

# LC21 – DOSAGES POTENTIOMETRIQUES

29 septembre 2015  
Pierre Soulard & Lucile Favreau

« Le prix s'oublie, la qualité reste. »  
LES TONTONS FLINGUEURS

**Niveau :** CPGE 1

**Prérequis :**

- ✓ Dosages (lycée)
- ✓ Oxydo-réduction
- ✓ Précipitation

**Bibliographie :**

- [1] JFLM2
- [2] Cachau – Oxydo-réduction
- [3] Fosset – Chimie PCSI
- [4] Grécias – Chimie PCSI (nouveau programme)

*Bibliographie des expériences :*

- ❖ Titrage des ions Fer (II) par cériométrie [1]
- ❖ Titrage des ions chlorure dans le sérum physiologique [2]

**Table des matières :**

- I. Principe du dosage potentiométrique
  1. Dosage par titrage
  2. Mesure d'une différence de potentiel
  3. Choix des électrodes
  
- II. Suivi d'une réaction d'oxydo-réduction
  1. Réaction de dosage et suivi potentiométrique
  2. Détermination des potentiels standards
  
- III. Application au contrôle de qualité

## Introduction :

Le dosage d'une espèce chimique permet de déterminer la quantité de matière de cette espèce en solution, autrement dit, on détermine sa concentration. Nous avons vu qu'il existe deux types de dosages :

- les dosages par étalonnage
- les dosages par titrage

Nous n'abordons aujourd'hui que le cas des titrages, et plus particulièrement les titrages suivis par potentiométrie.

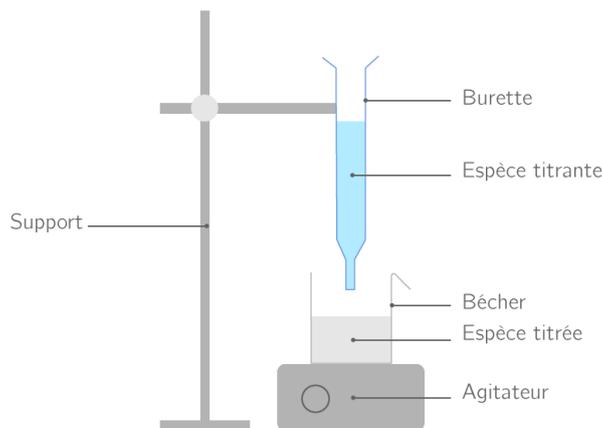
La détermination de quantité de matière de certaines espèces nous permet de réaliser des contrôles de qualité sur divers produits du quotidien. Dans les domaines environnemental, pharmaceutique ou alimentaire, ces contrôles sont fondamentaux, notamment pour le respect des réglementations. Nous verrons que le suivi potentiométrique est un moyen efficace pour réaliser ces contrôles, puisqu'ils sont applicables à de nombreux types de réactions chimiques que nous avons vu plus tôt dans l'année : précipitation, complexation, oxydo-réduction et acido-basique par exemple.

Je vous présenterai au cours de cette leçon le principe d'un dosage potentiométrique, puis nous traiterons les cas de réactions d'oxydo-réduction et de précipitation, en montrant que l'on peut retrouver des quantités de matière pour faire des contrôles de qualité mais aussi des grandeurs thermodynamiques

## I. Principe du dosage potentiométrique

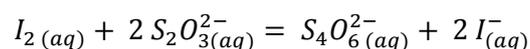
### 1. Dosage par titrage

Dosage par un titrage direct :



**Réaction support du titrage** : réaction entre l'espèce à titrer et la solution.

Exemple : dosage du diiode par du thiosulfate de sodium:



Cette réaction doit être :

- **quantitative**
- **rapide**
- **unique.**

Objectif de cette méthode chimique : déterminer expérimentalement l'équivalence du titrage.

**Equivalence** : situation où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Exemple :

$$\frac{n_{\text{titré}}(I_2(aq))}{1} = \frac{n_{\text{ajouté}}(S_2O_3^{2-}(aq))}{2}$$

Ici la seule inconnue est la concentration de notre espèce titrée.

