

## **2<sup>ème</sup> partie : chimie analytique, dosages**

*En chimie minérale ou générale , la plupart des TP font appel à des dosages ou titrages en solution aqueuse ; l'objectif de cette partie est de reprendre*

*A.les caractéristiques essentielles de ces dosages*

*B.le principe et le protocole expérimental des méthodes de suivi usuelles .*

### A1. Une question préliminaire de vocabulaire : titrage ou dosage ?

D'après le dictionnaire de physique – Chimie

Dosage : mesure de la quantité d'un ou plusieurs constituants dans un mélange .

Titrage : Obtention du titre d'une solution en un composé donné par dosage volumétrique

titre : teneur d'un constituant dans un mélange . synonyme : concentration

Les deux termes sont utilisés ; on retiendra que :

**☞ Doser ou titrer une solution consiste à déterminer la concentration molaire d'une espèce contenue dans cette solution**

### A2. Les méthodes de dosage

■ On distingue principalement deux types de dosage dont le principe succinct est le suivant :

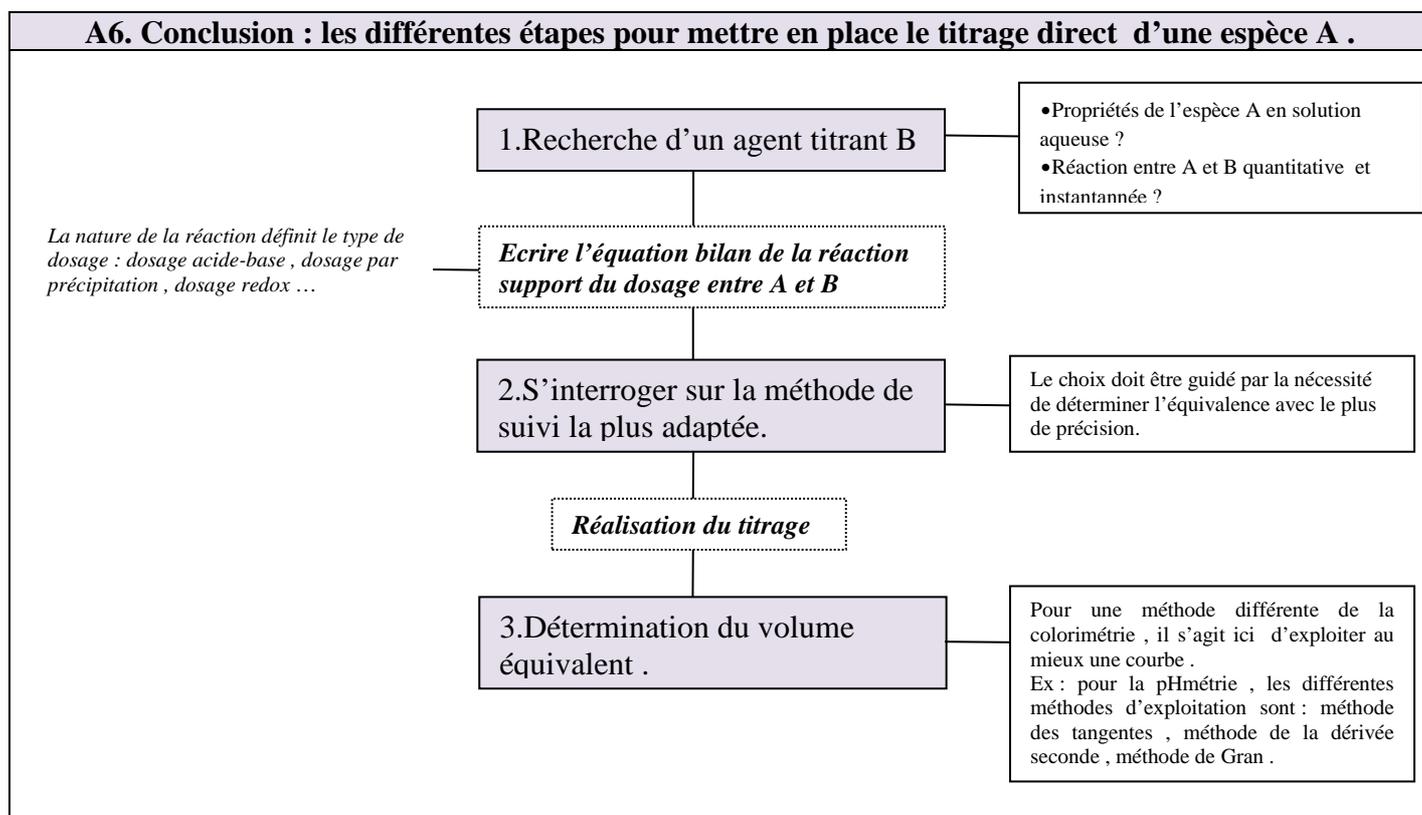
Dosage par <b>étalonnage</b>	On prépare différents échantillons de la solution que l'on cherche à doser à différentes concentrations précises . On mesure une grandeur physique X dépendant de la concentration ( absorbance par exemple) et on trace la <b>courbe d'étalonnage</b> X en fonction de C . On mesure X pour la solution de concentration inconnue et en se reportant sur la courbe d'étalonnage on en déduit la valeur de C .
Dosage <b>volumétrique</b>	On introduit progressivement (à l'aide d'une <b>burette graduée</b> ) dans la solution à doser une solution titrante de concentration connue <b>précisément</b> . L'espèce titrante doit donner lieu à une réaction quantitative , instantanée sur l'espèce à doser , cette réaction constitue la <b>réaction support du dosage</b> La détermination de la concentration inconnue est basée sur la (ou les) relation(s) à l' <b>équivalence</b> . <b>La relation à l'équivalence est conditionnée par la stoechiométrie de la réaction support du dosage : la relation à l'équivalence ne peut pas être écrite sans avoir écrit au préalable l'équation bilan de la réaction support du dosage</b>

