

Méthodes de titrage en électrochimie

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 2 mai 2020

Merci à Joachim Galiana, ... pour leur précieuse aide.

Mots-clés : titrage potentiométrique à courant nul, titrage potentiométrique à courant imposé, titrage ampérométrique à potentiel imposé, titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Titrages [L1]
- Thermodynamique de l'électrochimie (loi de Nernst, ...) [L1]
- Electrodes (électrode indicatrice, électrode de référence) [L1]
- Cinétique de l'électrochimie (courbes intensité-potentiel, potentiel mixte, réversibilité d'un système électrochimique) [L2]
- Transport de masse (courant limite de diffusion) [L2]

Bibliographie :

- Miomandre, *Electrochimie – Des concepts aux applications* [Niveau : **]
- Fosset, *Chimie physique expérimentale* (pp. 298-303) [Niveau : *]

Plan proposé

I - Allure des courbes intensité-potentiel	1
II - Potentiométrie	2
A/ Titrage potentiométrique à intensité nulle	2
B/ Titrage potentiométrique à intensité imposée	4
III - Ampérométrie	4
A/ Titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée	5
B/ Titrage ampérométrique à potentiel imposé	5

Introduction pédagogique

Les techniques d'analyse en électrochimie sont diverses et plus ou moins difficiles à appréhender. Les techniques les plus simples à présenter aux élèves sont les méthodes de titrage. Elles font appel aux courbes intensité-potentiel, qui viennent tout juste d'être présentées. Cela permet de montrer un intérêt pratique des courbes $i - E$ et de se familiariser avec leur utilisation.

Difficultés :

- retenir quel montage utiliser pour quelle méthode de titrage, ainsi que l'allure des courbes associées → on refait la démarche employée dans ce cours pour s'en souvenir ;
- visualiser l'influence de la réversibilité d'un système électrochimique sur les courbes de titrage.

Exemples de TD : détermination de la concentration d'une espèce à titrer à l'aide d'une des méthodes présentées dans ce cours.

Exemple de TP : titrages potentiométriques du fer (II) dans le sel de Mohr par KMnO_4 .

Introduction

On peut aisément titrer un composé possédant des propriétés d'oxydoréduction en le faisant réagir avec un bon oxydant ou réducteur. En effet, la disparition de ce composé à l'équivalence induit un changement de potentiel de la solution, facilement repérable par des appareils de mesure.

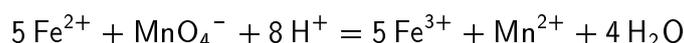
Cette méthode est plus précise que l'utilisation directe des courbes intensité-potentiel (le courant limite de diffusion étant proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive) car elle s'affranchit des problèmes de potentiels de jonction ou de non idéalité des solutions.

Objectifs – Connaître l'allure des courbes de titrage potentiométrique ou ampérométrique d'un composé et savoir repérer l'équivalence.

I - Allure des courbes intensité-potentiel

Exemple – Titrage des ions Fe^{2+} par KMnO_4 (Source : Fosset (p. 298)).

L'équation-bilan du titrage est :



On va utiliser comme variable le paramètre de titrage $x = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{eq}}}$, avec V_{KMnO_4} le volume de la solution de KMnO_4 versé et V_{eq} le volume à l'équivalence.

Les titrages que l'on va étudier par la suite reposent sur le tracé des courbes intensité-potentiel. Il s'agit de **méthodes stationnaires** : la solution est agitée de sorte à ce que le transport de masse ne soit pas trop limitant.

Avant le titrage, seuls des ions fer (II) sont présents en solution. La courbe intensité-potentiel correspondante est représentée figure 1a. Puis, on ajoute la solution de KMnO_4 . Avant l'équivalence, tous les ions permanganates introduits sont consommés. Il n'y a donc que des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Mn^{2+} en solution (l'oxydation de ces derniers étant négligée). C'est donc le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qui impose son potentiel à la solution (figure 1b). A l'équivalence, les ions Fe^{2+} et MnO_4^- sont introduits en proportions stœchiométriques. Il n'y a donc plus que des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} en solution. La courbe intensité-potentiel correspondante est représentée figure 1c. Après l'équivalence, on continue à introduire des ions MnO_4^- dans la solution. Le potentiel mixte est alors fixé par cette espèce (figure 1d).

