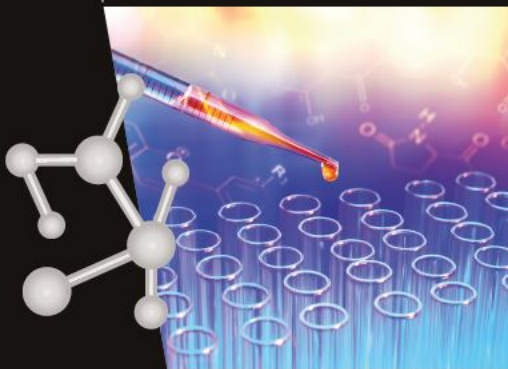


SKOOG | WEST | HOLLER | CROUCH

Chimie analytique

Traduction de Claudine Buess-Herman,
Aurore De Rache, Thomas Doneux

4^e édition



+ EN LIGNE

OFFERT

Compléments en ligne

deboeck
SUPÉRIEUR B

19F La potentiométrie directe

Les mesures potentiométriques directes constituent une méthode rapide et commode qui permet de déterminer l'activité de nombreux cations et anions. Cette technique ne nécessite que la comparaison de la tension d'une cellule comprenant l'électrode indicatrice plongeant dans la solution inconnue, avec celle de l'électrode au contact d'une (ou des) solution(s) étalon(s) d'analyte de concentration connue. Si la réponse de l'électrode est spécifique, aucune étape de séparation préliminaire n'est requise. Les mesures potentiométriques directes peuvent également être aisément adaptées aux situations qui nécessitent l'enregistrement continu et automatique de données analytiques.

19F-1 Équations de base

La convention de signe utilisée en potentiométrie est cohérente avec la convention décrite dans le chapitre 16 pour les potentiels standard d'électrode. Cette convention implique, en pratique, que l'électrode indicatrice soit *toujours* connectée à la *borne positive* du voltmètre et l'électrode de référence à sa *borne négative*. Dans le cas des mesures potentiométriques directes, la tension développée par la cellule s'exprime en termes des potentiels produits par l'électrode indicatrice, l'électrode de référence et la jonction, comme on l'a vu dans le paragraphe 19A :

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} + E_j \quad (19-18)$$

Dans le paragraphe 19D, on décrit la réponse de divers types d'électrodes indicatrices à l'activité de l'analyte. Pour le cation X^{n+} à 25 °C, la réponse de l'électrode est de type *Nernstien*

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0,0592}{n} \text{pX} = L + \frac{0,0592}{n} \log a_X \quad (19-19)$$

où L est une constante et a_X l'activité du cation. Pour les électrodes indicatrices métalliques, L est habituellement le potentiel rédox standard. Pour les électrodes à membrane, L est la somme de plusieurs constantes, dont le potentiel d'asymétrie qui dépend du temps et dont la valeur est incertaine.

En combinant les équations 19-18 et 19-19, on obtient

$$\text{pX} = -\log a_X = -\left[\frac{E_{\text{cellule}} - (E_j - E_{\text{réf}} + L)}{0,0592/n} \right] \quad (19-20)$$

Les termes constants entre parenthèses peuvent être combinés en une nouvelle constante C .

$$\text{pX} = -\log a_X = -\frac{(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592/n} = -\frac{n(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592} \quad (19-21)$$

Pour un anion A^{n-} , le signe de l'équation 19-21 est inversé :

$$\text{pA} = \frac{(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592/n} = \frac{n(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592} \quad (19-22)$$

Toutes les méthodes potentiométriques directes sont basées sur les équations 19-21 ou 19-22. La différence de signe entre les deux équations a une conséquence subtile mais

importante sur la manière de connecter les électrodes à membrane sélective aux pH-mètres et aux ionomètres. Lorsqu'on résout les deux équations par rapport à E_{cellule} , on obtient pour les cations

$$E_{\text{cellule}} = C - \frac{0,0592}{n} \text{pX} \quad (19-23)$$

et pour les anions

$$E_{\text{cellule}} = C + \frac{0,0592}{n} \text{pA} \quad (19-24)$$

où n est la valeur absolue de la charge de l'ion. L'équation 19-23 montre que pour une électrode indicatrice de cation, l'augmentation de pX conduit à une *diminution* de E_{cellule} . Si le voltmètre à haute impédance était connecté à la cellule de la manière habituelle, avec l'électrode indicatrice reliée à la borne positive, la valeur lue diminuerait lorsque pX augmente. On pourrait dire également que lorsque la concentration (ou l'activité) du cation augmente, $\text{pX} = -\log [X]$ diminue et E_{cellule} augmente. Notez que le sens de ces modifications est exactement l'inverse de ce qui se passe lorsque les valeurs de pH changent avec l'augmentation de la concentration en ions H^+ . Pour éliminer ce petit problème, les fabricants d'instruments inversent généralement les fils de liaison, de sorte que l'électrode indicatrice de cation est connectée à la borne *négative* du voltmètre. Il s'ensuit que les valeurs lues croissent avec le pX et décroissent donc avec la concentration en cation.

Par contre, les électrodes indicatrices d'anion ne peuvent être connectées qu'à la borne *positive* du voltmètre de sorte qu'une augmentation de pA entraîne également la lecture d'une valeur plus élevée. Ce jeu d'inversion de signe est souvent déroutant, aussi est-il conseillé d'envisager soigneusement les conséquences des équations 19-23 et 19-24 pour relier la sortie de l'appareil aux variations de concentration du cation ou de l'anion analyte et des variations correspondantes de pX ou de pA.

19F-2 Méthode d'étalonnage de l'électrode

Comme on l'a vu dans le paragraphe 19D, la constante C des équations 19-21 et 19-22 regroupe plusieurs constantes dont au moins une, le potentiel de jonction, ne peut être ni mesurée directement, ni calculée à partir de la théorie sans faire d'hypothèse. Avant de pouvoir utiliser ces équations pour déterminer pX ou pA, il faut donc évaluer K expérimentalement à l'aide d'une solution étalon de l'analyte.