Pour chaque cas étudiés, nous évaluerons l'incertitude sur la mesure de cette concentration inconnue, nous verrons qu'il existe différentes sources d'incertitudes.

Le repérage de l'équivalence peut se faire par plusieurs méthodes. Nous avons déjà vu la colorimétrie, pour laquelle l'équivalence est mise en évidence par un changement de couleur, la conductimétrie et le pH-métrie pour lesquelles on a une brusque variation d'une grandeur physique (pH ou conductivité de la solution) au moment de l'équivalence. Nous nous intéressons ici aux titrages suivis par potentiométrie. Notons d'ailleurs que la pH-métrie que nous avons déjà abordé au cours de l'année, est une forme de potentiométrie. La potentiométrie repose sur la mesure d'une différence de potentiel.

## 2. Mesure d'une différence de potentiel

**Principe de la potentiométrie** : mesurer la fém d'une solution avec une pile à courant nul.

Une pile est constituée de deux électrodes.

**Electrode** : système constitué de deux phases conductrices en contact pouvant être le siège d'un transfert de charges.

On mesure une ddp entre les deux électrodes plongées dans la solution avec un potentiomètre. Cette ddp est la fém de la pile.

On mesure une ddp, on doit donc utiliser une électrode dite « de mesure » et une électrode dite « de référence », dont le potentiel est constant et connu.

On définit le **potentiel d'électrode** comme la fém d'une pile constituée de l'électrode et d'une électrode standard à hydrogène (ESH) comme électrode de référence.

L'**ESH** correspond à une électrode de platine en contact avec des ions oxonium :



$$E_{ESH} = 0V \text{ à } 25^\circ C$$

En pratique, cette électrode n'est pas réalisable car on suppose que  $H_{(aq)}^+$  et  $H_{2(g)}$  sont dans un état standard qui est en fait un état hypothétique. On utilise donc plutôt une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence.

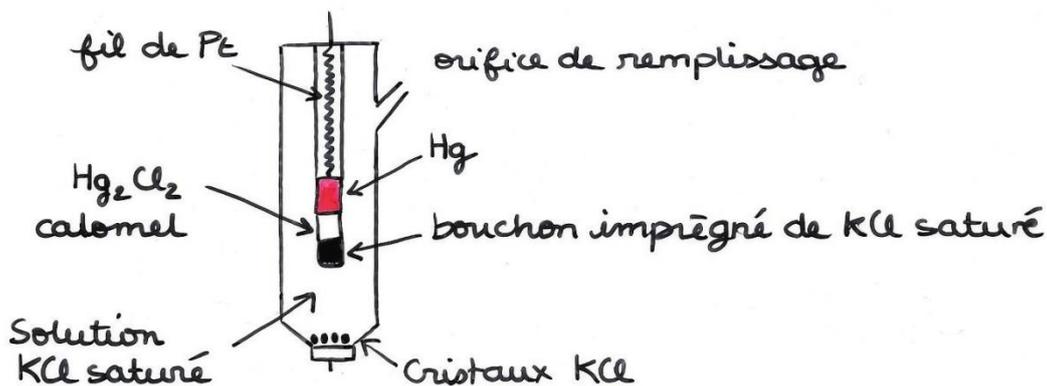
La demi-équation rédox qui intervient dans cette électrode est :  $H_2Cl_{2(s)} + 2e^- = 2 Hg_{(l)} + 2 Cl_{(aq)}^-$

On peut donc utiliser la loi de Nernst pour trouver le potentiel de cette électrode :

$$E_{ECS} = E^0(H_2Cl_2/Hg) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{C^o}{[Cl^-]^2} \right) \text{ avec } C^o = 1 \text{ mol/L concentration standard.}$$

Ainsi, l'électrode étant saturée avec KCl, la concentration  $[Cl^-]$  est constante, donc

$$E_{ECS} = 0,244V \text{ à } 25^\circ C.$$



Une fois l'électrode de référence définie, il faut choisir l'électrode de mesure adaptée à notre réaction de titrage.