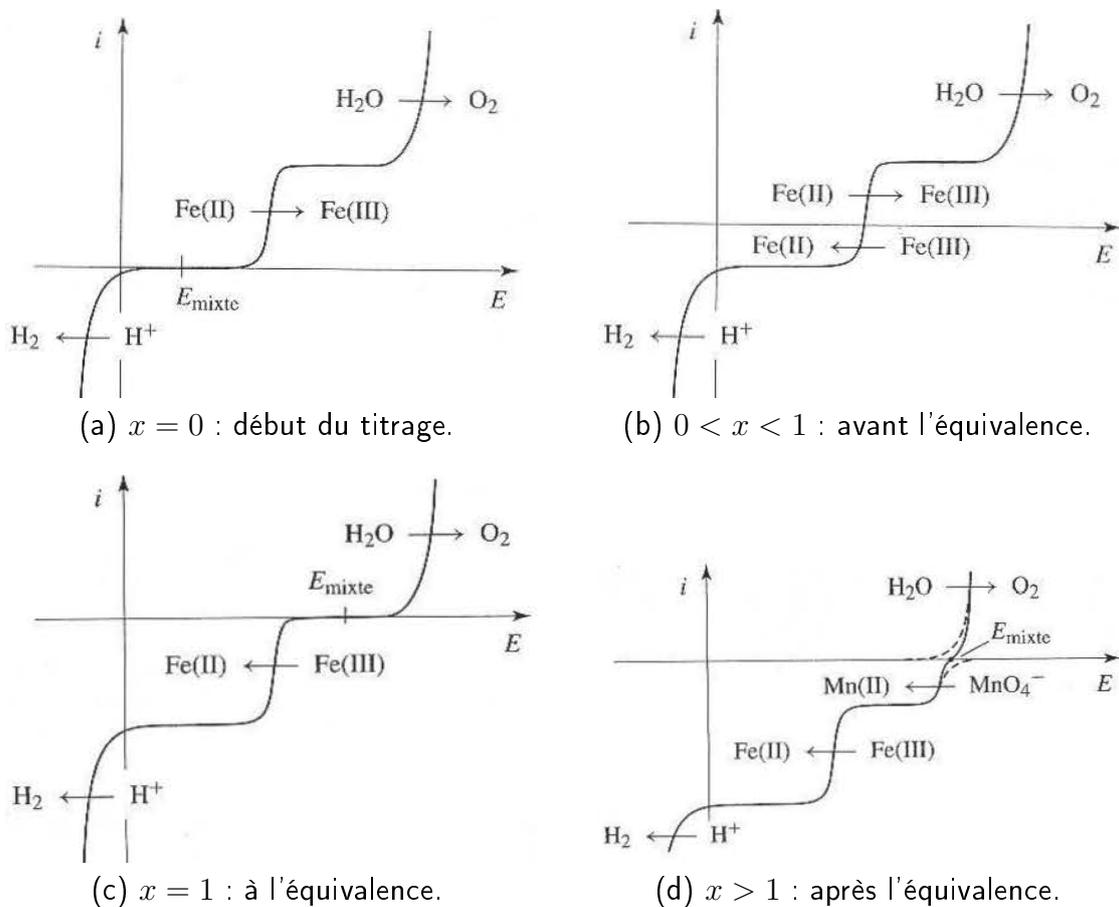


Figure 1 – Allure des courbes intensité-potentiel au cours du titrage (**Source** : Fosset (pp. 300-301)).

II - Potentiométrie

Comme son nom l'indique, la **potentiométrie** consiste à mesurer le potentiel de la solution au cours du titrage.

A/ Titrage potentiométrique à intensité nulle

Montage Pour réaliser un titrage potentiométrique à intensité nulle, on utilise un montage à deux électrodes :

- une électrode indicatrice - ou de travail - ;
- une électrode de référence.

On mesure à l'aide d'un potentiomètre (voltmètre) la différence de potentiel entre les deux électrodes. Aucun courant ne circule dans le montage.

Tracé de la courbe de titrage Pour déterminer l'allure de la courbe de titrage, on utilise les courbes intensité-potential précédemment représentées (figure 1). On se place à courant nul et on note la valeur de potentiel de la solution.

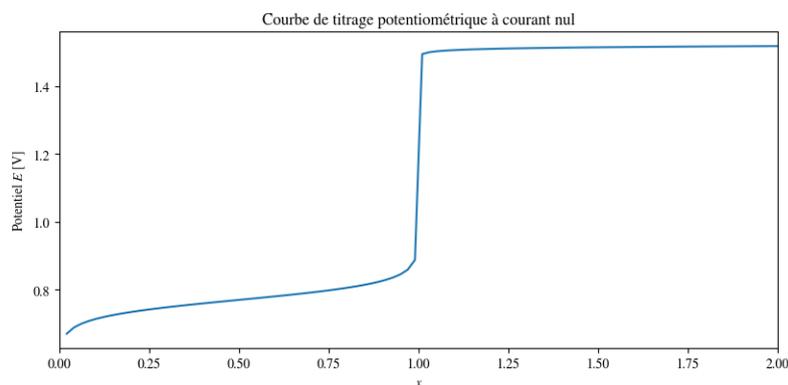
- au début du titrage, le potentiel est mal défini. Il varie entre les potentiels thermodynamiques des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et H^+/H_2 ;
- avant l'équivalence, le potentiel est défini par le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Il est globalement constant et suit la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (1)$$