■ Les grandeurs physiques mesurables utilisables lors d'un dosage doivent pouvoir être reliées à une (ou des) concentration(s) des espèces impliquées dans le dosage . Pour les titrages leur **variation** doit être importante au voisinage de l'équivalence .

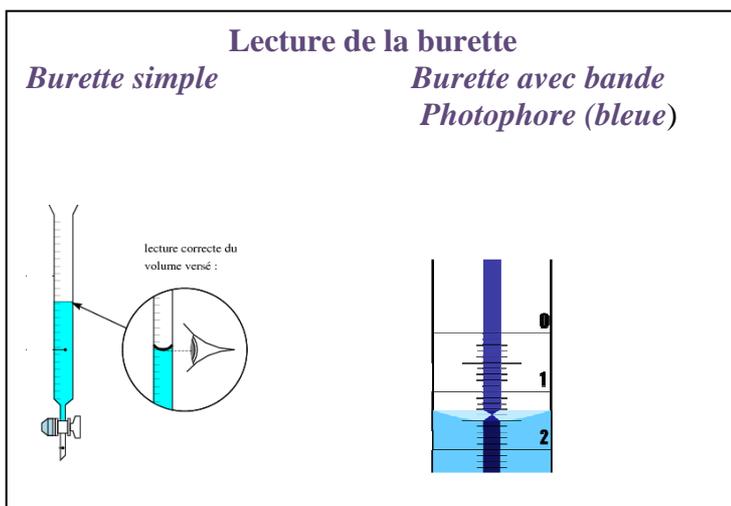
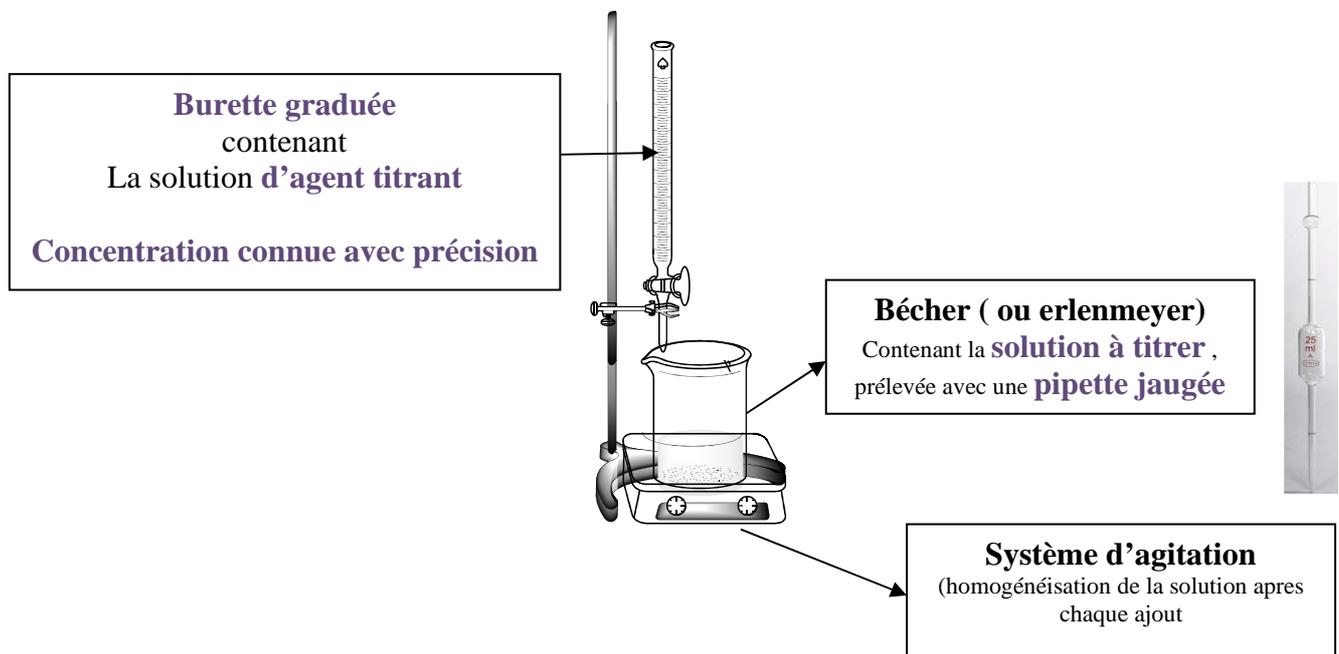
Grandeur	Relation avec C	Domaine d'application	Matériel nécessaire à la mesure
A Absorbance	Loi de Beer Lambert $A = \sum \epsilon_i l C_i$	Espèces colorées (absorption dans le domaine du visible) Solutions très diluées	Spectrophotomètre
$\sigma$ Conductivité	$\sigma = \sum \lambda^\circ_i C_i$	Solutions ioniques (solutions électrolytiques) Solutions diluées pour pouvoir considérer $\lambda_i^\circ$ indépendant de la concentration .	Conductimètre relié à une cellule de conductimétrie
U Différence de potentiel	Relation de Nernst		Voltmètre relié à deux électrodes : -électrode de mesure -électrode de référence
pH	$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right)$	Titrages s'accompagnant d'une variation de pH de la solution	pH-mètre relié -électrode de verre -électrode référence (ECS) Ou pH-mètre relié à une électrode de verre combinée.