La constante C des équations 19-21 et 19-22 se détermine en mesurant la tension de cellule E_{cellule} pour quelques solutions étalons de pX ou de pA connus. On admet ensuite que C reste constant lorsque l'étalon est remplacé par la solution d'analyte. Cet étalonnage s'effectue de préférence juste avant de déterminer le pX ou le pA inconnu. Avec des électrodes à membrane, il peut être nécessaire de procéder à un réétalonnage si les mesures s'étendent sur plusieurs heures, en raison de la lente dérive du potentiel d'asymétrie.

La méthode d'étalonnage de l'électrode est simple, rapide et peut être appliquée au contrôle continu de pX ou de pA. Toutefois, l'exactitude reste limitée par l'incertitude sur le potentiel de jonction.

Erreur inhérente à la procédure d'étalonnage de l'électrode

Un inconvénient important de la méthode d'étalonnage est l'erreur liée à l'hypothèse que le terme C des équations 19-21 et 19-22 reste constant après l'étalonnage. Cette hypothèse n'est que rarement, sinon jamais, totalement vérifiée parce que la composition en électrolyte de la solution inconnue diffère nécessairement de celle de la solution utilisée pour l'étalonnage. Le terme de potentiel de jonction contenu dans C varie

La méthode d'étalonnage de l'électrode est aussi appelée la méthode des étalons externes et est décrite en détail dans le paragraphe 6D-2.

donc légèrement, même lorsqu'on utilise une jonction électrolytique. Cet écart ne dépasse usuellement pas quelques mV. Toutefois, en raison de la nature logarithmique de la relation potentiel-activité, une telle incertitude a un effet amplifié sur l'exactitude de l'analyse.

L'importance de l'erreur commise sur la valeur de la concentration en analyte peut être estimée en différenciant l'équation 19-21 à tension de cellule constante :

$$-\log_{10} e \frac{da_x}{a_x} = -0,434 \frac{da_x}{a_x} = -\frac{dC}{0,0592/n}$$

$$\frac{da_x}{a_x} = \frac{ndC}{0,0257} = 38,9 ndC$$

En remplaçant da_x et dC par leurs incréments finis correspondants et en multipliant les deux membres de l'équation par 100 %, on obtient

$$\begin{aligned} \text{erreur relative en \%} &= \frac{\Delta a_x}{a_x} \times 100 \% \\ &= 38,9n\Delta C \times 100 \% \approx 4000n\Delta C \% \end{aligned}$$

La valeur de $\Delta a_x/a_x$, l'erreur relative sur a_x , est liée à ΔC , l'incertitude absolue sur C . Si ΔC vaut $\pm 0,001$ V, on peut s'attendre à une erreur relative d'environ $\pm 4n$ % sur l'activité. *Il est important de réaliser que cette erreur est inhérente à toutes les mesures impliquant des cellules qui contiennent une jonction électrolytique et qu'elle ne peut être éliminée, même par les mesures les plus soignées de tension de cellule ou par l'utilisation des instruments de mesure les plus sensibles et les plus précis.*

Relation activité-concentration

La réponse d'une électrode est liée à l'activité de l'analyte plutôt qu'à sa concentration. Toutefois, on est généralement intéressé par la concentration, et la détermination de cette grandeur à partir d'une mesure potentiométrique nécessite les valeurs des coefficients d'activité. Ces données ne sont pas d'accès aisé parce que la force ionique de la solution est soit inconnue, soit tellement élevée que l'équation de Debye-Hückel n'est plus applicable.

La différence entre l'activité et la concentration est illustrée par la **figure 19-17** où la réponse d'une électrode à membrane indicatrice de l'ion calcium est portée en fonction

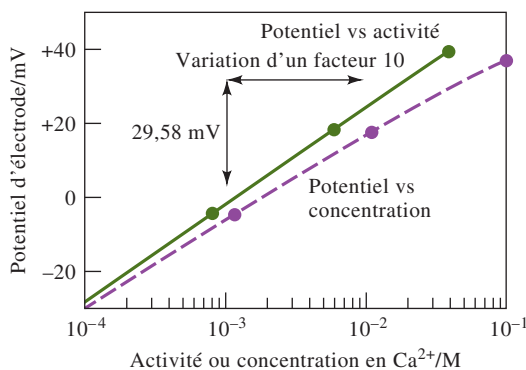


FIGURE 19-17

Réponse d'une électrode à membrane liquide aux variations de concentration et d'activité de l'ion calcium. (Document de Thermo Electron Corp., Beverly, MA.)

d'une fonction logarithmique de la concentration en chlorure de calcium. La non linéarité est due à l'augmentation de la force ionique avec la concentration en électrolyte, ce qui entraîne la diminution de l'activité de l'ion calcium. On obtient la courbe supérieure en transformant ces concentrations en activités : la droite a une pente théorique de 0,0296 (0,0592/2).

Les coefficients d'activité des ions monovalents sont moins affectés par les variations de force ionique que ceux des ions portant plusieurs charges. Dès lors, la déviation montrée sur la figure 19-17 est moins prononcée pour les électrodes indicatrices de H^+ , de Na^+ et d'autres ions monovalents.

Dans les mesures potentiométriques de pH, le pH du tampon étalon utilisé pour l'étalonnage est usuellement lié à l'activité des ions H^+ . Les résultats obtenus s'appuient donc sur une échelle d'activités. Si l'échantillon inconnu possède une force ionique élevée, sa concentration en ions H^+ diffèrera de manière appréciable de l'activité mesurée.

Une manière évidente de convertir les mesures potentiométriques d'activité en concentration consiste à utiliser une courbe d'étalonnage empirique, telle que la courbe inférieure de la figure 19-17. Pour que cette méthode soit valable, il faut que la composition ionique des étalons soit très proche de celle de la solution d'analyte. Il est souvent difficile d'ajuster les forces ioniques des étalons et celles des échantillons, surtout si ceux-ci présentent une composition chimique complexe.

Lorsque les concentrations en électrolyte ne sont pas trop élevées, il est souvent utile d'ajouter le même excès connu d'électrolyte inerte aux échantillons et aux étalons. Dans ces conditions, l'effet différentiel lié à l'électrolyte de l'échantillon devient négligeable et la courbe d'étalonnage empirique fournit des résultats en termes de concentration. Par exemple, cette technique a été utilisée dans le dosage potentiométrique du fluorure dans l'eau potable. Les échantillons et les étalons sont dilués avec une solution qui contient du chlorure de sodium, un tampon acétate et un tampon citrate ; cette solution est suffisamment concentrée pour que les échantillons et les étalons aient des forces ioniques quasi identiques. Cette méthode permet de mesurer rapidement des concentrations en fluorure de l'ordre du ppm, avec une erreur relative de l'ordre de 5 %.

