

CHAPITRE 2

Méthodes électrochimiques

1. Méthodes électrochimiques

1.1. pH métrie

1.1.1. Définition

Les méthodes analytiques basées sur les mesures de potentiel sont appelées méthodes **potentiométriques**. Tout dosage potentiométrique comprenant la mesure du pH repose sur une mesure de différence de potentiel dans des conditions de courant nul, entre deux électrodes qui plongent dans une solution de l'échantillon.

Chaque électrode constitue une demi-pile. On distingue:

- L'électrode de référence extérieure, qui forme une demi-cellule électrochimique de référence, dont le potentiel est connu et constant par rapport à celui de la solution échantillon.
- L'électrode Indicatrice qui comporte une électrode de référence interne baignant dans une solution de l'analyte faisant l'objet du dosage et servant de référence. Cette électrode est séparée de la solution échantillon par une paroi appelée membrane, perméable si possible.

La chaîne de mesure ainsi réalisée est donc la suivante :

Electrode de référence – Jonction électrolyte – Solution d'analyte – Electrode indicatrice

L'électrode de référence est toujours raccordée à la borne négative. Au contact de la solution d'analyte, l'électrode indicatrice développe par rapport à l'électrode de référence, un potentiel qui dépend de l'activité de l'analyte. La jonction électrolyte interdit que les constituants de la solution d'analyte ne se mélangent avec ceux de l'électrode de référence.

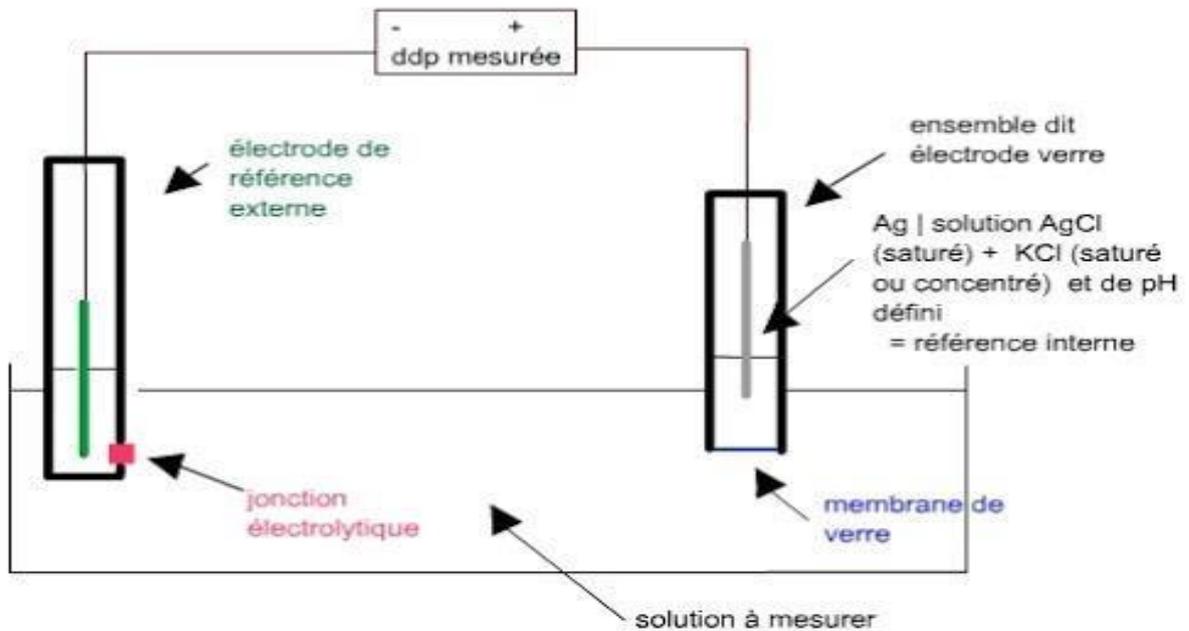


Figure 6. Structure schématique d'une chaîne de mesure électrométrique du pH à l'aide d'un ensemble pH_m à l'électrode de verre.

2.1.2. Electrodes

a. Electrodes de référence

L'électrode de référence idéale possède un potentiel constant, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de la solution d'analyte.