A5. Les différentes méthodes (types de dosage) pour déterminer la concentration d'une espèce A	
Dosage <b>direct</b>	Dosage volumétrique par une espèce titrante réagissant sur l'espèce A .
Dosage <b>indirect</b>	L'espèce A est engagée dans une réaction quantitative (qui peut être lente) et on dose un produit P de cette réaction .
Dosage <b>en retour</b>	L'espèce A est engagée dans une réaction quantitative ((qui peut être lente) avec un excès d'espèce B . On dose l'excès de B . Il faut connaître la quantité initiale de B introduite



## Le montage de base indispensable à tout titrage



## B1. Titration colorimétrique

### Principe :

La détection de l'équivalence se fait de façon visuelle, l'expérimentateur apprécie le **changement de couleur** de la solution.

Un **titrage colorimétrique** peut être envisagé dans les cas suivants :

- Le réactif titrant ou le réactif titré est **coloré** (ex :  $I_2$ ,  $MnO_4^-$ , etc).
- Un **indicateur coloré** est ajouté à la solution à titrer (ex : héliantine, indicateur coloré acido-basique ; bleu de méthylène, indicateur coloré d'oxydoréduction, etc).
- Un **indicateur de fin de réaction** est ajouté à la solution à titrer (ex : les ions chromates  $CrO_4^{2-}$  lors du dosage des ions  $Ag^+$ ).

### Indicateurs colorés

#### 1. Indicateur coloré acido-basique

Un **indicateur coloré acido-basique** est un **couple acide/base** tel que les solutions aqueuses des formes acides et basique ont des couleurs différentes.

- Chaque indicateur est caractérisé par son  $pK_A$  et par une zone de pH autour du  $pK_A$  appelée **teinte sensible** ou **zone de virage**. Celle-ci correspond à une zone de pH dans laquelle l'œil perçoit un mélange des deux couleurs, donc un mélange des deux formes.
- Un indicateur acido-basique est adapté si le **pH à l'équivalence** est **compris dans sa zone de virage**. L'étendu de cette zone correspond approximativement à la zone  $[pK_A-1 ; pK_A+1]$ . Cette méthode est adaptée si le saut de pH est supérieur à 2 unités.

Nom usuel de l'indicateur coloré	Couleur de la forme HA	Zone sensible, intervalle de pH	Couleur de la forme A <sup>-</sup>
Vert de malachite (premier virage)	Jaune	0.10-2.00	Vert
Bleu de thymol (premier virage)	Rouge	1.20-2.80	Jaune
Jaune d' alizarine R (premier virage)	Rouge	1.90-3.30	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3.00-4.60	Bleu
Hélianthine	Rouge	3.10-4.40	Jaune
Rouge d' alizarine S (premier virage)	Jaune	3.70-5.20	Violet
Vert de bromocrésol	Jaune	3.80-5.40	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4.20-6.20	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6.00-7.60	Bleu
Rouge de phénol	Jaune	6.80-8.40	Rouge
Rouge de crésol	Jaune	7.20-8.80	Rouge
Bleu de thymol (second virage)	Jaune	8.00-9.60	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8.30-10.00	Violet
Thymolphtaléine	Incolore	9.30-10.50	Bleu
Rouge d' alizarine S (second virage)	Violet	10.00-12.00	Jaune
Jaune d' alizarine R (second virage)	Jaune	10.10-12.10	Violet
Vert de malachite (second virage)	Vert	11.50-13.20	Incolore
Carmin d' indigo	Bleu	11.60-14.00	Jaune

*Exemple :* le BBT est adapté au dosage de l'acide chlorhydrique par la soude.

## 2.Indicateur coloré redox

Un **indicateur coloré redox** est un **couple oxydant/réducteur** tel que les solutions aqueuses des formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes.

