrodes déjà présentes, ce qui simplifie l'utilisation en évitant d'avoir des montages compliqués.

On peut observer :

- une électrode centrale : électrode de référence
- une électrode sur le côté



L'électrode centrale est l'électrode de référence plongée dans une solution à $\text{pH} = 7$. L'électrode de référence est donc située dans une **enceinte isolée** avec un **potentiel défini**. La membrane poreuse permet de voir les **différences de composition en H^+** (dans le cas d'une électrode en verre) entre l'extérieur et l'intérieur de l'électrode. On peut ainsi déterminer si le pH est acide ou basique car l'électrode de référence plonge (pour la plupart du temps) dans une solution à $\text{pH} = 7$:

- pH acide ($\text{pH} < 7$) : quantité de H^+ à l'extérieur $>$ quantité de H^+ à l'intérieur
 - potentiel $E > 0$
- pH basique ($\text{pH} > 7$) : quantité de H^+ à l'intérieur $>$ quantité de H^+ à l'extérieur
 - potentiel $E < 0$
- pH neutre ($\text{pH} = 7$) : autant de H^+ de part et d'autre de la membrane
 - potentiel $E = 0 \text{ V}$

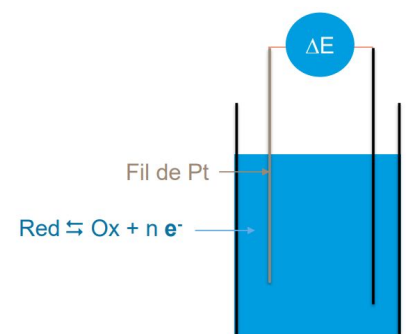
Électrodes indicatrice de calcium:

Il peut y avoir toute une déclinaison d'électrodes indicatrices spécifiques d'un ion en particulier. Dans le cas d'une électrode indicatrice de calcium, on pourra suivre des **réactions de complexation** s'il y a du calcium impliqué.

2 - Électrodes pour mesure d'un potentiel d'oxydo-réduction

Électrodes inattaquables : électrode de **platine** (ou à l'**or**)

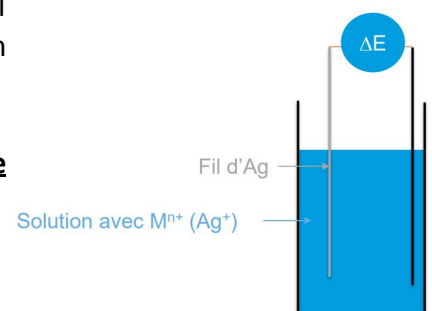
Elle est plus simple car constituée uniquement d'un fil de platine. Elle est utilisée pour suivre les **réactions redox** : c'est une électrode générique. Une électrode de platine inattaquable suffit pour la mesure dans le cadre d'un **dosage** par réaction redox.



Électrodes solubles : électrode d'argent

Contrairement aux électrodes utilisées en pH métrie, le fil d'argent trempe **directement** dans la solution contenant des Ag^+ : on mesure les Ag^+ .

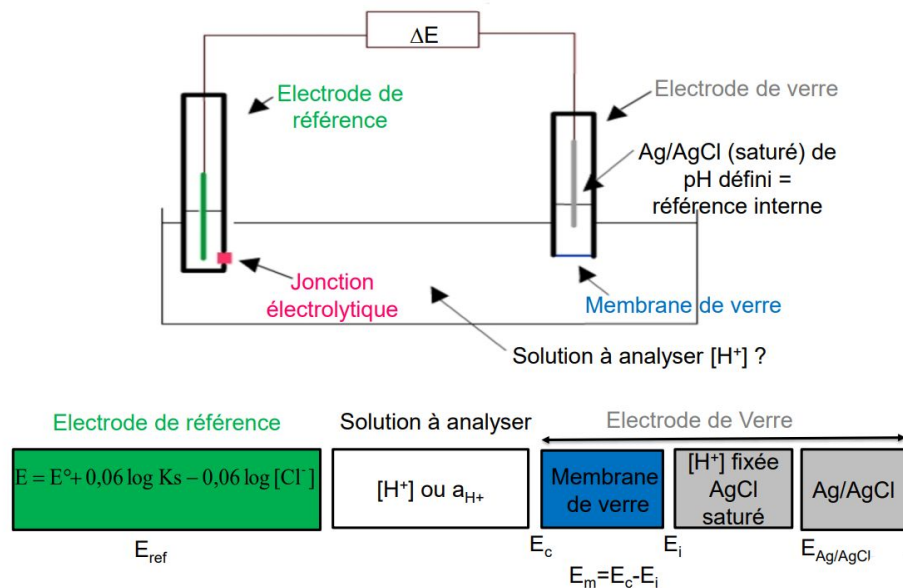
Elles sont utilisées dans le cadre de **dosage** par **réaction de précipitation**.