- **Electrode au Calomel saturée :** l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec solution de KCl.
- **Electrode de référence argent-chlorure d'argent Ag/AgCl :** un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent baignant dans une solution de chlorure de potassium.

b. Electrodes indicatrices

b.1. Electrodes métalliques : classées en électrodes de première espèce (en équilibre direct avec son cation présent en solution), électrodes de deuxième classe (répondent à leurs propres cations ainsi des anions), électrodes métalliques inertes indicatrices de systèmes rédox (un conducteur inerte tel que le platine, l'or, le carbone...).

b.2. Electrodes à membrane

Electrode de verre indicatrice de pH : constitué d'une membrane de verre mince répondant aux ions H^+ . Le verre le plus utilisé est le verre Corning 015, constitué d'environ 22% de Na_2O , 6% de CaO et 72% de SiO_2 .

Electrode de verre indicatrice de cations autres que H^+ : tels que Na^+ , K^+ , NH_4^+

Electrode à membrane liquide : le potentiel se développe à travers l'interface entre la solution de l'analyte et un échangeur d'ions liquide.

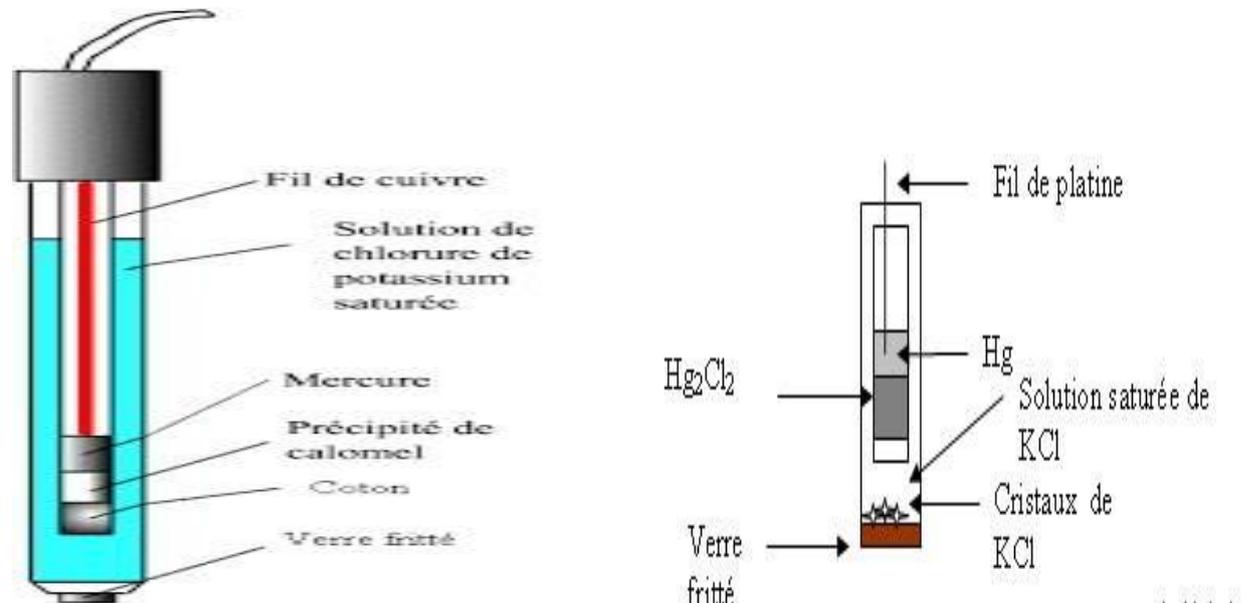


Figure 7. Electrodes utilisées dans la mesure du pH.

Electrode à membrane cristalline : une électrode solide. L'électrode de l'ion fluorure est le plus connu.

Electrode à Membranes polymériques : constituée par un film de polychlorure de vinyle (PVC) dans lequel est (ou sont) dispersé (s) un ou plusieurs transporteurs d'ions.