- à l'équivalence, le potentiel est mal défini. Il varie entre les potentiels thermodynamiques des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- après l'équivalence, le potentiel est défini par le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Il est globalement constant et suit la loi de Nernst :

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (5(x-1)) \quad (2)$$

On obtient donc une courbe de titrage sigmoïde, dont l'équivalence correspond au saut de potentiel :



I Script Python – Tracé de la courbe de titrage potentiométrique à courant nul.

Cependant, si l'un des couples mis en jeu est lent ou que le potentiel de la solution est un potentiel mixte (comme dans l'exemple étudié), la détermination du volume à l'équivalence sera difficile car le potentiel sera mal défini sur la courbe avant/après l'équivalence. On peut donc considérer une autre méthode potentiométrique.

B/ Titrage potentiométrique à intensité imposée

Montage Pour réaliser un titrage potentiométrique à intensité imposée non nulle, on utilise un montage à deux électrodes indicatrices.

On mesure à l'aide d'un potentiomètre (voltmètre) la différence de potentiel entre les deux électrodes. Il circule entre les électrodes un faible courant (de 5 à 10 μA). Ce courant doit être assez faible pour ne pas provoquer une électrolyse trop importante de la solution, et donc fausser les résultats du titrage.

Tracé de la courbe de titrage On se place à un très faible courant i sur les courbes intensité-potentiel, et on regarde la valeur de la différence de potentiel entre l'anode ($i_a = i$) et la cathode ($i_c = -i$).

Au début du titrage, le potentiel est assez élevé (de l'ordre de la différence de potentiel entre celui du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et celui du couple H^+/H_2). Puis, il est faible voire nul jusqu'à l'équivalence. A l'équivalence, le potentiel est de nouveau assez élevé. Enfin, le potentiel reste faible après l'équivalence. On obtient la courbe de titrage suivante :

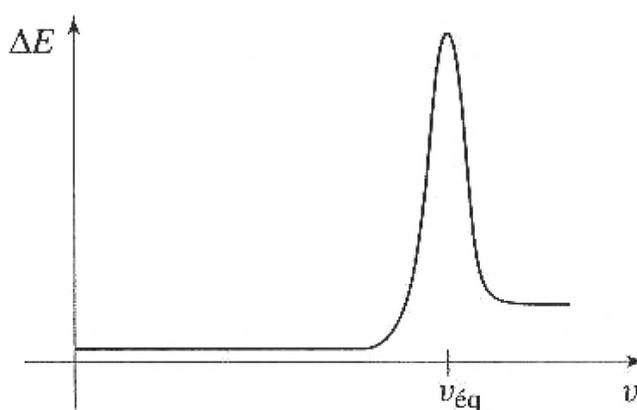


Figure 2 – Courbe de titrage potentiométrique à courant imposé (Source : Fosset (p. 302)).

Cette méthode offre une détermination plus précise du volume à l'équivalence puisqu'il faut simplement déterminer le maximum d'une courbe. Cette technique est d'autant plus intéressante si l'un des couples est lent ou si le potentiel est un potentiel mixte car la différence de potentiel sera bien définie, non nulle, mais tout de même inférieure à la valeur à l'équivalence.

Remarque – Si les deux couples sont rapides et les potentiels bien définis, en dehors de l'équivalence, la différence de potentiel mesurée peut être considérée comme nulle.

III - Ampérométrie

L'**ampérométrie** consiste à mesurer le courant traversant la solution au cours du temps.

A/ Titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée

Montage Pour réaliser un titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée, on utilise un montage à deux électrodes indicatrices (cela suffit pour imposer une différence de potentiel. Il n'y a pas besoin d'électrode de référence dans ce cas).

On mesure à l'aide d'un ampèremètre le courant traversant les électrodes. La différence de potentiel imposée est très faible (entre 20 et 150 mV).

Tracé de la courbe de titrage On reprend les courbes intensité-potentiel et l'on cherche le courant d'échange correspondant à la différence de potentiel imposée (figure 3).

