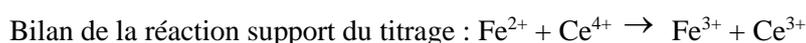


Principe

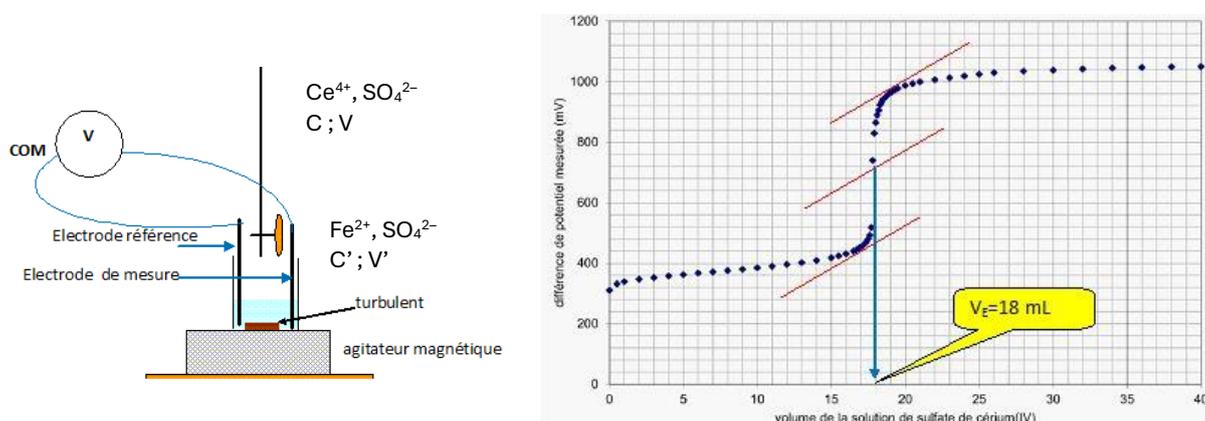
La potentiométrie est la mesure du potentiel d'un couple oxydant-réducteur. C'est une technique qui permet notamment de suivre un dosage. Il s'agit de mesurer, à l'aide d'un voltmètre, la différence de potentiel (ou ddp) entre deux électrodes :

- une **électrode indicatrice ou de mesure** dont le potentiel dépend de la concentration des espèces présentes en solution.
- une **électrode de référence** (dont le potentiel est constant) : par exemple l'**électrode au calomel saturé**, dont le schéma est donné ci-contre

Exemple : Titration des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .



La présence d'un saut sur la courbe $\Delta E = E - E_{\text{référence}} = f(V)$ est spécifique du caractère total de cette réaction.



Electrodes indicatrices (ou de mesure)

Une **électrode indicatrice (ou de mesure)** est une électrode dont le potentiel E dépend de la concentration des espèces présentes en solution.

- **Cas où dans la solution à doser se trouvent des cations métalliques issus du même métal**
Exemples :

Electrode	Concentration à déterminer	Expression du potentiel
Electrode d'argent	$[\text{Ag}^+]$	$E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$
Electrode de zinc	$[\text{Zn}^{2+}]$	$E = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right)$

- **Autre cas : électrode de platine (électrode inerte) :**
Exemple :

Electrode	Concentration à déterminer	Expression du potentiel
Electrode de platine	$[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$	$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$

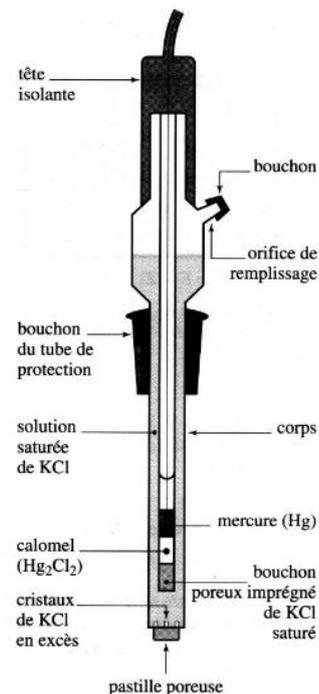
Electrode de référence

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

Exemple : **Electrode au calomel saturé (ECS)**

l'électrode au calomel saturée est constituée d'une électrode de platine (Pt) plongée dans du mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 solide, lui-même en équilibre avec une solution saturée de chlorure de potassium ($[\text{Cl}^-] = \text{cte}$). Le couple oxydant/réducteur en présence : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Hg}(\text{l})$

$$E_{\text{ref}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = \text{cte}$$



Questions possibles

Dans quel cas un titrage potentiométrique peut être adapté ?

Cette méthode est adaptée si l'espèce à titrer est un oxydant ou un réducteur, ou encore si l'on dispose d'une électrode spécifique de l'espèce à titrer (et ce même si l'espèce n'a pas de propriété oxydo-réductrice).

Rappeler brièvement le principe de fonctionnement d'un potentiomètre. Est-il nécessaire d'étalonner un potentiomètre ?

Le potentiomètre permet de mesurer une ddp entre 2 électrodes. L'une d'entre elle a un potentiel fixe : électrode de référence (en général l'électrode au calomel saturé) et l'autre est fonction de la concentration en ion métallique dans la solution : électrode indicatrice ou de mesure.

Il n'est pas nécessaire d'étalonner un potentiomètre, l'électrode de référence fixant le potentiel de référence à partir duquel est mesuré le potentiel de mesure avec l'électrode indicatrice.