

## chapitre IV

### Méthodes d'analyse électrochimiques

#### IV.1. Potentiométrie

La potentiométrie est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongeant dans la solution à analyser et une électrode de référence ayant un potentiel fixe et connu (ce qui constitue une demi-pile électrochimique). Le potentiel de l'électrode de mesure est relié à la concentration de l'espèce en solution par la loi de Nernst.

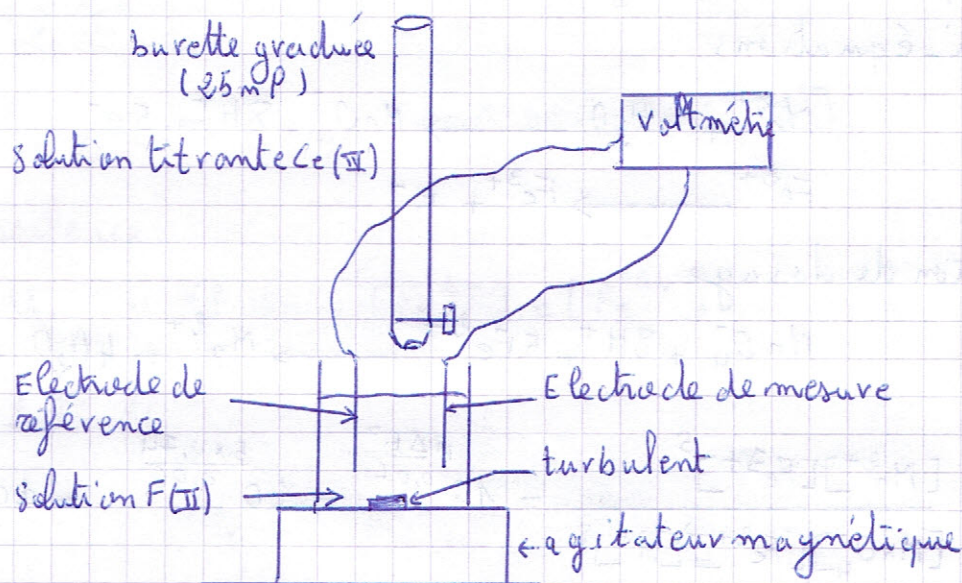


figure 1. Montage d'un dosage potentiométrique

La chaîne électrochimique de ce dosage est la suivante :

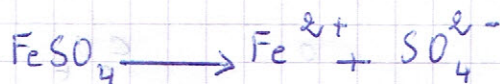
Électrode de référence / Jonction / Analyte / Électrode Indicatrice

Le potentiel (ou tension de cellule) mesuré sera donné par l'équation :

$$U = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

Exemple : Dosage potentiométrique  $Fe^{2+}$  par  $MnO_4^-$

On cherche à mesurer la concentration  $C_0$  d'une solution aqueuse contenant du  $Fe(II)$  :



Pour cela, on réalise un dosage avec permanganate de potassium :



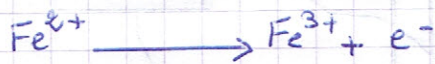
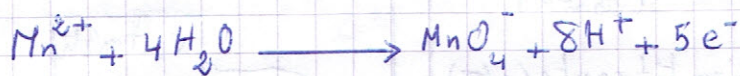
de concentration connue  $C = 2,10^{-2}$  mole/l. Le pH sera maintenu constamment proche de 0, pour éviter que n'interviennent d'autres types de réactions. On a besoin de deux électrodes pour suivre le potentiel de la solution :

- Electrode indicatrice de platine (Pt) pour lire le potentiel de la solution.

- Electrode de référence (2<sup>ème</sup> espèce) : potentiel fixe (ECS).

a. Equation du dosage :

Demi-équations



Equation de dosage



$$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8} = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,06}} = 10^{\frac{5 \times 0,74}{0,06}} = 10^{62}$$

$$E_{mesure} = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right) - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

b. Tableau d'avancement et évolutions



$\bar{a} t = 0$	0	$C_0 V_0$	0	0
$\bar{a} t \neq 0$	0	$C_0 V_0 - 5C_1 V$	$C_1 V$	$5C_1 V$
$\bar{a} f \rightleftharpoons$	$\varepsilon$	$5\varepsilon$	$C_1 V_E$	$5C_1 V_E$
$\bar{a} t$ apres Eq	$C_1 V - C_1 V_E$	0	$C_1 V_E$	$5C_1 V_E$

Équivalence: quantité de permanganate ajouté = quantité initiale de fer.