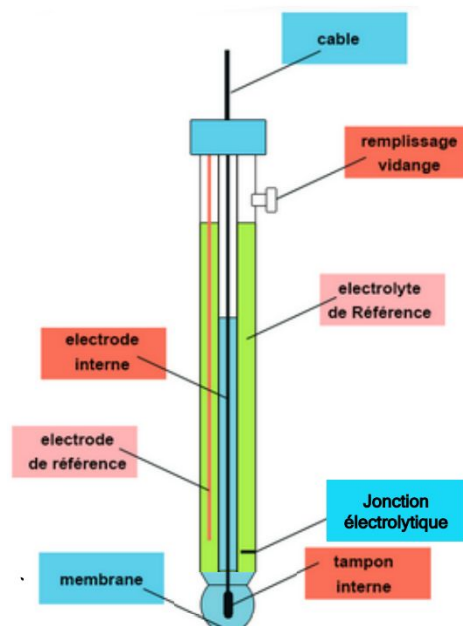
III - Applications

A - pH-métrie

Un **pH-mètre** permet une mesure plus précise qu'un papier pH qui lui donne une mesure approximative.



Il y a l'électrode de référence avec la jonction électrolytique et l'électrode de verre avec une membrane de verre. L'électrode de référence est plongée dans la solution à analyser pour déterminer la concentration en H⁺. Ensuite, de part et d'autre de la membrane de verre on a une **différence de potentiel**. A l'intérieur de l'électrode de verre on a du **Ag⁺ fixé** et du **AgCl saturé**. Dans cette électrode, la solution en H⁺ est fixée, on dit que le pH=7 mais on peut avoir d'autres électrodes avec d'autres pH. Puis on retrouve l'électrode d'Argent recouverte d'AgCl pour compléter tout le système.



On retrouve dans **l'électrode combinée** : l'électrode de référence, la solution à analyser ainsi qu'une électrode de verre.

Ce qu'on va mesurer comme potentiel c'est le **potentiel de part et d'autre de la membrane** car tout le reste est fixé. Le potentiel de cette électrode va donc dépendre du pH.

$$E = E' + 0,06 \log[H^+] = E' - 0,06 \text{ pH} \quad \text{à } T = 25^\circ\text{C}$$

1 - Étalonnage du pH-mètre

Ce qui est important, c'est de comprendre que lorsqu'on utilise ces électrodes en TP il est important de les **étalonner** car le **potentiel dépend de la température** donc si la température de la pièce change, la référence ne sera plus la bonne. C'est important si on veut faire de la **potentiométrie directe**, il faut vraiment connaître la concentration exacte des H^+ en solution. Il faut absolument que l'électrode soit étalonnée à la température à laquelle on travaille.