### 3. Choix de l'électrode de mesure

**Electrode de 1<sup>ère</sup> espèce :** Electrode métallique au contact de l'un de ses ions en solution, ou électrode à gaz engageant un gaz au contact d'un ion correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz. Elles sont utilisées lorsqu'on veut doser l'ion correspondant au métal.

Exemple : ESH ou électrode d'argent

*Expérience : On mesure le potentiel de deux solutions avec  $[Ag^+] = 10^{-1} mol/L$  et  $[Ag^+] = 10^{-3} mol/L$ .*

$$E_{Ag} = E^0(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \log ([Ag^+]/C^0) \text{ avec } E^0(Ag^+/Ag) = 0,80V \text{ à } 25^\circ C.$$

*Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales.*

Incertitude sur E : le constructeur donne la valeur à  $\pm 1mV$  donc incertitude 0,6mV.

**Electrode de 2<sup>nde</sup> espèce :** Electrode métallique en contact avec un sel peu soluble de ce métal et d'un sel à anion commun. Elles sont utilisées comme électrode de référence en général.

Exemple : ECS, ESM

**Electrode de 3<sup>ème</sup> espèce :** Electrode constituée d'un métal inerte inattaquable, plongé dans une solution contenant les formes oxydée et réduite d'un couple rédox.

Exemple : Electrode de platine

Par exemple dans une solution de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , le potentiel de l'électrode est donné par :

$$E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

Pour la pH-métrie (non traitée ici), nous utilisons une **électrode de verre** : électrode indicatrice des ions oxonium.

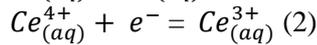
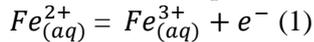
Maintenant qu'on a compris le principe de la potentiométrie et qu'on sait choisir le matériel adapté pour nos mesures, on peut appliquer cette méthode de suivi à différentes situations.

## II. Suivi potentiométrique d'une réaction d'oxydo-réduction

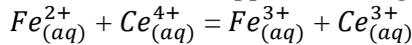
### 1. Réaction de dosage et suivi potentiométrique

On s'intéresse à une réaction de titrage d'oxydo-réduction pour déterminer la concentration en ions  $Fe^{2+}$  dans une solution de sel de Mohr  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ . On va utiliser les ions cérium  $Ce^{4+}$  pour titrer les ions fer (II).

Les deux demi équations sont :



D'où la réaction support du dosage :



Avant de réaliser le titrage, on note que la réaction est unique et rapide. Est-elle quantitative ?

$$\text{Constante d'équilibre } K^0 = \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]}$$

Or l'équilibre correspond à l'égalité des potentiels, soit  $E_1 = E_2$

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right)$$

$$\text{Donc } E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) - E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,06 \log(K^0)$$

$$\text{Soit } K^0 = 10^{\left(\frac{E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) - E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})}{0,06}\right)} = 3.10^{16}$$

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V$$

$$E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.74V$$

Ici toutes les entités oxydo-réductrices seront en solution donc on utilise une électrode de Platine et une ECS.

*Expérience : On a réalisé le dosage en préparation, on connaît le  $V_{\text{éq}}$ . On refait le titrage en direct en resserrant les mesures autour de  $V_{\text{éq}}$ .*

*On repère  $V_{\text{éq}}$  sur la courbe et on en déduit la concentration en ions  $Fe^{2+}$ .*

Incertitudes sur  $V_{\text{éq}}$ :

-remplissage de la burette, pas de 0,1mL soit  $u=0,03mL$

-erreur de lecture, pas de 0,1mL soit  $u=0,03mL$

-erreur d'une goutte donc  $\pm 0,05mL$  soit  $u=0,03mL$

Incertitude totale  $\Delta V_{\text{éq}} = 0,03 + 0,03 + 0,03 = 0,1mL$ .

Incertitude sur  $V_1$ : pipette jaugée à  $\pm 0,03mL$  donc  $\Delta V_1 = 0,02mL$

Incertitude sur  $C_0$ : pas de donnée, on suppose une précision de 99% soit  $\frac{\Delta C_0}{C_0} = 0,01$ .