2.1.3. Analyse potentiométrique (pH mètre)

a. Appareillage

Les pH-mètres sont des voltmètres digitaux dont l'échelle de lecture a été adaptée aux mesures électrochimiques.

Avant de s'en servir, il faut contrôler la bonne marche du pH-mètre en mesurant deux solutions de pH connu (solutions étalons). Notez que l'électrode comporte une membrane de verre mince qui est très fragile. Faire attention à ce qu'elle ne touche pas

la paroi du bécher. Elle ne doit pas rester à l'air mais être plongée dans une solution saturée en KCl.

Le pH-mètre est étalonné avec des solutions standards de pH = 4 et pH = 7.

b. Analyse

b.1. Analyse directe

Cette technique ne nécessite que la comparaison de la tension d'une cellule comprenant l'électrode indicatrice plongeant dans la solution inconnue, avec celui pris lorsque l'électrode est au contact d'une solution étalon d'analyte de concentration connue.

b.2. Titrage

Tout titrage potentiométrique implique la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume de titrant ajouté. Ces titrages fournissent des données plus fiables que celles qui sont obtenues en utilisant des indicateurs chimiques. Ils sont utiles si la solution est colorée ou trouble.

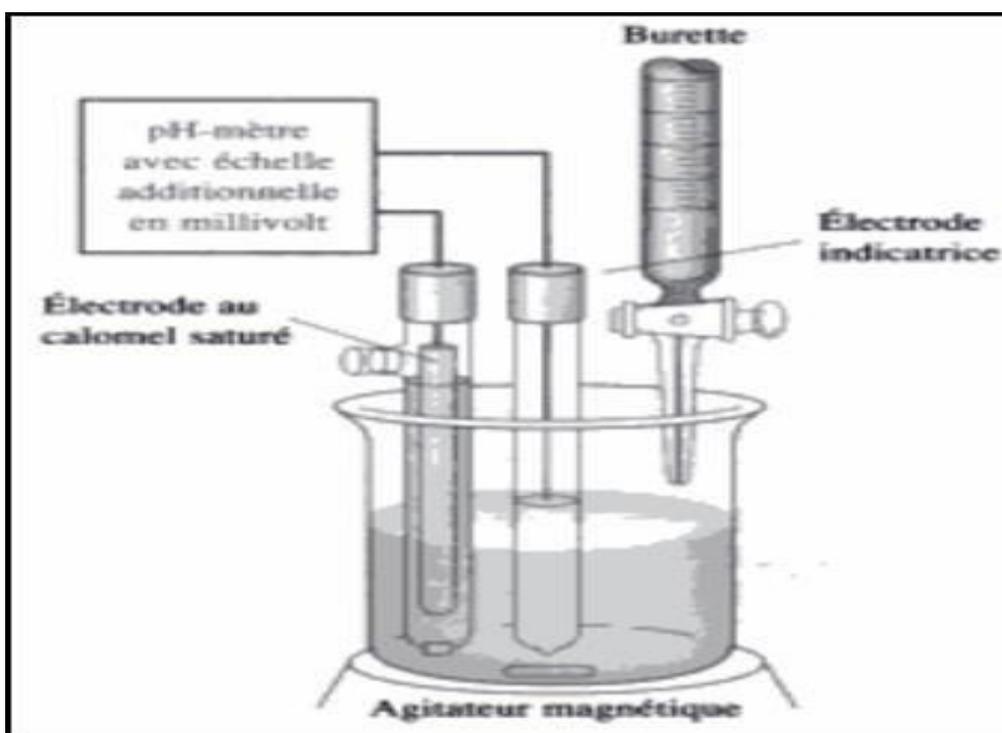


Figure 8. Méthode de titrage

Ils existent plusieurs méthodes pour déterminer le point de fin de titrage. La plus immédiate consiste simplement à tracer le graphique du potentiel en fonction du volume de réactif. Le point d'inflexion de la courbe est estimé visuellement et pris comme point de fin de titrage.

2.2. Conductimétrie

2.2.1. Définition

La conductimétrie est une technique d'analyse quantitative, permettant d'accéder aux concentrations des ions en solution. Cette technique est basée sur la connaissance de la conductivité σ de la solution, grandeur directement liée à la conductance G , mesurée avec un appareil appelé **conductimètre**.