Beaucoup de réactions chimiques importantes en physiologie dépendent de l'activité des ions métalliques plutôt que de leur concentration.

Pour les mesures à l'aide d'électrodes sélectives, on utilise un **tampon d'ajustement à la force ionique totale** pour contrôler la force ionique et le pH des échantillons et des étalons.

19F-3 Méthode des additions connues

La méthode des additions connues (voir paragraphe 6D-3) implique la mesure du potentiel de l'électrode avant et après l'addition d'un volume connu d'étalon à un volume déterminé de la solution d'analyte. On peut aussi effectuer des additions multiples. Souvent, on ajoute un excès d'électrolyte à la solution d'analyte avant la mesure afin d'éviter toute variation importante de la force ionique qui pourrait résulter de l'addition de l'étalon. Il faut aussi admettre que le potentiel de jonction reste identique lors des mesures.

EXEMPLE 19-1

Une cellule constituée d'une électrode au calomel saturée et d'une électrode indicatrice de l'ion plomb développe une tension de $-0,4706$ V lorsqu'elle est plongée dans 50,00 mL d'un échantillon. L'addition de 5,00 mL d'une solution étalon de Pb^{2+} 0,02000 M amène cette tension à $-0,4490$ V. Calculez la concentration molaire en Pb^{2+} dans l'échantillon.

(suite)

Solution

On admet que l'activité de Pb^{2+} est pratiquement égale à $[\text{Pb}^{2+}]$ et on applique l'équation 19-21. Dès lors,

$$\text{pPb} = -\log [\text{Pb}^{2+}] = -\frac{E'_{\text{cellule}} - C}{0,0592/2}$$

où E'_{cellule} est la tension mesurée initialement ($-0,4706$ V).

Après l'addition de la solution étalon, la tension devient égale à E'_{cellule} ($-0,4490$ V) et

$$-\log \frac{50,00 \times [\text{Pb}^{2+}] + 5,00 \times 0,0200}{50,00 + 5,00} = -\frac{E'_{\text{cellule}} - C}{0,0592/2}$$

$$-\log(0,9091[\text{Pb}^{2+}] + 1,818 \times 10^{-3}) = -\frac{E'_{\text{cellule}} - C}{0,0592/2}$$

En soustrayant cette dernière équation de celle qui précède, on obtient

$$\begin{aligned} -\log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{0,9091[\text{Pb}^{2+}] + 1,818 \times 10^{-3}} &= \frac{2(E'_{\text{cellule}} - E'_{\text{cellule}})}{0,0592} \\ &= \frac{2[-0,4490 - (-0,4706)]}{0,0592} \\ &= 0,7297 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{0,9091[\text{Pb}^{2+}] + 1,818 \cdot 10^{-3}} &= 10^{-0,7297} = 0,1863 \\ [\text{Pb}^{2+}] &= 3,45 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Ces dernières années, des électrodes Ag/AgCl à double jonction ont largement supplanté les électrodes au calomel saturée comme électrodes de référence dans les mesures de pH. Une double jonction ralentit fortement la détérioration des électrodes due à la fuite lente mais inévitable de l'électrolyte.

19F-4 Mesure potentiométrique du pH à l'aide d'une électrode de verre¹⁰

L'électrode de verre est de loin la plus importante électrode indicatrice d'ions H^+ . Elle est facile à utiliser et peu sujette aux interférences qui affectent les autres électrodes de mesure du pH.

Le système d'électrode verre-calomel est un outil très polyvalent applicable à la mesure du pH dans des milieux très variés. On peut l'utiliser sans qu'il y ait d'interférence dans des solutions contenant des oxydants énergiques, des réducteurs puissants, des protéines et des gaz ; on peut déterminer le pH de fluides visqueux ou même semi solides. On dispose d'électrodes pour des utilisations spécialisées. Citons de petites électrodes pour mesurer le pH dans une seule goutte (ou moins) de solution, dans une cavité dentaire ou dans la sueur sur la peau, des microélectrodes qui permettent de mesurer le pH dans une cellule vivante, des électrodes robustes que l'on place dans un liquide en écoulement pour contrôler son pH en continu, et de petites électrodes qui peuvent être avalées pour mesurer l'acidité gastrique, l'électrode au calomel étant gardée dans la bouche.

Erreurs qui affectent les mesures de pH

L'omniprésence du pH-mètre et l'utilisation universelle de l'électrode de verre ont tendance à convaincre l'utilisateur que toute mesure obtenue avec un tel appareillage ne peut

¹⁰Pour une discussion détaillée des mesures potentiométriques de pH, voir R. G. Bates, *Determination of pH*, 2^e éd., New York : Wiley, 1973.

qu'être exacte. Faites attention au fait qu'il y a des limites à l'utilisation de l'électrode, certaines ayant déjà été discutées dans les paragraphes précédents :

1. *L'erreur alcaline.* L'électrode de verre ordinaire devient sensible aux ions alcalins et donne des lectures trop faibles pour des valeurs de pH supérieures à 9.
2. *L'erreur acide.* Les valeurs fournies par l'électrode de verre ont tendance à être un peu trop élevées lorsque le pH est inférieur à environ 0,5.
3. *La déshydratation.* La déshydratation peut entraîner un comportement erratique.
4. *Les erreurs dans les solutions à faible force ionique.* On a observé des erreurs significatives (jusqu'à 1 ou 2 unités de pH) sur des mesures du pH d'échantillons à faible force ionique, tels que de l'eau de lac ou de rivière, avec un système d'électrodes verre/calomel¹¹. On a montré que ces erreurs sont principalement liées à la non-reproductibilité des potentiels de jonction, qui résulte probablement de l'obturation partielle du verre fritté ou des fibres poreuses utilisés pour empêcher que le liquide du pont ne s'écoule dans la solution. Pour remédier à ce problème, on a conçu divers systèmes de jonction à diffusion libre qui sont disponibles sur le marché.
5. *La variation du potentiel de jonction.* Une cause inévitable d'inexactitude résulte de la variation du potentiel de jonction liée aux différences de composition entre l'étalon et la solution inconnue.
6. *L'erreur sur le pH du tampon étalon.* Toutes les inexactitudes dans la préparation du tampon utilisé pour l'étalonnage et toutes les variations de sa composition pendant sa conservation entraînent une erreur dans les mesures de pH. L'action bactérienne sur les constituants d'un tampon organique est la cause courante d'une telle erreur.