Incertitude sur  $C_1$  :

$$C_1 = C_0 \frac{V_{\text{éq}}}{V_1} \text{ donc } \frac{\Delta C_1}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_0}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2} \text{ par propagation}$$

On peut également utiliser les dosages pour mesurer des grandeurs thermodynamiques.

## 2. Détermination d'un potentiel standard

	$\text{Fe}_{(aq)}^{2+} + \text{Ce}_{(aq)}^{4+} = \text{Fe}_{(aq)}^{3+} + \text{Ce}_{(aq)}^{3+}$			
$V=0$	$6V_0 = n_0$	0	0	0
$V < V_{\text{éq}}$	$n_0 - x$	$n_{\text{ajout}} - x = 0$	$x$	$x$
$V = V_{\text{éq}}$	$n_0 - x_{\text{éq}} = 0$	$n_{\text{ajout}} - x_{\text{éq}} = 0$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$
$V > V_{\text{éq}}$	0	$n_{\text{ajout}} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

*Ce<sup>4+</sup> limitant* (pointe vers la colonne 2)

*Equivalence du titrage* (pointe vers la colonne 3)

*Fe<sup>2+</sup> limitant* (pointe vers la colonne 1)

Avant l'équivalence :  $\text{Ce}^{4+}$  limitant donc :  $E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) - E_{\text{ECS}}$

A la demi-équivalence,  $E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E_{\text{ECS}}$

Comparaison à la valeur théorique :  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$ , valeur inférieure car complexation.

On a vu ici comment utiliser concrètement le suivi potentiométrique, de manière expérimentale, et on a vu comment extraire des grandeurs thermodynamiques.

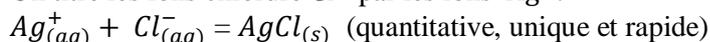
Notons qu'on pourrait utiliser une expérience similaire pour titrer le dioxyde de soufre qui est un polluant atmosphérique qu'on trouve dans les fumées de cheminée.

Nous allons nous pencher sur les contrôles de qualité grâce au suivi potentiométrique.

### III. Application au contrôle de qualité

Le sérum physiologique est couramment utilisé en médecine. C'est un liquide qui est dit isotonique, c'est-à-dire que la différence de pression osmotique entre le sang et le sérum physiologique est nulle. Ceci est dû à sa concentration en ion chlorure : 9g/L.

On titre les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{Ag}^+$ .



On utilise une électrode d'argent et une ECS avec une rallonge ( $\text{KNO}_3$ ).

*Expérience : Titrage des ions chlorure  $Cl^-$  par les ions  $Ag^+$ . On prélève le sérum physiologique avec une pipette jaugée, on ajoute de l'eau pour que les électrodes trempent bien. On remplit la burette. On a déjà réalisé le titrage en préparation, on vérifie quelques points. On note la précipitation. Détermination de  $V_{\text{éq}}$ ,  $C_1$  et concentration massique du sérum phy (incertitudes). Comparaison à la valeur annoncée.*

Le sérum physiologique répond bien aux normes pharmaceutiques ici, le contrôle de qualité est validé.

### **Conclusion :**

Nous avons vu au cours de cette leçon que les dosages potentiométriques pouvaient s'appliquer à différents types de réaction (ex : oxydo-réduction et précipitation). C'est un moyen relativement précis pour déterminer l'équivalence mais il est très important de manipuler le plus proprement et précisément possible. Les dosages nous ont permis ici de vérifier la concentration d'un produit pharmaceutique tel que le sérum physiologique, mais les applications sont nombreuses. La pH-métrie est une méthode de suivi potentiométrique qui nous permet d'étudier des équilibres acido-basiques comme on a pu le voir plus tôt dans l'année. On peut notamment par ces suivis, tester les taux d'acidités dans de nombreux produits alimentaires.

Nous verrons au cours d'une prochaine leçon qu'il existe d'autres méthodes de contrôle de qualité, notamment pour des produits qui ne sont pas en phase aqueuse, pour lesquels les titrages ne sont pas envisageables.