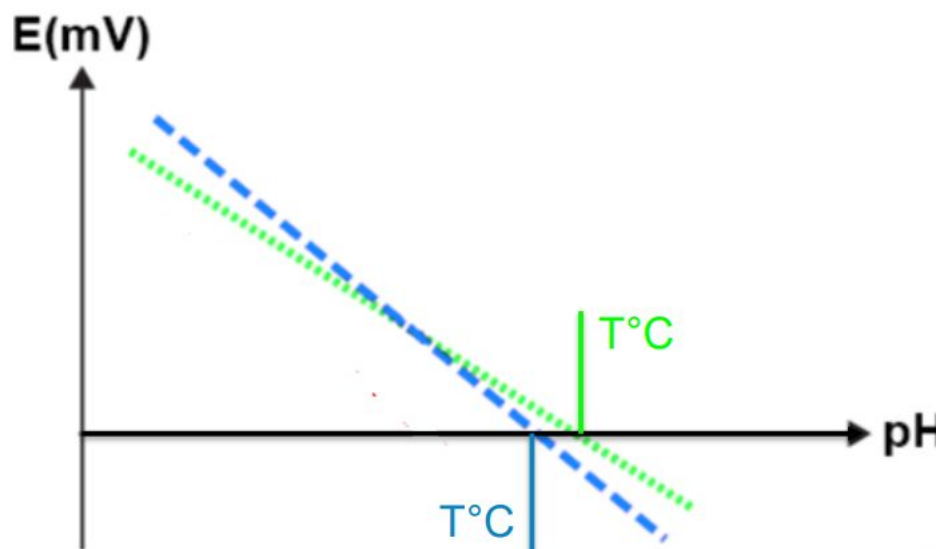
L'usure mécanique et chimique peuvent aussi jouer sur l'électrode et le potentiel. L'usure mécanique va plutôt être physique quand on nettoie, rince, sèche l'électrode par exemple. L'usure chimique c'est quand on met l'électrode dans plusieurs solutions différentes. Cela joue sur la **qualité de la membrane** et sur le potentiel qu'elle a de laisser passer les échanges de tensions entre les différentes parties de la membrane.

Pour étalonner il faut établir le **lien entre le pH et le potentiel** pour être sûr que le potentiel qui est lu correspond bien au pH de la solution. On réalise une droite qui relie le potentiel au pH. Il faut au moins 2 points (2 pH voire 3 pH). Généralement, on utilise des tampon 4 et tampon 7 mais si on a besoin de suivre des réactions basiques, on peut utiliser des tampons basiques. En étalonnant, on détermine la pente de la droite.

A 25°C la pente est d'environ 59 mV/pH donc on va suivre si cette pente change avec l'usure de l'électrode. Si les **mesures ne sont pas bonnes** on est obligé de **changer l'électrode**.

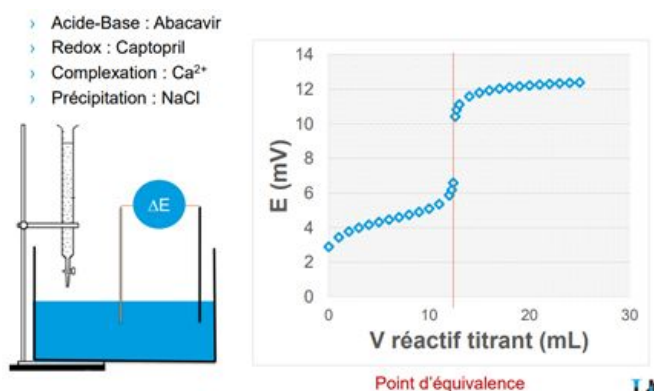
A 0 mV cela veut dire qu'on est à pH = 7.

Si à pH = 7 ça ne passe pas par 0 on peut essayer de la régénérer en la nettoyant, sinon on est obligé de la changer.