- Chaque indicateur est caractérisé par son  $E^\circ$ .
- Un indicateur coloré redox est adapté au titrage si le potentiel à l'équivalence est proche de son potentiel standard.
- *Exemples :*

Indicateur	Couleur (Ox ; Red)	$E^\circ$ (V)
Bleu de méthylène	Bleu pâle ; incolore	0,52V
Diphénylamine	Violet ; incolore	0,76
Orthophénantroline ferreuse	bleue ; rouge	1,06

## 3.Choix de l'indicateur coloré

Pour choisir un indicateur coloré :on détermine ( par le calcul ou en utilisant un logiciel de simulation) une valeur approximative du pH ou du potentiel redox à l'équivalence.

## Indicateur de fin de réaction

Un **indicateur de fin de réaction** est une espèce chimique qui interagit **spécifiquement** avec le réactif à titrer ou avec un produit de la réaction de titrage en format une **espèce colorée** par complexation ou précipitation.

*Exemples :*

- l'empois d'amidon ou le thiodène s'associe au  $I_2$  pour donner un complexe fortement coloré en violet-noir
- Le noir ériochrome T complexe les ions  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ .
- Les ions chromate  $CrO_4^{2-}$  précipitent avec les ions  $Ag^+$  pour former un précipité orange de  $Ag_2CrO_4$ .

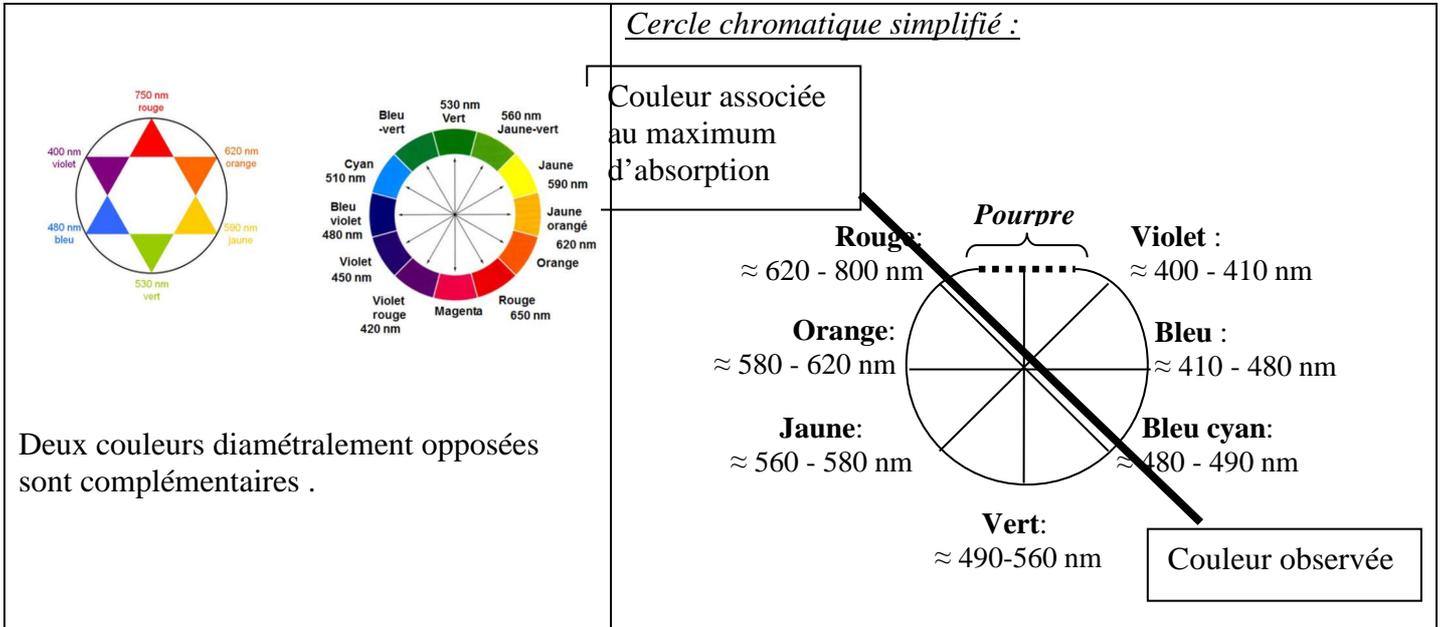
## Mise en œuvre pratique

- Effectuer un premier dosage rapide pour estimer grossièrement la valeur du volume équivalent.
- Effectuer un deuxième dosage précis : verser rapidement, en agitant, le réactif titrant jusqu'à  $V_{\text{éq}}-2$  puis ajouter goutte à goutte jusqu'au changement de couleur.

**Le dosage doit se faire à la goutte près.**

## B2. La spectrophotométrie UV – Visible

La spectrophotométrie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque la lumière traverse une substance, elle est en partie absorbée et en partie transmise. Une substance colorée absorbe dans le domaine du visible du spectre électromagnétique. Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée.