Il faut prendre des précautions particulières pour mesurer le pH de solutions quasi neutres non tamponnées, telles que des échantillons d'eau de lacs et de rivières.

Définition opérationnelle du pH

Le choix du pH comme mesure de l'acidité ou de l'alcalinité des milieux aqueux, le nombre élevé d'électrodes de verre commerciales et la prolifération relativement récente de pH-mètres compacts peu coûteux font que la mesure potentiométrique du pH est probablement la plus utilisée de toutes les techniques analytiques. Il est donc extrêmement important que le pH soit défini de manière aisément reproductible dans les laboratoires du monde entier. Pour rencontrer cette exigence, il faut définir le pH en termes opérationnels, c'est-à-dire par la manière détaillée d'effectuer la mesure en suivant un protocole d'analyse très strict. C'est seulement dans de telles conditions que le pH mesuré par X sera le même que celui mesuré par Y.

La définition opérationnelle du pH approuvée par le *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, par des organisations analogues dans d'autres pays et par l'UI-CPA, est basée sur l'étalonnage direct du pH-mètre à l'aide de tampons étalons rigoureusement préparés, suivi de la détermination potentiométrique du pH des solutions inconnues.

Considérez, par exemple, le système d'électrodes verre-calomel de la figure 19-7. Lorsque ces électrodes sont plongées dans un tampon étalon, on peut leur appliquer l'équation 19-21 et on peut écrire

$$\text{pH}_E = \frac{E_E - C}{0,0592}$$

La mesure du pH est probablement la technique instrumentale la plus couramment utilisée.

Par définition, le pH est la grandeur mesurée avec une électrode de verre et un pH-mètre. Cette valeur est approximativement égale à la définition théorique du pH, soit $-\log a_{\text{H}^+}$.

¹¹Voir W. Davison et C. Woof, *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 2567, DOI: 10.1021/ac00290a031;

T. R. Harbinson et W. Davison, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 2450, DOI: 10.1021/ac00147a002.

où E_E est la tension de la cellule lorsque les électrodes sont plongées dans le tampon étalon. Pour la solution de pH inconnu, on mesure la tension E_I et on a

$$\text{pH}_I = -\frac{E_I - C}{0,0592}$$

En soustrayant la première équation de la deuxième, on trouve

$$\text{pH}_I = \text{pH}_E - \frac{(E_I - E_E)}{0,0592} \quad (19-25)$$

La définition opérationnelle de la mesure d'une grandeur indique la manière dont il faut procéder expérimentalement.

L'équation 19-25 a été adoptée mondialement en tant que *définition opérationnelle du pH*.

Des chercheurs du NIST¹² et d'ailleurs ont utilisé des cellules sans jonction liquide pour étudier des tampons étalons primaires de manière approfondie. Certaines propriétés de ces tampons sont discutées plus en détail ailleurs¹². Notez que, pour l'exactitude et la précision de la préparation, les tampons du NIST sont décrits par leur *molalité* (mol soluté/kg solvant). Pour un usage courant, on peut préparer des tampons à partir de réactifs relativement peu coûteux ; pour des travaux plus minutieux, le NIST peut fournir des tampons garantis.

L'intérêt de la définition opérationnelle du pH réside dans le fait qu'elle fournit une échelle cohérente pour la détermination de l'acidité ou de l'alcalinité. Toutefois, on ne doit pas s'attendre à ce que les valeurs de pH mesurées décrivent un état de composition de la solution qui soit entièrement en accord avec la théorie des solutions. Cette marge d'incertitude résulte de l'impossibilité de mesurer les activités d'ions isolés. Par conséquent, la définition opérationnelle du pH ne fournit pas le pH exact tel que le donne l'équation

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$$

19G Les titrages potentiométriques

Un **titrage potentiométrique** implique la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume de titrant ajouté. L'information fournie par un titrage potentiométrique n'est pas la même que celle que l'on tire d'une mesure potentiométrique directe. Par exemple, la mesure pH-métrique de deux solutions 0,100 M en acide chlorhydrique et en acide acétique conduit à des concentrations très différentes en ion H^+ parce que le second acide n'est que partiellement dissocié. Par contre, le titrage potentiométrique de volumes égaux de ces deux acides nécessite la même quantité de base étalon, parce que chacun des deux solutés possède le même nombre d'ions H^+ titrables.

Les titrages potentiométriques fournissent des données plus fiables que les données résultant de titrages à l'aide d'indicateurs chimiques ; ils sont particulièrement utiles si la solution est colorée ou trouble, et pour détecter des espèces imprévues. Les titrages potentiométriques ont été automatisés de diverses manières, et de nombreux titrateurs commerciaux sont disponibles sur le marché. Toutefois, les titrages potentiométriques manuels présentent l'inconvénient de prendre plus de temps ceux qui utilisent un indicateur.

¹²R. G. Bates, *Determination of pH*, 2^e éd., Chapitre 4. New York : Wiley, 1973.

Les titrages potentiométriques présentent des avantages par rapport à la potentiométrie directe. Comme la mesure est basée sur le volume titrant qui provoque une *variation* rapide du potentiel près du point d'équivalence, les titrages potentiométriques sont indépendants de la mesure de la valeur absolue de E_{cellule} , ce qui rend le titrage relativement indépendant des incertitudes sur le potentiel de jonction puisque le potentiel de jonction reste pratiquement constant au cours du titrage. Les résultats du titrage dépendent surtout de l'exactitude avec laquelle on connaît la concentration du titrant. L'appareillage potentiométrique signale seulement le point de fin de titrage et se comporte donc comme un indicateur chimique. Les problèmes de colmatage des électrodes ou de réponse non Nernstienne ne sont pas très importants lorsqu'on utilise les électrodes pour effectuer un titrage. De même, le potentiel de l'électrode de référence ne doit pas être connu exactement dans un titrage potentiométrique. Un autre avantage du titrage est que le résultat est une concentration en analyte bien que l'électrode mesure une activité, c'est pourquoi la force ionique n'est pas importante lors du titrage.