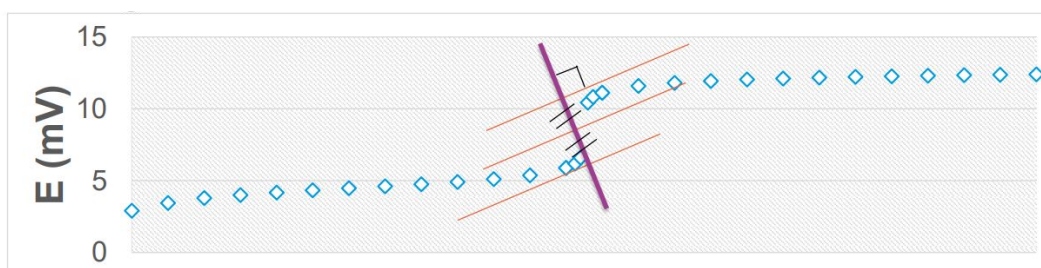
B – Potentiométrie

Si c'est pour voir le point de fin de titrage, si l'étalonnage n'est pas parfait, on verra quand même bien le saut de pH et on obtiendra le bon volume. La mise en évidence du point de fin de titrage d'une réaction acide/base sera **correct** même si le pH-mètre est étalonné **depuis le matin**.

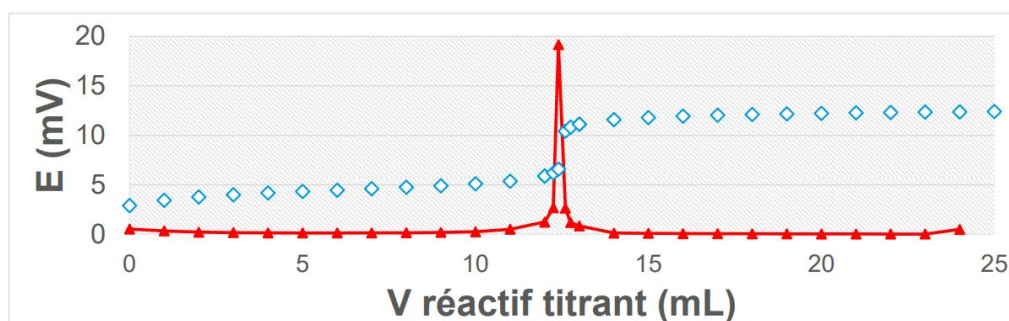


1 - Détermination de l'équivalence

Méthode des tangentes : on trace 2 tangentes parallèles l'une à l'autre puis on fait la perpendiculaire et on prend le milieu pour déterminer le volume équivalent.

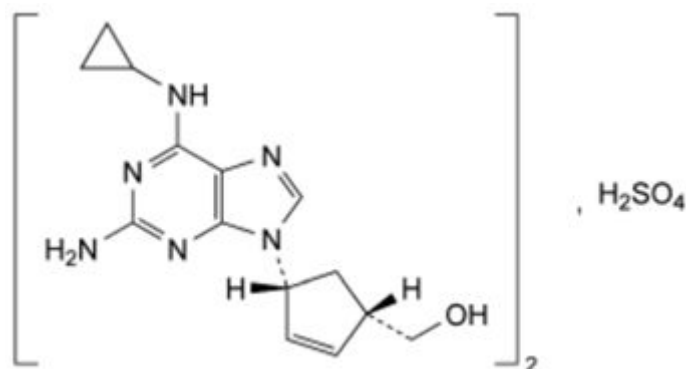


Méthode de dérivée si on utilise un titrateur automatique (souvent utilisé en industrie), c'est-à-dire qu'on aura une courbe spéciale. Des logiciels permettent de faire la dérivée première de cette courbe. On va obtenir un **maximum** qui correspond au **point équivalent**. Cette dérivée va donner une réponse très précise du volume à l'équivalence.



2 – 3 exemples de dosages potentiométriques

- Sulfate d'abacavir



On va doser ce sulfate d'Abacavir avec de l'hydroxyde de sodium. Il s'agit donc d'une réaction **Acide/Base**. On choisit un pH-mètre pour faire cela.

Indications : Dissolvez 0,300 g de sulfate d'abacavir dans 50 mL d'eau. Titrez par l'hydroxyde de sodium 0,1M. Déterminez le point de fin de titrage par potentiométrie.

D'après la pharmacopée européenne : 1 mL d'hydroxyde de sodium 0,1 M correspond à 33,54 mg d'abacavir.