Soit une cuve de largeur  $l$  contenant une solution d'une substance colorée à la concentration  $c$ . Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  traverse cette solution .

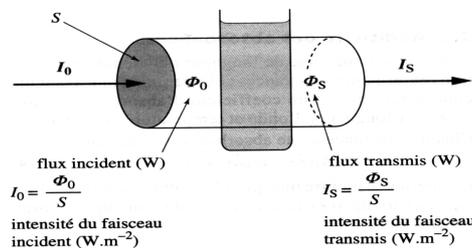
Soit  $I_0$  l'intensité lumineuse de ce faisceau à l'entrée de la cuve et  $I$  l'intensité à la sortie.

L'absorption de cette lumière par cette solution peut être caractérisée par deux grandeurs : la transmittance et l'absorbance :

**Transmittance**     
$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \frac{I}{I_0}$$

**Absorbance ou Densité optique :**     
$$A = DO = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

**Grandeur sans dimension**



## LOI de BEER-LAMBERT

▪ L'expérience montre que pour une solution *peu concentrée en* substance colorante, l'absorbance  $A$  est, à une température donnée, proportionnelle à la largeur de la cuve et la concentration  $C$  de l'espèce : il s'agit de la **loi de Beer- Lambert** :

$$A = \epsilon_{\lambda} l c$$

$\epsilon_{\lambda}$  : coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de l'espèce considérée.

Unité :  $\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$  ( les cuves utilisées ont une largeur de 1 cm)

Il dépend de la nature de cette substance, de la température, de la longueur d'onde de la lumière utilisée, de la nature du solvant.

▪ L'absorbance est une grandeur additive : si une solution contient plusieurs espèces absorbantes :

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i l c_i$$

▪ Réalisation pratique d'une mesure d'absorbance

Les échantillons utilisés étant généralement des solutions, si on veut déterminer l'absorbance liée à une seule espèce, il faut réaliser au préalable « le zéro » :

- Fixer la longueur d'onde à laquelle on veut travailler.
- Remplir la cuve avec le solvant (et toute autre espèce autre que celle étudiée), la placer dans le spectrophotomètre et régler à 0 ( touche « zéro » sur le spectrophotomètre )
- vider la cuve, la rincer, puis la remplir avec la solution de l'espèce étudiée, la placer dans le spectrophotomètre et lire la valeur affichée.

☞ **Le « zéro » doit être refait chaque fois que la longueur d'onde est modifiée.**

▪ Utilisation de la spectrophotométrie comme méthode de suivi ( dosage ou cinétique)

### Comment choisir la longueur d'onde de travail ?

Il faut que les valeurs de l'absorbance ne soient pas faibles pour que leur exploitation soit correcte et réponde au souci de précision : en général on choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$ .

La détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  est purement expérimentale : on trace le **spectre d'absorption**, c'est-à-dire la courbe donnant les variations de  $A$  en fonction de  $\lambda$ , tous les autres paramètres étant constants.

-Conformément au schéma ci-dessus,  $\lambda_{\text{max}}$  est diamétralement opposée sur le cercle chromatique à la longueur d'onde associée à la couleur observée pour l'espèce.

-Si la valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  varie avec le solvant, on parle de **solvatochromie**.

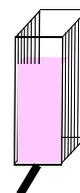
▪ Précautions

-La cuve utilisée doit résister au solvant et doit être transparente dans le domaine des longueurs d'onde étudiées : en quartz pour des mesures en dessous de  $\lambda = 330 \text{ nm}$ , en verre ou en PMMA pour des mesures dans le visible.

-Attention à bien placer la cuve dans le spectrophotomètre de façon à ce que le faisceau lumineux la traverse selon les faces non striées (ou polies)

-Eviter de laisser des traces de doigts sur les faces non striées des cuves

-Eliminer toute bulle d'air présente dans la solution étudiée



### B3. La conductimétrie

#### I- Conductivité d'une solution électrolytique

Sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ , les ions acquièrent une vitesse proportionnelle à ce champ électrique :  $v_+ = u_+ \vec{E}$  pour les cations,  $v_- = u_- \vec{E}$  pour les anions.

$u$  est appelée *mobilité ionique de l'ion*. Elle est fonction de la viscosité du milieu, du rayon de l'ion, de sa concentration et de celle des autres ions présents en solution.

