METHODES ELECTROCHIMIQUES DE DETECTION DU POINT EQUIVALENT DE TITRAGES

Interprétation à l'aide des courbes intensité - potentiel

D. ZANN
Lycée Louis Le Grand, Paris

L'évolution de la composition d'une solution au cours d'un titrage peut être suivie à l'aide d'une méthode électrochimique : si au moins un des réactifs ou des produits intervenant dans la réaction de titrage est susceptible d'être oxydé ou réduit à une électrode (appelée électrode indicatrice) , la mesure du potentiel E de cette électrode (potentiométrie) ou de l'intensité i traversant cette électrode (ampérométrie) permet d'obtenir une courbe de titrage E (ou i) en fonction du volume de titrant ajouté et de déterminer le point équivalent (les réactions électrochimiques se produisant à l'électrode ne mettent en jeu que des quantités négligeables de composés par rapport à celles qui sont mises en jeu dans la réaction de titrage).

L'allure des courbes de titrage peut s'expliquer à l'aide du réseau de courbes intensité-potentiel tracées sur l'électrode indicatrice à différents instants du titrage : c'est pourquoi nous allons nous intéresser tout d'abord à l'allure de ces courbes, puis, pour quelques exemples, nous tracerons des réseaux de courbes permettant de prévoir l'allure des courbes de titrage.

1. ALLURE DES COURBES i-E EN REGIME MIXTE DE DIFFUSION - TRANSFERT

Soit une électrode de surface S , portée au potentiel E , plongeant dans une solution contenant la forme oxydée et la forme réduite d'un même couple. Au sein de la solution, les concentrations seront notées [Ox] et [Red] .

La réaction électrochimique s'effectuant à cette électrode dans un sens ou dans l'autre est représentée par l'équation :

$$Ox + n\,e \rightarrow Red$$

On suppose que la réduction de l'oxydant et l'oxydation du réducteur sont des actes élémentaires.

1.1 vitesse de la réaction électrochimique à la surface de l'électrode

Pour cette réaction hétérogène, les vitesses (en quantité de substance formée par unité de temps et de surface d'électrode) s'expriment en fonction des concentrations à l'électrode (qui diffèrent des concentrations au sein de la solution) par les relations :

- pour la réduction (correspondant à un courant cathodique) :

$$vc = k_c [Ox]_{él}$$

- pour l'oxydation (correspondant à un courant anodique) :

$$va = k_a [Red]_{él}$$

A la différence de la cinétique des réactions chimiques, les constantes de vitesse des réactions électrochimiques dépendent d'un paramètre supplémentaire : le potentiel de l'électrode ; en effet :

$$kc = k° \exp[-\alpha nF(E-E°)/RT] \quad \text{et} \quad ka = k° \exp[(1-\alpha)nF(E-E°)/RT]$$

$k°$ et α sont des paramètres appelés respectivement constante intrinsèque de vitesse de transfert de charge et coefficient de transfert ; on les supposera indépendants de E.

$k°$ dépend notamment de la nature de l'électrode ; α est le plus souvent compris entre 0,3 et 0,7

$E°$ est le potentiel standard du couple rédox à la température considérée .

La vitesse globale de la réaction électrochimique est donc :

$$\frac{1}{S}\frac{dnOx}{dt} = va - vc$$

1.2 expression de l'intensité du courant qui traverse l'électrode

L'intensité totale du courant traversant l'électrode est la somme algébrique des 2 intensités : une de réduction ic (qui est comptée négativement par convention) et une d'oxydation ia (qui est donc comptée positivement).

Elle est proportionnelle au nombre d'électrons échangés dans l'unité de temps , et donc à la vitesse globale de la réaction électrochimique :

$$i = ia + ic = nFS (va - vc)$$

$$i = nFSk° \{ [Red]élexp[(1-a)nF(E-E°)/RT] - [Ox]élexp[-anF(E-E°)/RT] \} : \text{relation (1)}$$

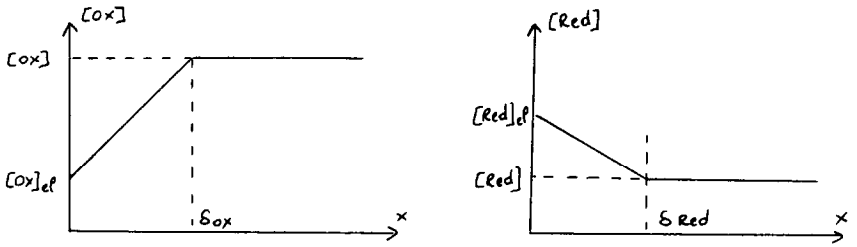
Remarque : dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, il ne passe aucun courant et les concentrations en solution et à la surface sont égales ; on retrouve alors la formule de Nernst :

$$Eéq = E° + RT/nF \, Ln \, [Ox]/[Red]$$

1.3 Evaluation des concentrations à l'électrode

On se place dans le cas où le transport de matière (c'est à dire le passage des espèces de la solution à la région de surface de l'électrode) est assurée uniquement par la diffusion de ces espèces due au gradient de concentration provoqué par la réaction à l'électrode.