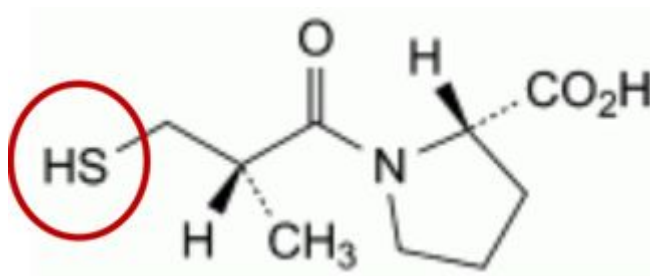
Exemple : Donc on sait déjà que si on a 10 mL de NaOH à 0,1M on va avoir 335,4 mg d'abacavir

$n(\text{NaOH}) = 10^{-4}$ mol (car $CV = 10^{-3} \times 0,1$) équivalent à $n(\text{Abacavir}) = 33,54 \cdot 10^{-3} / 671$ (car m/M) $= 0,5 \cdot 10^{-4}$ mol.

A l'équivalence on n'est pas dans une stœchiométrie 1 : 1 dans ce cas-là mais **2 : 1 (2 NaOH pour 1 Abacavir)**. Il faut 2 fois plus de NaOH pour faire réagir l'abacavir qui est un diacide fort.

99,0 % < conformité < 101,0 %

- Captopril



Le captopril va être titré par de l'iode. Il s'agit d'une réaction **REDOX**. Détermination du point de fin de titrage par potentiométrie, en utilisant une électrode combinée de platine.

Indications : Dissolvez 0,150 g de captopril dans 30 mL d'eau. Titrez par l'iode 0,05 M. Détermination du point de fin de titrage par potentiométrie, en utilisant une électrode combinée de platine. 1 mL d'iode 0,05 M correspond à 21,73 mg de $C_9H_{15}NO_3S$.

$n(\text{iode}) = 0,5 \cdot 10^{-4}$ mol équivalent à $n(\text{Captopril}) = 21,73 \cdot 10^{-3} / 217,3 = 10^{-4}$ mol

On utilise 2 fois moins de diiode que de captopril. On est encore dans une stœchiométrie 1 : 2 (1 diiode pour 2 captopril)

· 1 mL d'iode 0,05 M correspond à 21,73 mg de $C_9H_{15}NO_3S$.

C'est à dire $21,73 \text{ mg} \times 9,1 \text{ mL} = 197,74 \text{ mg}$

Donc $197,74 / 200,2 \times 100 = 98,8\%$ de pureté

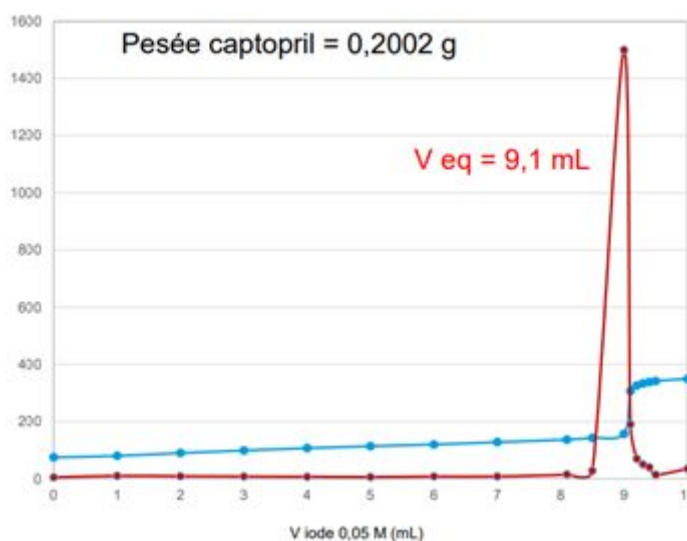
· $n(\text{iode}) = 0,5 \cdot 10^{-4}$ mol équivalent à $n(\text{Captopril}) = 21,73 \cdot 10^{-3} / 217,3 = 10^{-4}$ mol