■ Pour une solution électrolytique, la loi d'Ohm est vérifiée et conduit à l'expression de la conductivité  $\sigma$  de la solution :  $\sigma = \sum |z_i| C_i u_i F$

$z_i$  : nombre de charge de l'ion       $C_i$  : concentration de l'ion (exprimée en  $\text{mol m}^{-3}$ )       $u_i$  : mobilité de l'ion  
 $F = 96500 \text{ C}$  ; 1 Faraday, charge d'une mole de charge élémentaire  $F = N_a e$

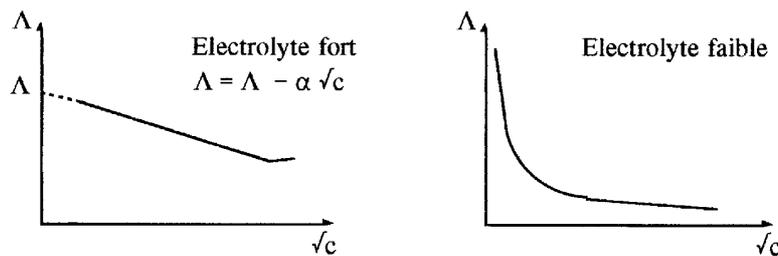
■ Pour un ion on définit alors sa conductivité molaire ionique par  $\lambda_i = |z_i| u_i F$

On obtient alors

$$\sigma = \sum \lambda_i C_i$$

La conductivité molaire d'une solution électrolytique est définie par  $\Lambda = \sigma / C$

Cette conductivité molaire dépend de la concentration de la solution selon les lois expérimentales de Kolrausch :



**Si on se place en solution très diluée**, on pourra considérer la conductivité molaire comme constante et alors l'expression de la conductivité peut se réécrire :

$$\sigma = \sum \lambda_i^\circ c_i$$

$\lambda_i^\circ$  : conductivité ionique molaire à dilution infinie ; les valeurs de cette grandeur sont répertoriées pour un grand nombre d'ions ; on trouve également dans les tables les conductivités molaires ioniques équivalentes à dilution infinie définie par

$$\lambda_i^\circ \text{ équivalente} = \lambda_i^\circ / |z_i|$$

**ATTENTION AUX UNITES.**

#### II- Aspects expérimentaux de la conductimétrie :

La conductimétrie est une méthode physique d'analyse qui consiste à mesurer la conductivité d'une solution : elle n'a d'intérêt que si cette dernière est effectivement non nulle (!) : la conductimétrie ne peut être envisagée que pour des

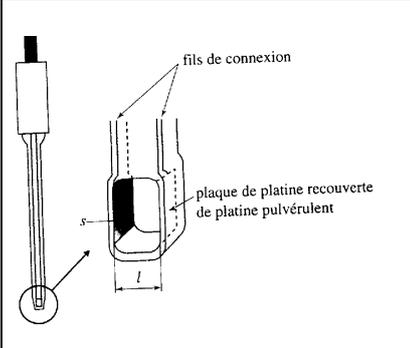
**solutions ioniques**

#### Mesure de la conductivité d'une solution :

On utilise une **cellule de conductimétrie reliée à un conductimètre**

La grandeur physique réellement mesurée est la **conductance** d'une portion de solution comprise entre deux plaques de platine définissant la cellule de mesure.

Schéma d'une cellule de conductimétrie	<p>G : conductance de la solution piégée dans la cellule Relation entre G et <math>\sigma</math> :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"><math>G = \sigma / K</math></div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Unités G : S et <math>\sigma : \text{sm}^{-1}</math></div> </div> <p>K: <b>constante de cellule</b>, <math>K = \frac{l}{S}</math> (<math>\text{m}^{-1}</math>)</p> <p>⇒ nécessité d'étalonner le conductimètre pour fixer la valeur de K si on a besoin des valeurs de la conductivité L'étalonnage est réalisé à l'aide de <b>solutions de chlorure de potassium</b> calibrées (KCl)</p>
--	--



<p>Le conductimètre n'est autre qu'un ohmmètre alimenté en courant alternatif; le schéma de principe du conductimètre est le suivant</p>	<p><math>U_c / R_c = U / (R_c + R_e)</math></p> <p>si <math>R_c \leq R_e</math>: <math>U_c \approx U \cdot R_c / R_e</math></p> <p><math>R_e</math> est variable et permet de changer de gamme. Si <math>\rho</math> (<math>\Omega\text{m}</math>) désigne la résistivité de la solution, et K (<math>\text{m}^{-1}</math>) la constante de cellule, <math>R_c = \rho \cdot K</math>.</p>
--	---

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température; il est donc nécessaire que la cellule, le récipient et la solution soient en équilibre thermique.

**Suivi de dosage par conductimétrie :**

**La réaction support du dosage doit faire apparaître, disparaître ou échanger des ions**

On prendra soin de **ne pas emprisonner de bulle d'air** lorsqu'on plonge la cellule dans la solution. Il est indispensable que les cellules soient conservées dans de l'eau distillée pour éviter la détérioration de la couche de noir de platine.

- La détermination du volume équivalent ne nécessite pas de connaître avec précision la valeur de la constante de cellule : aussi il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre .  
Mais s'il est demandé d'exploiter les **valeurs** de conductivité , il sera nécessaire d'étalonner
- Si la dilution est négligeable au cours du dosage, les courbes  $G = f(V)$  présentent en général une succession de segments de droites. Le point équivalent est repéré par un point anguleux.