Si on suppose , par exemple, que la réaction électrochimique se produit dans le sens de la réduction, le profil des concentrations peut être schématisé de la façon suivante quand le régime stationnaire est établi.



Le flux à une distance x ,de l'espèce i qui diffuse (c'est à dire la quantité de i passant en un point par unité de temps et par unité de surface perpendiculaire à l'axe de diffusion) s'écrit à partir de la 1ère loi de Fick :

$$Ji(x) = -Di \frac{dci(x)}{dx} = - Di \{[Ai] -[Ai]él\} / di$$

Di est le coefficient de diffusion de l'espèce i et di l'épaisseur de la couche de diffusion. On appelle dans la suite, le rapport Di/di : constante de diffusion de l'espèce i et on le note : k_i^d

Or le nombre d'électrons échangés à l'électrode par unité de temps doit être proportionnel à la quantité d'oxydant atteignant l'électrode et à la quantité de réducteur quittant l'électrode pendant le même temps (en supposant toujours que la réaction électrochimique se produit dans le sens de la réduction) :

$$i/nFS = -k_{Ox}^d \{ [Ox] - [Ox]_{él} \} = k_{Red}^d \{ [Red] - [Red]_{él} \}$$

On en déduit donc :

$[Ox]_{él} = [Ox] + i/nFSk_{Ox}^d$	:	relation (2) et
$[Red]_{él} = [Red] - i/nFSk_{Red}^d$	:	relation (3)

Remarque : l'intensité du courant, du fait de la diffusion ne peut dépasser une valeur limite i^l correspondant à une concentration nulle à l'électrode :

- dans le cas de la réduction : $i_c^l = - nFSk_{Ox}^d [Ox]$
- dans le cas de l'oxydation : $i_a^l = nFS\, k_{Red}^d [Red]$

Les intensités limites de diffusion sont donc proportionnelles au nombre n d'électrons échangés, à la constante de vitesse de diffusion de l'espèce électroactive et à la concentration en solution de l'espèce électroactive.

1.4 équation i(E)

A partir des relations (1) , (2) et (3) , on en tire l'équation de la courbe i(E) (relation 4)

$$i = \frac{nFS\left\{[\mathrm{Red}]\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right] - [Ox]\exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}\left(E-E^0\right)\right]\right\}}{\frac{1}{k^0} + \frac{1}{kd_{\mathrm{Red}}}\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right] + \frac{1}{kd_{Ox}}\exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^0)\right]}$$

Remarque : cette équation n'est valable que dans des conditions très restrictives : il faut que la réduction de l'oxydant et l'oxydation du réducteur soient des actes élémentaires monomoléculaires. Or les réactions électrochimiques faisant intervenir plusieurs électrons sont souvent effectuées par étapes successives , la formule précédente n'est pas alors applicable. Elle reste cependant valable si une des étapes est cinétiquement déterminante (n est alors le nombre d'électrons intervenant dans cette étape).

Si l'équation bilan est du type : $a_1R_1 + a_2R_2 + ne \rightarrow b_1P_1 + b_2P_2$ la formule ne s'applique pas non plus et l'équation i(E) est plus complexe ; on peut simplement dire que le courant anodique est limité par la diffusion du corps P_1 ou P_2 qui arrive le moins vite à l'électrode , c'est à dire en général celui qui a la plus petite concentration. De même le courant cathodique est limité par la diffusion de celui des corps R_1 ou R_2 qui est en plus petite concentration.

1.5 Allure des courbes i(E)

Pour étudier l'allure de ces courbes, nous avons choisi les valeurs suivantes : n=1 α=0,5 (ce qui est le cas le plus fréquent) ;

$k_{Ox}^d = k_{Red}^d = k^d$ (les coefficients de diffusion de Ox et Red sont en effet généralement assez proches) et E° = 1 V

1.5.1 influence du rapport k°/kd

Ci-dessous (voir Fig 1 et Fig 2), on a représenté les courbes i(E) , dans le cas [Ox] = [Red]=1 mol L^{-1}.