Donc $0,05 \times 9,1 \cdot 10^{-3} \times 2$ (car stœchiométrie 1 : 2) $\times 217,3 \times 10^{-3} = 197,74 \text{ mg}$

Donc $197,74 / 200,2 \times 100 = 98,8\%$ de pureté

98,0 % < conformité < 101,5 %

Même chose en faisant les 2 raisonnements



- **Chlorure de sodium**

Le dosage du chlorure de sodium va se faire via le nitrate d'argent. Il s'agit d'une réaction de **précipitation**. On dose les Cl^- par les Ag^+ et on obtient un précipité de AgCl . L'électrode va être une électrode d'argent soluble.

Indications : Dissolvez 50,0 mg de chlorure de sodium dans de l'eau et complétez à 50 mL avec le même solvant. Titrez par le nitrate d'argent 0,1 M.
Déterminez le point de fin de titrage par potentiométrie.

1 mL de nitrate d'argent 0,1 M correspond à 5,844 mg de NaCl.
 $\text{MM} = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$

La réaction est stœchiométrique **1 : 1** car 1 mole de Ag^+ va réagir avec 1 mole de Cl^- pour donner le précipité de AgCl

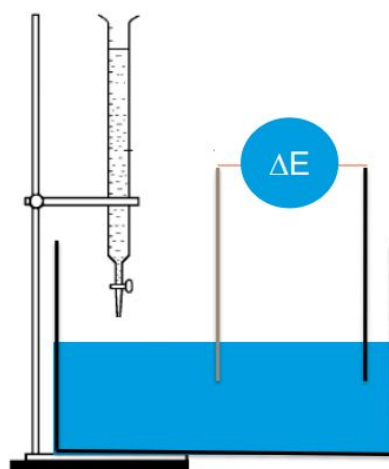
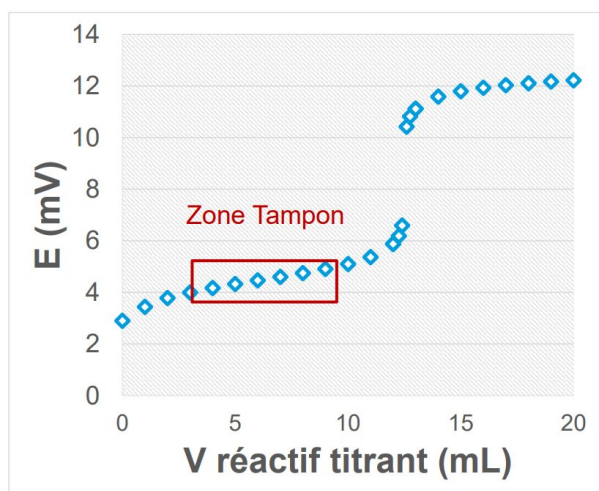
99,0 % < conformité < 100,5%

3 - Potentiométrie directe : détermination du pKa

On peut réaliser la mesure avec un pH mètre qui mesure la concentration en H^+ dans la solution.

Si on veut déterminer le pKa d'une molécule, on doit faire une réaction acide base et on mesure le pH vers la ½ équivalence.

On a le montage habituel, mais en plus, une électrode est plongée dans le système.



On utilise cette formule car, dans notre courbe de titrage, la partie en rouge correspond à la partie tamponnée :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

Exemple : dosage d'un acide faible par une base forte.

Dans un cas simple : $[\text{produit}] = [\text{réactif titrant}]$

Lorsqu'on veut déterminer un pKa d'une substance, celle-ci a des propriétés acido-basiques de base faible ou acide faible. Pour avoir un bon saut de pH, on doit réaliser le titrage par une base forte ou un acide fort.