Pour limiter le phénomène de dilution, plusieurs méthodes sont possibles:

- Le réactif ajouté est plus concentré (environ 10 fois) que la solution à doser. Le volume équivalent est alors très petit; afin que sa détermination reste précise, il est nécessaire d'utiliser une microburette.
- Le réactif ajouté est légèrement plus concentré que la solution à doser (= 2 fois). On ajoute alors un grand volume d'eau à la solution initiale.

*Ceci permet également de négliger les variations de s avec la concentration des espèces , c'est-à-dire de considérer que  $\lambda_i^\circ$  est indépendant des concentrations*

- Si la dilution n'est pas négligeable, il faut, pour retrouver des courbes linéaires étudier les variations de la conductance corrigée G':  $G' = G \cdot (V + V_0) / V_0$

Valeurs de quelques conductivités molaires ioniques à dilution infinie

Solution aqueuse ; t = 25°C

Cation	$\lambda_i^+$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Cation	$\lambda_i^+$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	349,8	Sr <sup>2+</sup>	59,5
K <sup>+</sup>	73,5	Mn <sup>2+</sup>	44 (18°C)
Na <sup>+</sup>	50,1	Cd <sup>2+</sup>	46 (18°C)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5	Co <sup>2+</sup>	53
Li <sup>+</sup>	38,7	Sn <sup>2+</sup>	59,5
Ba <sup>2+</sup>	63,6	Ag <sup>+</sup>	61,9
Ca <sup>2+</sup>	59,5	Cu <sup>2+</sup>	54
Mg <sup>2+</sup>	53,1	Pb <sup>2+</sup>	69,5
Al <sup>3+</sup>	40 (18°C)	Zn <sup>2+</sup>	52,8
Be <sup>2+</sup>	45	Ni <sup>2+</sup>	49 (18°C)
Cs <sup>+</sup>	77,3	La <sup>3+</sup>	69,5
Rb <sup>+</sup>	77,8	Ce <sup>3+</sup>	69,5

Anion	$\lambda_i^+$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Anion	$\lambda_i^+$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
OH <sup>-</sup>	198,6	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64,6
Br <sup>-</sup>	78,1	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67,3
I <sup>-</sup>	76,8	SCN <sup>-</sup>	57 (18°C)
Cl <sup>-</sup>	76,3	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	72 (18°C)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4	F <sup>-</sup>	55,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40,5
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69,5	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54,4
CN <sup>-</sup>	56 (18°C)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	53 (18°C)
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69 (18°C)
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	74,2	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	33
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40,2	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32,3

La conductivité varie avec la température selon la relation

$$\sigma = \sigma_{25^\circ\text{C}}[1 + x(t - 25^\circ\text{C})]$$

x varie de 0,019 à 0,021 pour les sels.

## B4. La potentiométrie

### 1- Principe

La potentiométrie ou méthode potentiométrique est une méthode analytique basée sur la mesure du potentiel de la solution étudiée.

**Plus précisément à l'aide d'un voltmètre, on mesure la différence de potentiel entre une ELECTRODE de REFERENCE et une ELECTRODE INDICATRICE**

### 2- Les électrodes de référence

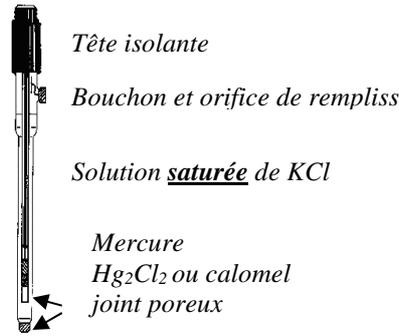
Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est connu et est indépendant de la composition de la solution que l'on cherche à doser.

En pratique on dispose essentiellement des électrodes de référence suivantes :

**Electrode au calomel saturé (ECS) , dont le potentiel est égal à 0,245 V à 25°C**  
**Electrode au sulfate mercurieux (ESM) dont le potentiel est égal à 0,658 V à 25°C**

**Electrode argent-chlorure d'argent (AgCl/Ag), dont le potentiel est égal à 0,199 V à 25°C.**  
*Cette électrode constitue l'élément interne de référence des électrodes de verre combinées.*

#### ECS



Tête isolante  
 Bouchon et orifice de remplissage  
 Solution saturée de KCl  
 Mercure  
 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou calomel  
 joint poreux

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-$$

T°C	0	10	20	25	30	40	50
mV	259,2	253,9	247,7	244,5	241,2	234,5	227,4

#### ESM



Tête isolante  
 Bouchon et orifice de remplissage  
 Solution saturée de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 Mercure  
 Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 joint poreux

$$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$$

### 3- Electrodes indicatrices

■ **électrode indicatrice** : électrode dont le potentiel dépend de l'activité d'une espèce de la solution à doser . Dans le cas des solutions très diluées l'activité est reliée simplement à la concentration (  $a_i = [A_i] / C^\circ$  )  
 ⇒ Ainsi le potentiel de l'électrode indicatrice dépend de la concentration d'une espèce présente dans la solution à doser .

■ trois types distincts d'électrodes : les électrodes métalliques , les électrodes à membrane sélective (comme l'électrode de verre , cf pH-métrie) et les transistors sélectifs à effet de champ.