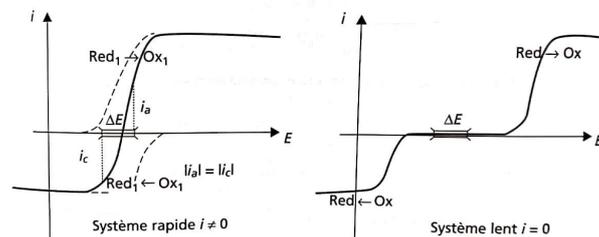


Figure 3 – Détermination de l'intensité du courant d'échange en fonction de la différence de potentiel imposée et l'allure de la courbe intensité-potentiel (**Source** : Miomandre (p. 153)).

On en déduit l'allure de la courbe de titrage en fonction des couples mis en jeu :

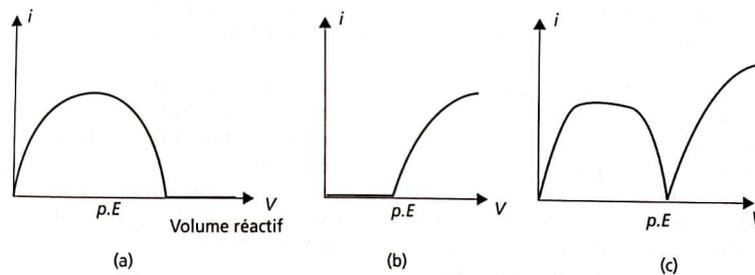


Figure 4 – Courbe de titrage ampérométrique à différence de potentiel imposée pour (a) un couple rapide puis un couple lent, (b) un couple lent puis un couple rapide et (c) deux couples rapides (**Source** : Miomandre (p. 155)).

Cette méthode ne peut être utilisée que si au moins l'un des couples est rapide.

B/ Titrage ampérométrique à potentiel imposé

Montage Pour réaliser un titrage ampérométrique à potentiel imposé, on utilise un montage à trois électrodes :

- une électrode de travail ;
- une électrode de référence ;
- une contre-électrode.

Pour imposer un potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence, il faut s'assurer que cette dernière n'est pas traversée par un courant, sinon son potentiel ne serait plus constant. Pour cela, on utilise une contre-électrode permettant d'assurer la circulation du courant, que l'on souhaite mesurer. On utilise un **potentiostat** pour imposer le potentiel et mesurer le courant.

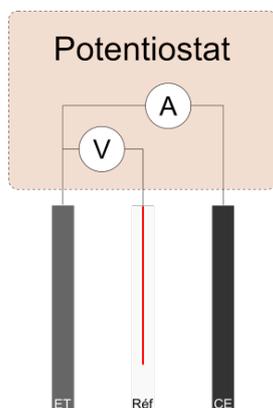


Figure 5 – Schéma d'un montage à trois électrodes.

ET : électrode de travail ; Réf : électrode de référence ; CE : contre-électrode.

Tracé de la courbe de titrage La courbe de titrage correspond au tracé du courant au potentiel imposé en fonction du paramètre de titrage. On se place généralement entre les potentiels standard des deux couples étudiés. On mesure ainsi des courants limites de diffusion tout au long du titrage, dont on sait qu'ils sont proportionnels à la concentration de l'espèce en solution et donc linéairement liés au paramètre de titrage. En outre, l'équivalence se repère par l'intersection de la courbe de courant avec l'axe des abscisses.

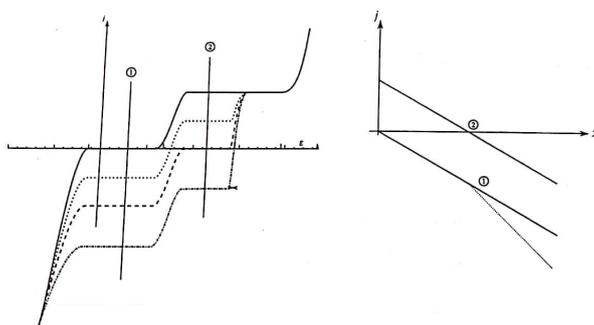


Figure 6 – Allure de la courbe de titrage ampérométrique à potentiel imposé pour deux valeurs de potentiel (**Source** : Vincent Wieczny).

Remarque : la portion en pointillé sur la courbe de titrage n° 1 correspond au cas où l'espèce titrante et l'espèce titrée n'auraient pas le même coefficient de diffusion.

Cette méthode est intéressante car elle permet de titrer n'importe quel type de couple, mais également des espèces non électroactives, à condition que le produit de la réaction soit électroactif. L'équivalence correspond alors à une rupture de pente de la courbe de

titrage et est très facilement repérable.

Conclusion

Dans ce cours, on a présenté différentes méthodes de titrage électrochimiques. La méthode potentiométrique à courant nul est la méthode la plus rencontrée en salle de travaux pratiques, mais ce n'est pas toujours la plus adaptée si le potentiel est mal défini.