Les **figures 19-16** et **19-18** illustrent l'appareillage permettant d'effectuer un titrage potentiométrique manuel. Son utilisation implique la mesure et l'enregistrement de la tension de cellule (en millivolts ou en unités de pH, selon le cas) après chaque addition de réactif. Les volumes ajoutés, relativement grands au début, sont diminués progressivement à mesure que l'on se rapproche du point de fin de titrage, qui est indiqué par de plus grandes variations de la réponse par unité de volume ajouté.

19G-1 Détection du point de fin de titrage

On peut utiliser plusieurs méthodes pour déterminer un point de fin de titrage potentiométrique. La plus directe consiste à tracer un graphique du potentiel en fonction du volume de réactif. Sur la **figure 19-19a**, on porte les valeurs du **tableau 19-4**, on estime visuellement le point d'inflexion de la courbe et on le prend comme point de fin de titrage.

TABLEAU 19-4

Titration potentiométrique de 2,433 mmol de chlorure par du nitrate d'argent 0,1000 M

Volume AgNO ₃ /mL	E vs. ECS/V	$\Delta E/\Delta V$ en V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ en V ² /mL ²
5,00	0,062		
15,00	0,085	0,002	
20,00	0,107	0,004	
22,00	0,123	0,008	
23,00	0,138	0,015	
23,50	0,146	0,016	
23,80	0,161	0,050	
24,00	0,174	0,065	
24,10	0,183	0,09	
24,20	0,194	0,11	2,8
24,30	0,233	0,39	4,4
24,40	0,316	0,83	-5,9
24,50	0,340	0,24	-1,3
24,60	0,351	0,11	-0,4
24,70	0,358	0,07	
25,00	0,373	0,050	
25,50	0,385	0,024	
26,00	0,396	0,022	
28,00	0,426	0,015	

Le marché offre des *titrateurs* automatiques pour effectuer des dosages volumétriques par potentiométrie. L'opérateur introduit simplement l'échantillon dans le récipient de titrage et pousse sur un bouton pour faire démarrer le titrage. L'appareil ajoute le titrant, enregistre les données du potentiel en fonction du volume et analyse les données pour déterminer la concentration de la solution inconnue. On montre une photo d'un tel dispositif sur la première page du chapitre 12.

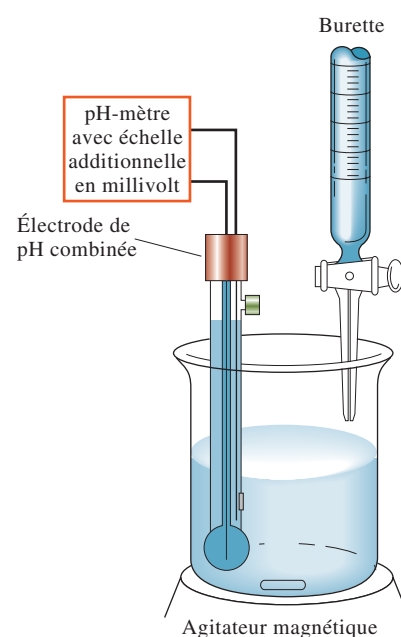
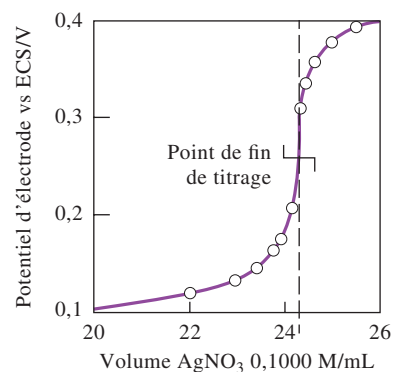
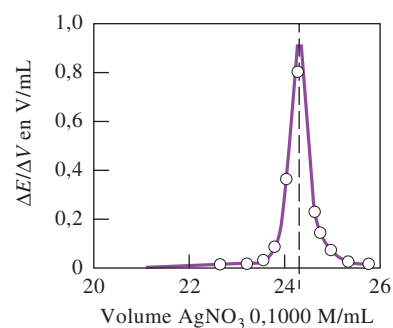


FIGURE 19-18

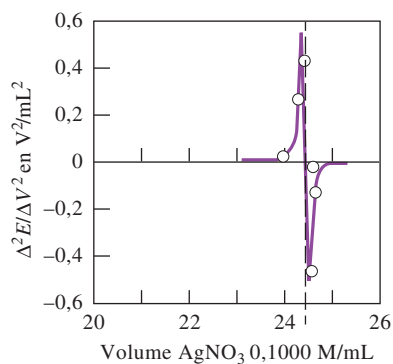
Appareil de titrage potentiométrique.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 19-19

Titration de 2,433 mmol d'ions chlorure par du nitrate d'argent 0,1000 M.

(a) Courbe de titrage. (b) Courbe de la dérivée première. (c) Courbe de la dérivée seconde.

Une deuxième manière de détecter le point de fin de titrage consiste à calculer la variation de potentiel $\Delta E/\Delta V$ par unité de volume titrant, c'est-à-dire la dérivée première de la courbe de titrage. Un graphique de cette quantité (colonne 3 du tableau 19-4) en fonction du volume ajouté donne une courbe dont le maximum correspond au point d'inflexion, comme le montre la **figure 19-19b**. On peut aussi calculer ce rapport pendant le titrage et l'enregistrer au lieu du potentiel. D'après le graphique, on voit que le maximum se situe à un volume titrant d'environ 24,30 mL. Si la courbe de titrage est symétrique, le point de pente maximale coïncide avec le point d'équivalence. Pour les courbes de titrage asymétriques que l'on observe lorsque les demi-réactions du titrant et de l'analyte comptent des nombres d'électrons différents, il se produit une petite erreur de titrage si l'on utilise le point de pente maximale.

La colonne 4 du tableau 19-4 et la **figure 19-19c** indiquent que la dérivée seconde des données change de signe au point d'inflexion. Cette variation est utilisée comme signal analytique dans certains titrateurs automatiques. Le point où la dérivée seconde passe par zéro est le point d'inflexion que l'on prend comme point de fin de titrage, et on peut localiser ce point avec beaucoup de précision.