$$n_{\text{MnO}_4^- \text{ ajout}} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe}^{2+} \text{ int}} \Leftrightarrow C_1 V_E = \frac{1}{5} C_0 V_0$$

$$\Leftrightarrow C_0 = \frac{5 C_1 V_E}{V_0}$$

### 1) Avant l'équivalence

$\text{MnO}_4^-$  versée, le couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  s'établit: côté lecture:

$$E_{\text{lu}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{réf}}$$

avec  $E_{\text{réf}} = 0,244 \text{ V}$  pour l'électrode au calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

Le potentiel d'électrode:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

### 2) Au demi équivalence

$$V_{\frac{1}{2} \text{ eq}} = \frac{V_E}{2} \text{ on a } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

Le potentiel d'électrode

$$E_{\frac{1}{2} \text{ eq}} = E_{\text{pl}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$$

ou  $E_{\text{lu}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{réf}}$  d'où la valeur de  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$

### 3) Au double équivalence

$$V_{2 \text{ eq}} = 2 V_{\text{eq}}, [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$$

$$E_{\text{lu}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - E_{\text{réf}}$$

$$E_{\text{lu}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log ([\text{H}_3\text{O}^+]^8) - E_{\text{réf}}$$

d'où la valeur de  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$

$$E_{2 \text{ eq}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,1 \text{ pH} - E_{\text{réf}}$$

#### 4) A l'équivalence

$n\text{Fe}^{2+} = 5n\text{MnO}_4^-$ , les deux couples cohabitent dans la même solution.

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + (0,059/5) \log ([\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}])$$

$$E_{\text{eq}} = (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}) / 6$$

$$E_{\text{eq}} = (n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}) / (n_1 + n_2)$$

#### 5) Après l'équivalence

c'est le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  qui contrôle le potentiel.

$$E_{\text{ln}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0,059/5 \log ([\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]) - E_{\text{ref}}$$

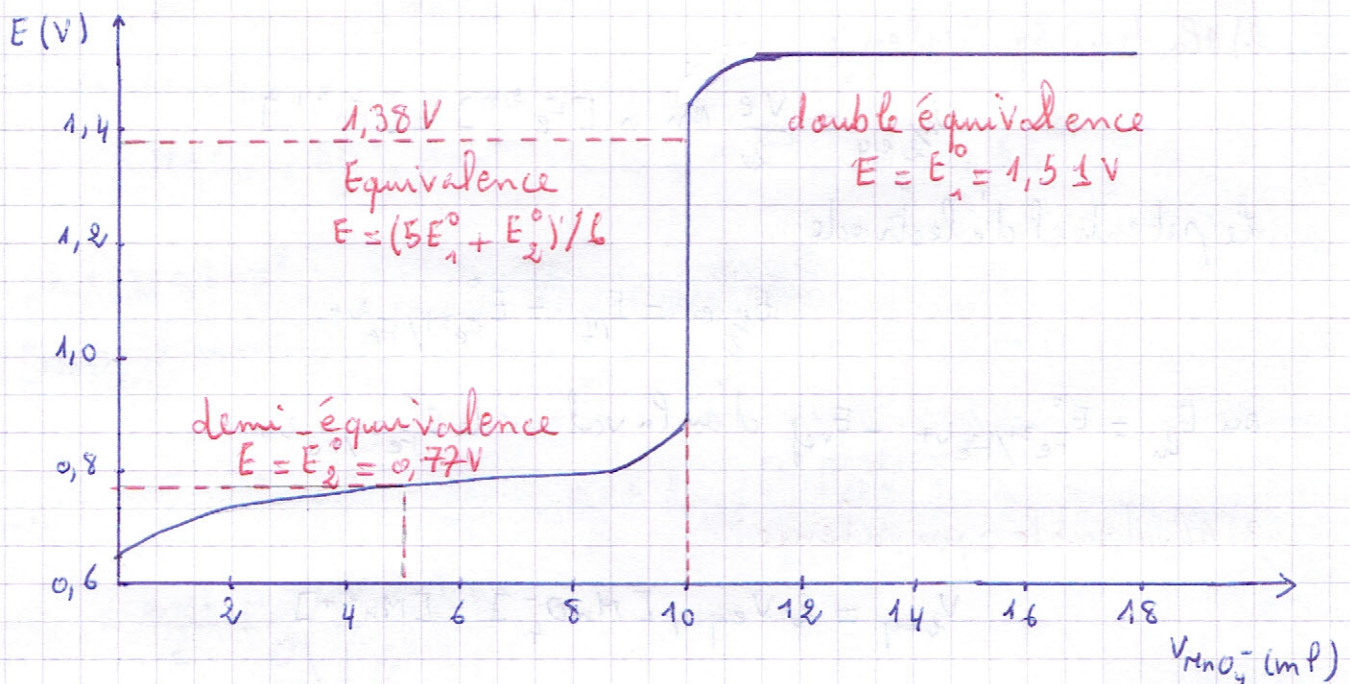


figure 2. Dosage potentiométrique du fer(II) par le permanganate de potassium.