→ Acide

$[C]_{\text{titrant}} V_{\text{produit}}$: quantité de matière au départ (car $[C]_{\text{titrant}} = [C]_{\text{produit}}$)

$[C]_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}}$: quantité qui a réagi avec la base

Donc :

$$[\text{Acide}] = \frac{([C]_{\text{titrant}} V_{\text{produit}} - [C]_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}})}{V_{\text{total}}}$$

→ Base

$$[\text{Base}] = \frac{[C]_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}}}{V_{\text{total}}}$$

Finalement, on peut faire le rapport des concentrations pour calculer le pKa :

$$\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} = \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

Dosage d'un acide faible par une base forte:

Dans le cas où $[\text{produit}] = [\text{réactif}]$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

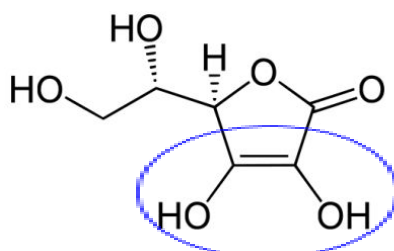
Dosage d'une base faible par un acide fort:

Dans le cas où $[\text{produit}] = [\text{réactif}]$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$

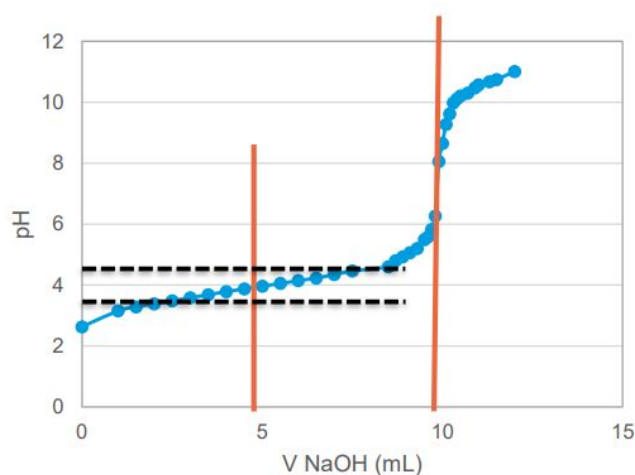
Exemple : détermination du pKa de l'**acide ascorbique** qu'on fera en TP

L'acide ascorbique possède 2 pKas qui correspondent à ses deux **fonctions -OH** qui peuvent s'ioniser (présence de la double liaison).



pKa 4,1 et 11,8
176,12 g/mol

On va essayer de déterminer celui à 4,1. Pour cela, on titre l'acide ascorbique par **NaOH**, et on verra un premier saut de pH pour un certain volume à l'équivalence. Ainsi, on trouvera le volume à la ½ équivalence et le pH auquel il correspond, proche du pKa que l'on recherche. On aura une courbe de ce type :



On utilise cette formule :

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{\overbrace{C_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}}}^{n \text{ base forte}}}{\underbrace{\frac{m}{MM}}_{n \text{ initial (acide ascorbique)}} - \underbrace{C_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}}}_{n \text{ qui a réagi avec la base}}}$$

On n'est pas obligé de mettre le volume dans lequel on a dissout la matière et faire le calcul directement avec les **quantités de matière**.

V NaOH (mL)	pH	pKa
3	3,81	4,18
3,5	3,99	4,26
4	3,99	4,16
4,5	4,09	4,17
5	4,17	4,17

On va déterminer **plusieurs fois** le pH autour de la $\frac{1}{2}$ équivalence (autour du pKa) pour plus de précision.

On trouve un résultat moyen de pKa = 4,2.

Ce pKa est un peu différent du pKa théorique de 4,1 à 25°C car la valeur de pKa trouvée dépend de plusieurs paramètres :

- température : lors du TP il ne faisait peut être pas 25°C
- pureté de l'acide ascorbique : le degré de pureté peut changer la **valeur de la masse pesée**

Conclusion :

- Connaître le principe de mesure en potentiométrie à intensité nulle
- Connaître la différence entre la potentiométrie directe et indirecte
- Connaître les différents types d'électrodes et choisir en fonction des réactions mises en jeu
- Connaître le principe de fonctionnement et l'étalonnage d'un pH mètre