Toutes les méthodes de détection du point de fin de titrage qui viennent d'être décrites sont basées sur l'hypothèse que la courbe de titrage est symétrique par rapport au point d'équivalence et que l'inflexion de la courbe correspond à ce point. Cette hypothèse est valable si le titrant et l'analyte réagissent dans un rapport 1:1 et si la réaction d'électrode est réversible. Dans beaucoup de réactions rédox, comme la réaction du fer(II) avec le permanganate, les substances ne réagissent pas mole à mole. Cependant, la pente au point d'inflexion est habituellement tellement raide que le fait de ne pas tenir compte de l'asymétrie n'entraîne qu'une erreur de titrage assez limitée.

19G-2 Les titrages acido-basiques

Les courbes expérimentales de titrage acido-basique sont semblables aux courbes théoriques décrites dans les chapitres 12 et 13. Toutefois, les courbes expérimentales présentent souvent des valeurs de pH un peu décalées par rapport aux courbes théoriques parce qu'elles ont été calculées sur base de concentrations et non d'activités. Ce décalage n'a que peu d'effet sur la localisation du point de fin titrage, et les titrages potentiométriques acido-basiques sont très utiles pour doser des acides polyfonctionnels et des mélanges d'acides. Il en va de même pour les bases.

Détermination des constantes de dissociation

On peut déterminer une valeur numérique approchée de la constante de dissociation d'un acide ou d'une base faible à partir des courbes de titrage potentiométrique. Cette grandeur peut être calculée à partir du pH en tout point de la courbe situé avant le point d'équivalence, mais en pratique, le pH à la demi-équivalence convient le mieux. Dans ce cas,

$$[\text{HA}] \approx [\text{A}^-]$$

Dès lors,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{p}K_a = \text{pH}$$

Il est important de noter que l'utilisation de concentrations au lieu d'activités peut conduire à des valeurs de K_a qui diffèrent des valeurs exactes d'un facteur de 2 ou plus. Une expression plus correcte de la constante de dissociation de HA est

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-} [\text{A}^-]}{\gamma_{\text{HA}} [\text{HA}]} \quad (19-26)$$

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}$$

Puisque l'électrode de verre fournit une bonne approximation de $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, la valeur mesurée de K_a diffère de la valeur thermodynamique par le rapport des deux coefficients d'activité. Le coefficient d'activité du dénominateur de l'équation 19-26 ne varie guère avec la force ionique car HA est une espèce non chargée. Par contre, le coefficient d'activité de A^- diminue lorsque la concentration en électrolyte augmente. Cela signifie que l'activité mesurée pour l'ion H^+ est numériquement plus élevée que celle déduite de la constante de dissociation thermodynamique.

EXEMPLE 19-2

Pour déterminer les constantes K_{a_1} et K_{a_2} de H_3PO_4 à partir de données de titrage, on mesure le pH après addition de 0,5 et de 1,5 mole de base par mole d'acide. On admet ensuite que les activités en ion H^+ calculées à partir de ces données sont identiques aux constantes de dissociation recherchées. Calculez l'erreur relative introduite par cette hypothèse si la force ionique vaut 0,1 lors de chaque mesure. (D'après l'appendice 3, K_1 et K_2 de H_3PO_4 valent respectivement $7,11 \cdot 10^{-3}$ et $6,32 \cdot 10^{-8}$).

Solution

En reformulant l'équation 19-26, on obtient

$$K_a(\text{expérimental}) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K \left(\frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{A}^-}} \right)$$

Le coefficient d'activité de H_3PO_4 est proche de 1 puisque cet acide ne porte pas de charge. Dans le tableau 8-2, on trouve que le coefficient d'activité de H_2PO_4^- vaut 0,77 et que celui de HPO_4^{2-} vaut 0,35. En introduisant ces valeurs dans les équations de K_1 et K_2 , on obtient

$$K_1(\text{expérimental}) = 7,11 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1,00}{0,77} \right) = 9,23 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{erreur} = \frac{9,23 \cdot 10^{-3} - 7,11 \cdot 10^{-3}}{7,11 \cdot 10^{-3}} \times 100 \% = 30 \%$$

$$K_2(\text{expérimental}) = 6,34 \cdot 10^{-8} \left(\frac{0,77}{0,35} \right) = 1,395 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{erreur} = \frac{1,395 \cdot 10^{-7} - 6,34 \cdot 10^{-8}}{6,34 \cdot 10^{-8}} \times 100 \% = 120 \%$$

Il est possible d'identifier un acide pur inconnu en effectuant un seul titrage pour déterminer sa masse équivalente (sa masse molaire si l'acide est monoprotique) et sa constante de dissociation.

19G-3 Les titrages d'oxydoréduction

Pour détecter les points de fin de titrage d'oxydoréduction, on utilise habituellement une électrode indicatrice inerte de platine. Parfois, on utilise d'autres métaux inertes tels que l'argent, le palladium, l'or et le mercure. Les courbes de titrage obtenues sont similaires à celles qui ont été calculées dans le paragraphe 17D, bien qu'elles puissent être décalées le long de l'axe des ordonnées à cause de l'effet des forces ioniques. Les points de fin de titrage sont déterminés par les méthodes décrites plus haut dans ce chapitre.

19H Détermination potentiométrique des constantes d'équilibre

Les valeurs numériques des produits de solubilité, des constantes de dissociation et des constantes de formation se déterminent aisément à partir de mesures des tensions de cellule. Un avantage important de cette méthode réside dans le fait que la mesure peut être effectuée sans affecter de manière appréciable les équilibres présents dans la solution. Par exemple, le potentiel d'une électrode d'argent dans une solution contenant des ions argent, des ions cyanure et le complexe formé par ces deux ions, dépend des activités des trois espèces. Il est possible de mesurer ce potentiel sans consommer de courant. Puisque les activités des participants ne sont pas altérées par la mesure, la position de l'équilibre



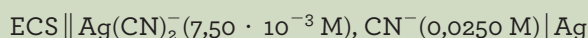
n'est pas modifiée.

EXEMPLE 19-3

Calculez la constante de formation K_f de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



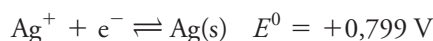
si la cellule



développe une tension de $-0,625 \text{ V}$.