2.2.2. Principe

a. Passage du courant au sein d'une solution

Lorsqu'un champ électrique E est appliqué entre deux électrodes plongées dans une solution ionique, les ions migrent respectivement vers l'électrode de signe opposé, en entraînant leurs molécules d'eau d'hydratation. Les cations migrent dans le sens du champ, les anions dans le sens inverse. On rappelle qu'un courant électrique ne peut circuler dans une solution que si elle contient des ions. On appelle ces solutions des solutions **électrolytiques** ou **électrolyte**. **b. Conductivité d'une solution**

En solution électrolytique, la conductivité électrique est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charge se déplacent sous l'effet d'une différence de potentiel. La conductivité σ d'une solution s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

en siemens par mètre (S/m ou $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$). le siemens S étant le nom de l'unité Ω^{-1} .

où c_i est la concentration de l'ion i (exprimée en mol/L) et λ_i est sa conductivité molaire ionique (exprimée en $S \cdot m^2/mol$).

c. Conductivité molaire ionique

La conductivité molaire ionique λ_i rend compte de la capacité qu'a l'ion i en particulier à se déplacer lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. Elle dépend de la température et du solvant mais varie aussi avec la concentration de l'espèce i .

$$\lambda_i = z_i \mu_i F$$

z_i le nombre de charge (grandeur arithmétique sans signe), et μ_i la mobilité (en $m^2/S \cdot V$) ; F est la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol} \approx 96500 \text{ C/mol}$).

À grande dilution, les ions sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas exercer d'interactions mutuelles. La conductivité molaire possède alors, pour un ion donné, sa valeur maximale, appelée **conductivité molaire à dilution infinie**, et symbolisée par λ^0 . Quand la solution n'est plus une solution infiniment diluée, mais une solution réelle, la conductivité molaire des ions diminue.

d. Résistance et conductance

On considère la colonne de liquide entre les deux plaques de la cellule. Il est possible de mesurer la résistance électrique de cette portion de liquide. On mesure l'intensité du courant passant entre les deux plaques et la tension entre les deux plaques et on accède à : $\mathbf{R} = U/I$ mesurée en Ohm (Ω)

I : intensité du courant en Ampère (A).

U : Tension entre les plaques en volt (V).

La conductance est donnée par l'inverse de cette résistance :

$$\mathbf{G} = 1/R = I/U$$

La conductivité est reliée à la conductance par les paramètres géométriques définissant le volume de solution contenue entre les plaques :

$$\mathbf{\sigma} = \mathbf{G} \times L/S$$

S : surface des plaques en m^2 l : distance entre les plaques en m

On relie donc $\mathbf{\sigma}$ à G par une constante \mathbf{K} appelée **constante de cellule** (exprimée en m^{-1}) et dont il convient de déterminer expérimentalement la valeur : $\mathbf{\sigma} = \mathbf{K} \mathbf{G}$

2.2.3. Dosage conductimétrique

a. Conductimètre

Un conductimètre est un **ohmmètre** modifié qui détermine la résistance \mathbf{R} du volume de solution contenue entre les deux plaques. Pour cela, il impose une différence de potentiel entre les plaques. Cette tension imposée est alternative (d'une fréquence de quelques centaines de Hz) pour éviter la polarisation des plaques. Elle doit, par ailleurs, être faible pour ne pas électrolyser les espèces contenues dans la solution.

b. Cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique est constituée de deux plaques parallèles recouvertes de noir de platine qui est du platine métallique finement divisé afin d'augmenter la surface active des plaques. Ces deux plaques ont une surface S (d'environ 1 cm^2) et sont séparées par une distance L (d'environ 1 cm).