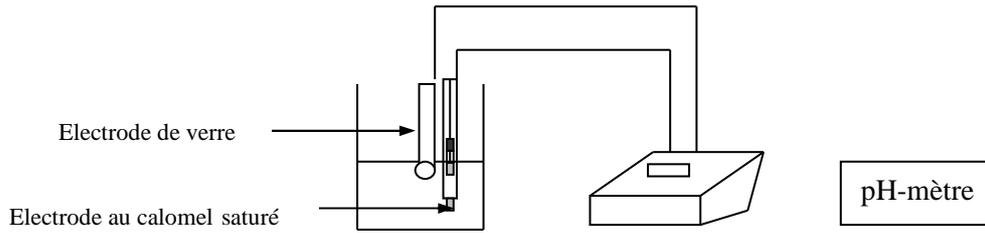
■ Electrodes métalliques : constituées d'un fil métallique dont la nature précise le nom , elles peuvent être de première espèce ; de seconde espèce ou de troisième espèce ( électrodes redox inertes)

	Électrode	Expression du potentiel
1 <sup>ère</sup> espèce	Argent	$E_{\text{Ag}} = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$
	Zinc	$E_{\text{Zn}} = E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right)$
3 <sup>ème</sup> espèce	Platine	pour une électrode de platine plongée dans une solution contenant des ions ferreux et ferrique : $E_{\text{Pt}} = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$



### Principe : Cas particulier de potentiométrie

montage expérimental:



**L'électrode de verre** constitue l'électrode **indicatrice** dans la mesure où le potentiel pris par cette électrode dépend effectivement du pH de la solution dans laquelle elle plonge. Plus précisément, on montre que le potentiel de l'électrode de verre s'exprime selon :

$$U_{\text{verre}} = a - b \text{ pH où } b \text{ est un paramètre dépendant de la température.}$$

L'électrode de verre est facilement reconnaissable par son extrémité sphérique ; cette extrémité est constituée d'une membrane de verre mince (épaisseur variant de 0,03 à 0,1 mm)

**L'électrode au calomel saturé** constitue l'électrode de **référence** : son potentiel est indépendant de la valeur du pH et garde une valeur constante.

Ainsi, lors de la mesure du pH, on mesure

$$U = V_{\text{verre}} - V_{\text{ref}} = A - b \text{ pH avec } b \text{ est un paramètre dépendant de la température}$$

### Schéma des électrodes :

<p><b>Electrode de verre combinée</b></p> <p><b>Electrodes de verre simples</b></p> <p>Références : XG100, TG100 ou TG110.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conservation pendant les périodes d'utilisation (T.P) dans l'eau distillée ou tampon légèrement acide (pH 4.00 par exemple).</li> <li>• Pendant les périodes de non-utilisation prolongée, conservation possible à sec. Réimmerger dans eau distillée pendant quelques heures avant une nouvelle utilisation.</li> <li>• Lavage possible tous les 2 mois pendant 1 minute dans l'eau de javel à 5 % puis rinçage à l'eau distillée et immersion une nuit dans l'eau distillée ou un tampon légèrement acide.</li> </ul>	<p><b>Electrode au calomel saturé</b></p> <p>Labels : TÊTE ISOLANTE (2), BOUCHON (5), ORIFICE de REMPLISSAGE (6), SOLUTION SATURÉE de KCl, CORPS (3), MERCURE, CALOMEL (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), BOUCHON, PASTILLE POREUSE.</p>	<p><b>Electrode de verre combinée</b></p> <p><b>Electrodes combinées</b></p> <p>Références : TC100, XC100 ou TC110, TC200, XC200, pHC3001-8, pHC3005-8.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solution de remplissage en KCl - AgCl saturée ou KCl 3M - AgCl saturée suivant le modèle d'électrode.</li> <li>• Conservation et stockage dans une solution KCl saturée ou KCl 3M suivant le remplissage de l'électrode.</li> <li>• En cas de stockage prolongé, obturer l'orifice de remplissage avec un film type PARAFILM®.</li> <li>• Pour le lavage éventuel, procéder comme pour les électrodes de verre.</li> </ul>
---	---	---

**Remarque :** on peut remplacer les deux électrodes par une électrode unique, désignée par **électrode combinée de pH**. Cette électrode comprend à la fois l'électrode de verre (elle garde une extrémité sphérique) et l'électrode de référence (il s'agit alors du système AgCl / Ag).

### Protocole expérimental

1<sup>ère</sup> phase : **étalonnage** du pH-mètre. Cette phase permet de fixer les valeurs des paramètres a et b. En pratique, on utilise une solution tampon et on ajuste la température ou on utilise 2 solutions tampons.

2<sup>ème</sup> phase : mesure réelle du pH

La pH-métrie ne peut être utilisée comme méthode de suivi d'un dosage que si le pH de la solution varie au cours du dosage. De plus il faut que le saut de pH autour de l'équivalence ait une amplitude suffisante pour que le volume équivalent soit déterminé avec précision.