Solution

En procédant comme dans les exemples précédents, on a



$$E_{\text{cellule}} = -0,625 = E_{\text{argent}} - E_{\text{ECS}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,244$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -0,625 + 0,244 = -0,381 \text{ V}$$

(suite)

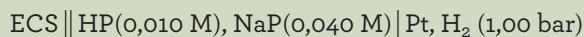
Lorsqu'on applique l'équation de Nernst à l'électrode d'argent, on trouve

$$\begin{aligned}
 -0,381 &= +0,799 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \\
 \log [\text{Ag}^+] &= \frac{-0,381 - 0,799}{0,0592} = -19,93 \\
 [\text{Ag}^+] &= 1,2 \cdot 10^{-20} \\
 K_f &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{7,50 \cdot 10^{-3}}{(1,2 \cdot 10^{-20})(2,5 \cdot 10^{-2})^2} \\
 &= 1,0 \cdot 10^{21} \approx 1 \cdot 10^{21}
 \end{aligned}$$

En théorie, on peut utiliser tout système d'électrode à laquelle participent des ions H^+ pour évaluer des constantes de dissociation d'acides et de bases.

EXEMPLE 19-4

Calculez la constante de dissociation K_{HP} de l'acide faible HP si la cellule



développe une tension de $-0,591 \text{ V}$.

Solution

D'après le schéma de cette cellule,

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_{\text{platine}} - 0,244 = -0,591 \text{ V}$$

$$E_{\text{platine}} = -0,591 + 0,244 = -0,347 \text{ V}$$

L'application de l'équation de Nernst à l'électrode à hydrogène donne

$$\begin{aligned}
 -0,347 &= 0,000 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1,00}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \\
 &= 0,000 + \frac{2 \times 0,0592}{2} \log [\text{H}_3\text{O}^+]
 \end{aligned}$$

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-0,347 - 0,000}{0,0592} = -5,86$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,38 \cdot 10^{-6}$$

En remplaçant $[\text{H}^+]$ et les concentrations de l'acide faible et de sa base conjuguée par leurs valeurs dans l'équation de la constante de dissociation, on obtient

$$K_{\text{HP}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{P}^-]}{\text{HP}} = \frac{(1,38 \cdot 10^{-6})(0,040)}{0,010} = 5,5 \cdot 10^{-6}$$



Sur le web

Cherchez en ligne des sites se rapportant aux titrateurs potentiométriques. Cette recherche devrait faire apparaître des sociétés telles que Spectralab, Analyticon, Fox Scientific, Metrohm, Mettler-Toledo et Thermo Orion. Cliquez sur le lien avec quelques-unes d'entre elles et explorez les types de titrateurs qui sont sur le marché. Sur les sites de deux fabricants différents, trouvez les bulletins ou les notes d'application pour doser deux analytes par titrage potentiométrique. Pour chacun, donnez l'analyte, les appareils et les réactifs qui sont nécessaires pour le dosage, ainsi que l'exactitude et la précision attendues pour les résultats. Décrivez la chimie détaillée derrière chaque dosage et la technique expérimentale.

Résumé du Chapitre 19

- Cellules de mesure potentiométrique
- Mesure des tensions de cellule
- Mesure de pH avec une électrode de verre
- Dosages d'ions avec des électrodes à membrane
- Etalonnage de l'électrode et erreurs affectant la mesure
- Méthode des additions connues en potentiométrie
- Détermination de constantes d'équilibre par méthodes potentiométriques

Mots-clés

Coefficient de sélectivité, p. 513

Electrode à membrane, p. 507

Electrode à membrane liquide,
p. 514

Electrode de deuxième espèce,
p. 506

Electrode de première espèce, p. 505

Electrode de verre, p. 507

Electrodes à membrane cristalline,
p. 518

Electrodes de p-ion, p. 507

Electrodes de référence, p. 502

Electrodes indicatrices à membrane,
p. 507

Electrodes métalliques inertes,
p. 507

Erreur acide, p. 514

Erreur alcaline, p. 512

Erreur de charge, p. 525

Potenels de jonction liquide, p. 505

Potentiel d'asymétrie, p. 512

Potenels de membrane, p. 510

Senseurs à gaz, p. 521

Titration potentiométrique, p. 534

Transistors indicateurs d'ions à effet
de champ (ISFET), p. 519

Formules importantes

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} + E_j$$

$$E_{\text{ind}} = E_{X^{n+}/X}^0 + \frac{0,0592}{n} \log a_{X^{n+}} = E_{X^{n+}/X}^0 - \frac{0,0592}{n} \text{pX}$$

$$E_m = L + 0,0592 \log a_1 = L - 0,0592 \text{pH}$$

$$E_m = L' + 0,0592 \log (a_1 + k_{H,B} b_1)$$

$$\text{pX} = -\log a_X = -\frac{(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592/n} = -\frac{n(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592}$$

$$\text{pA} = \frac{(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592/n} = \frac{n(E_{\text{cellule}} - C)}{0,0592}$$

$$\text{erreur relative en \%} = \frac{\Delta a_1}{a_1} \times 100 \%$$

$$= 38,9n\Delta C \times 100 \% \approx 4000n\Delta C\%$$

$$\text{pH}_I = \text{pH}_E - \frac{(E_I - E_E)}{0,0592}$$

Questions et problèmes

19-1. Décrivez ou définissez brièvement

- *(a) électrode indicatrice
- (b) électrode de référence
- *(c) électrode de première espèce
- (d) électrode de deuxième espèce

19-2. Décrivez ou définissez brièvement

- *(a) potentiel de jonction liquide
- (b) potentiel de membrane
- *(c) potentiel d'asymétrie
- (d) électrode combinée

***19-3.** Pour doser un analyte, vous devez choisir entre une mesure de potentiel d'électrode et un titrage. Expliquez quel sera votre choix si vous devez connaître

- (a) la quantité absolue d'analyte à quelques %
- (b) l'activité de l'analyte

19-4. Qu'entend-on par comportement de type Nernstien d'une électrode ?

***19-5.** Décrivez l'origine de la dépendance du pH d'une électrode à membrane de verre.

19-6. Pourquoi faut-il que le verre de la membrane d'une électrode indicatrice du pH soit très hygroscopique ?

***19-7.** Citez plusieurs causes d'incertitudes lors de la mesure du pH à l'aide d'un système d'électrodes verre-calomel.

19-8. Quel paramètre expérimental limite le nombre de chiffres significatifs dans la réponse d'une électrode à membrane ?