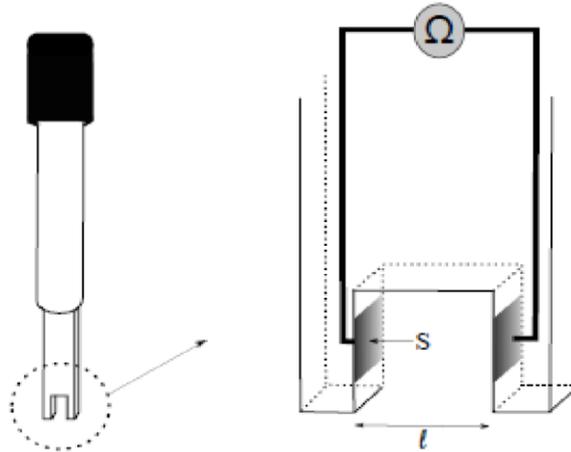


Figure 9. Schéma d'une cellule conductimétrique (à gauche) et zoom sur les plaques (à droite).

c. Etapes de la mesure

Etalonnage de la cellule de conductivité

L'opération d'étalonnage du conductimètre consiste à déterminer la valeur de la constante de cellule K qui relie σ à G . Pour cela, on mesure la conductance d'une solution de chlorure de potassium KCl de concentration connue.

La mesure directe

- ✓ Ôter délicatement le manchon de plastique protégeant la cellule conductimétrique.
- ✓ Rincer la cellule à l'eau distillée.
- ✓ À l'aide d'un morceau de papier absorbant, enlever au mieux l'eau contenue entre les deux plaques afin de ne pas polluer les autres solutions.
- ✓ Plonger la cellule conductimétrique dans la solution à analyser qui est laissée au repos sans agitation pour ne pas perturber les lignes de champ électrique par des mouvements de convection forcée.

- ✓ Placer la cellule au centre du récipient pour éviter la distorsion des lignes de champ près des parois. Veiller aussi à ce qu'aucune bulle d'air ne soit piégée entre les plaques.
- ✓ Une fois la valeur affichée par le conductimètre stabilisée, la noter puis enlever la cellule de la solution, la rincer à l'eau distillée et remettre le manchon protecteur.

Titration conductimétrique

Lors d'un titrage conductimétrique, la solution est homogénéisée après chaque ajout de réactif titrant. L'agitation est cependant coupée avant chaque mesure conductimétrique. A chaque ajout, relever dans un tableau le volume V de solution titrant versée et la conductivité.

Représenter graphiquement l'évolution $\sigma = f(V)$. La représentation graphique est constituée de deux segments de droite : leur intersection détermine le point d'équivalence.

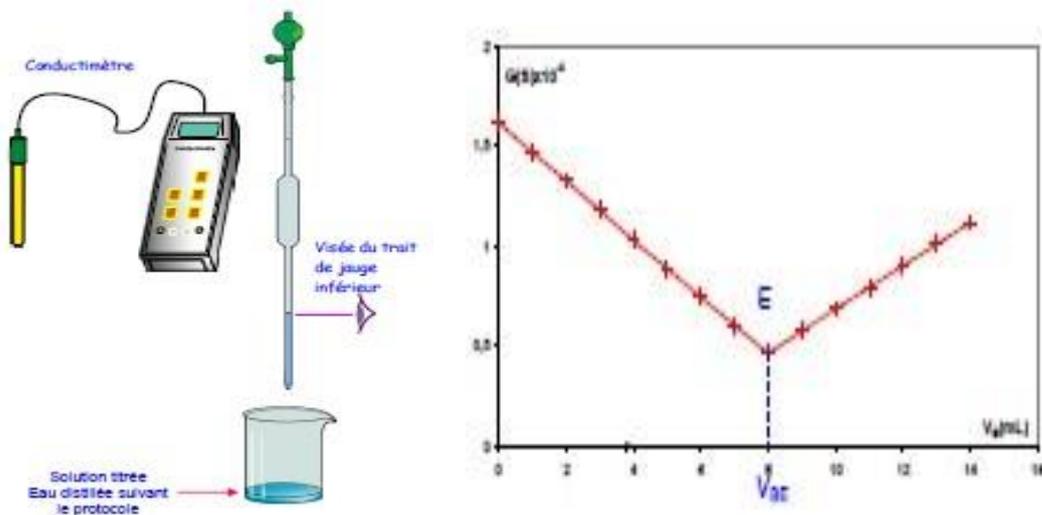


Figure 10. Titration conductométrique