***19-9.** Décrivez l'erreur alcaline dans la mesure du pH. Dans quel cas cette erreur est-elle importante ? Comment les mesures de pH sont-elles affectées par l'erreur alcaline ?

19-10. En quoi un senseur à gaz diffère-t-il des autres électrodes à membrane ?

19-11. Quelle est l'origine

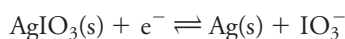
- (a) du potentiel d'asymétrie dans une électrode à membrane ?
- *(b) du potentiel de membrane dans une électrode à membrane ?
- (c) d'un potentiel de jonction dans le système d'électrode verre-calomel ?
- *(d) du potentiel d'une électrode à membrane cristalline utilisée pour doser F^- ?

***19-12.** En quoi les informations fournies par une mesure potentiométrique directe diffèrent-elles de celles que l'on obtient d'un titrage potentiométrique acido-basique ?

19-13. Donnez plusieurs avantages d'un titrage potentiométrique sur une mesure potentiométrique directe.

19-14. Qu'est-ce que « la définition opérationnelle du pH » ? À quoi sert-elle ?

***19-15.** (a) Calculez E^0 pour la réaction

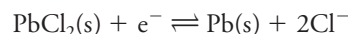


(b) Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence au calomel saturée et d'une électrode d'argent qui pourrait être utilisée pour la mesure de pIO_3 .

(c) Écrivez une équation qui lie la tension de la cellule décrite en (b) à pIO_3 .

(d) Calculez pIO_3 si la cellule décrite en (b) développe une tension de +0,306 V.

19-16. (a) Calculez E^0 pour la réaction



(b) Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence $Ag|AgCl$ et d'une électrode de plomb qui pourrait être utilisée pour la mesure de pCl .

(c) Écrivez une équation qui lie la tension de la cellule décrite en (b) à pCl .

(d) Calculez pCl si la cellule décrite en (b) développe une tension de -0,402 V.

19-17. Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence au calomel saturée et d'une électrode d'argent pour la mesure de

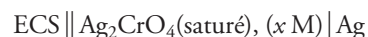
- *(a) pI
- (b) pCl
- *(c) pPO_4
- (d) pCN

19-18. Établissez une équation qui lie $pAnion$ à $E_{cellule}$ pour chacune des cellules du problème 19-17. (Pour Ag_3PO_4 , $K_s = 1,3 \cdot 10^{-20}$)

19-19. Calculez

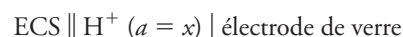
- *(a) pI si la tension de la cellule du problème 19-17(a) vaut -196 mV.
- (b) pCl si la tension de la cellule du problème 19-17(b) vaut -0,137 V.
- *(c) pPO_4 si la tension de la cellule du problème 19-17(c) vaut +0,211 V.
- (d) pCN si la tension de la cellule du problème 19-17(d) vaut -9,95 mV.

***19-20.** La cellule



est employée pour la détermination de $pCrO_4$. Calculez $pCrO_4$ si la tension de la cellule vaut +0,389 V.

***19-21.** La cellule



développe une tension de +0,2106 V lorsque la solution du compartiment de droite est un tampon de pH 4,006. Les tensions suivantes sont obtenues lorsque le tampon est remplacé par des solutions inconnues :

*Les réponses aux questions et problèmes marqués d'une astérisque sont données à la fin de l'ouvrage

Chimie analytique

Le manuel de référence en chimie analytique réputé pour sa pédagogie

Une discipline en pleine évolution

Le champ d'application de la chimie analytique ne cesse d'évoluer. Dans cette édition, de nombreuses applications à la biologie, la médecine, la science des matériaux, l'écologie, la médecine légale et d'autres domaines ont été ajoutées.

Des objectifs variés et actuels

Cet ouvrage poursuit différents objectifs :

- fournir une base solide en chimie ;
- développer une bonne évaluation avec exactitude et précision des données expérimentales ;
- introduire des techniques récentes ;
- résoudre des problèmes analytiques quantitatifs et créer des simulations de phénomènes chimiques ;
- acquérir une pratique de laboratoire en vue d'obtenir des résultats analytiques de qualité.

Les nouveautés de la 4^e édition

- une mise en page en couleurs qui améliore la lisibilité et rend les figures plus intelligibles ;
- toutes les techniques et les instruments, y compris les photos, ont été mises à jour ;
- 40 % des exercices de fin de chapitre ont été revus.

Cette édition présente également beaucoup de méthodes et d'encadrés destinés à améliorer l'apprentissage de l'étudiant et à fournir un outil d'enseignement polyvalent :

- des exemples et leur résolution illustrent les concepts ;

- un grand nombre de questions et de problèmes avec pour certains la résolution dans l'annexe ;
- des problèmes-défi, ouverts, typiques d'un travail de recherche ;
- des articles contenant des applications de chimie analytique en relation avec le monde moderne.

Traduction et révision scientifique de la 10^e édition

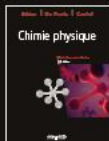
Claudine Buess-Herman possède un doctorat en Sciences Chimiques. Elle a dirigé pendant 30 ans le service de Chimie analytique et chimie des interfaces (CHANI) de l'Université libre de Bruxelles. Depuis 2018 elle est Professeur Ordinaire Émérite de la Faculté des Sciences de l'Université libre de Bruxelles.

Aurora De Rache est docteur en Sciences de l'Université libre de Bruxelles. Elle a été chercheuse post-doctorante à l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Institut Européen de Chimie et Biologie, Bordeaux) et chargée de recherche du Fonds National de la Recherche Scientifique (Université de Namur).

Thomas Doneux, docteur en Sciences, est enseignant-chercheur à l'Université libre de Bruxelles où il enseigne la chimie analytique en Faculté des Sciences. Il mène des recherches en électrochimie interfaciale dans le laboratoire de Chimie des Surfaces, Interfaces et Nanomatériaux (ChemSIN).

- Une iconographie importante
- Des exemples et des problèmes issus de la recherche
- 40 % de nouveaux exercices, exemples, applications, problèmes et feuilles de calculs
- Solutions des questions et problèmes en ligne

Chez le même éditeur



ISBN : 978-2-8073-3729-9



deboeck
SUPERIEUR

www.deboecksuperieur.com