1° cas (Fig1) : k°/kd = 0.01 (réaction électrochimique lente)

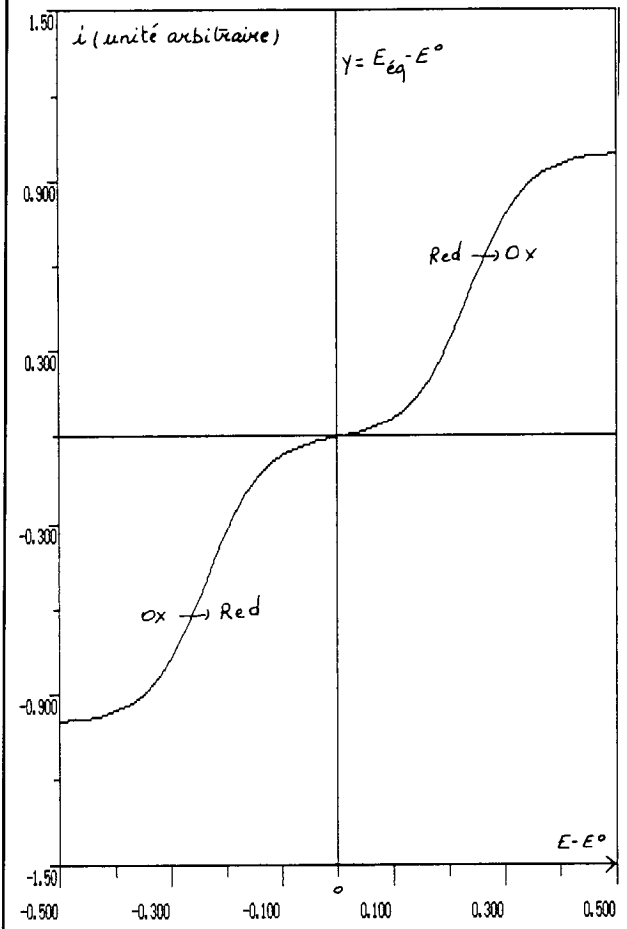
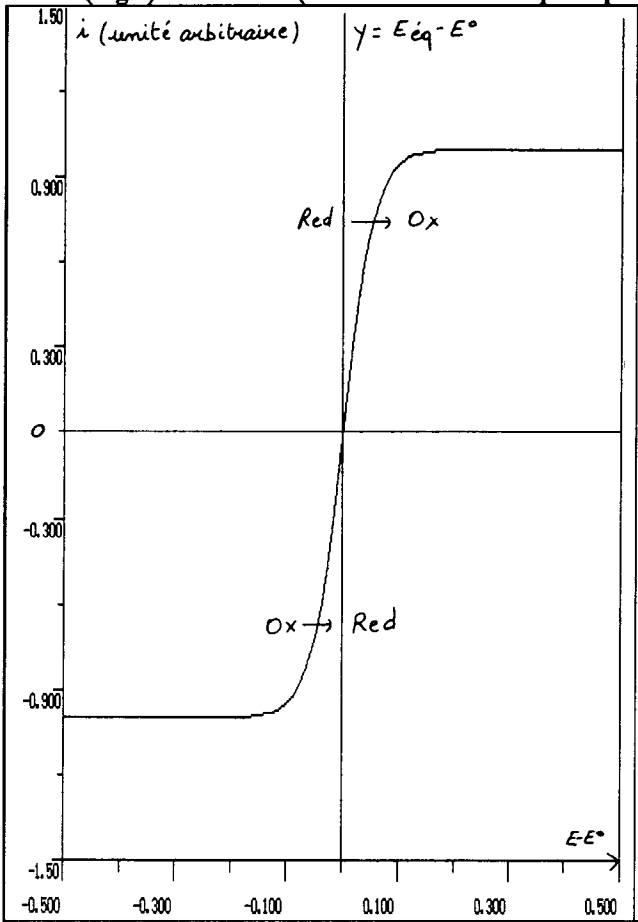


Figure 1 :Simulation de la courbe i(E) dans le cas $k°/k^d = 0,01$

La courbe présente 2 vagues : la vague d'oxydation se développe entièrement dans le domaine E>>Eéq et la vague de réduction dans le domaine E<<Eéq. Si on veut oxyder le réducteur avec une vitesse notable, on doit augmenter le potentiel jusqu'à une valeur E nettement supérieure à Eéq. De même si on veut réduire l'oxydant avec une vitesse notable , on doit diminuer le potentiel jusqu'à une valeur de E nettement inférieure à Eéq .

2° cas (Fig 2) : k°/kd = 10 (réaction électrochimique rapide)



La courbe présente une seule vague : pour oxyder le réducteur avec la même vitesse que précédemment, il suffit de porter le potentiel à une valeur de E très peu supérieure à Eéq . Quelle que soit l'intensité qui travers l'électrode , le potentiel de celle-ci reste voisin de Eéq à condition que le palier de diffusion ne soit pas atteint.

Figure 2 : Simulation de la courbe i(E) dans le cas $k°/k^d = 10$

Remarque : k° dépend de la nature de l'électrode ; par exemple le couple $H+/H_2$ est un système rapide sur électrode de platine et lent sur électrode de mercure.

1.5.2 Influence des concentrations

La figure 3 montre l'allure de la courbe lorsque le réducteur est seul présent : on observe alors seulement la vague d'oxydation.

La figure 4 correspond au cas où le réducteur et l'oxydant n'ont pas la même concentration : $[Ox] = 0,5$ mol L^{-1} et $[Red] = 1$ mol L^{-1}

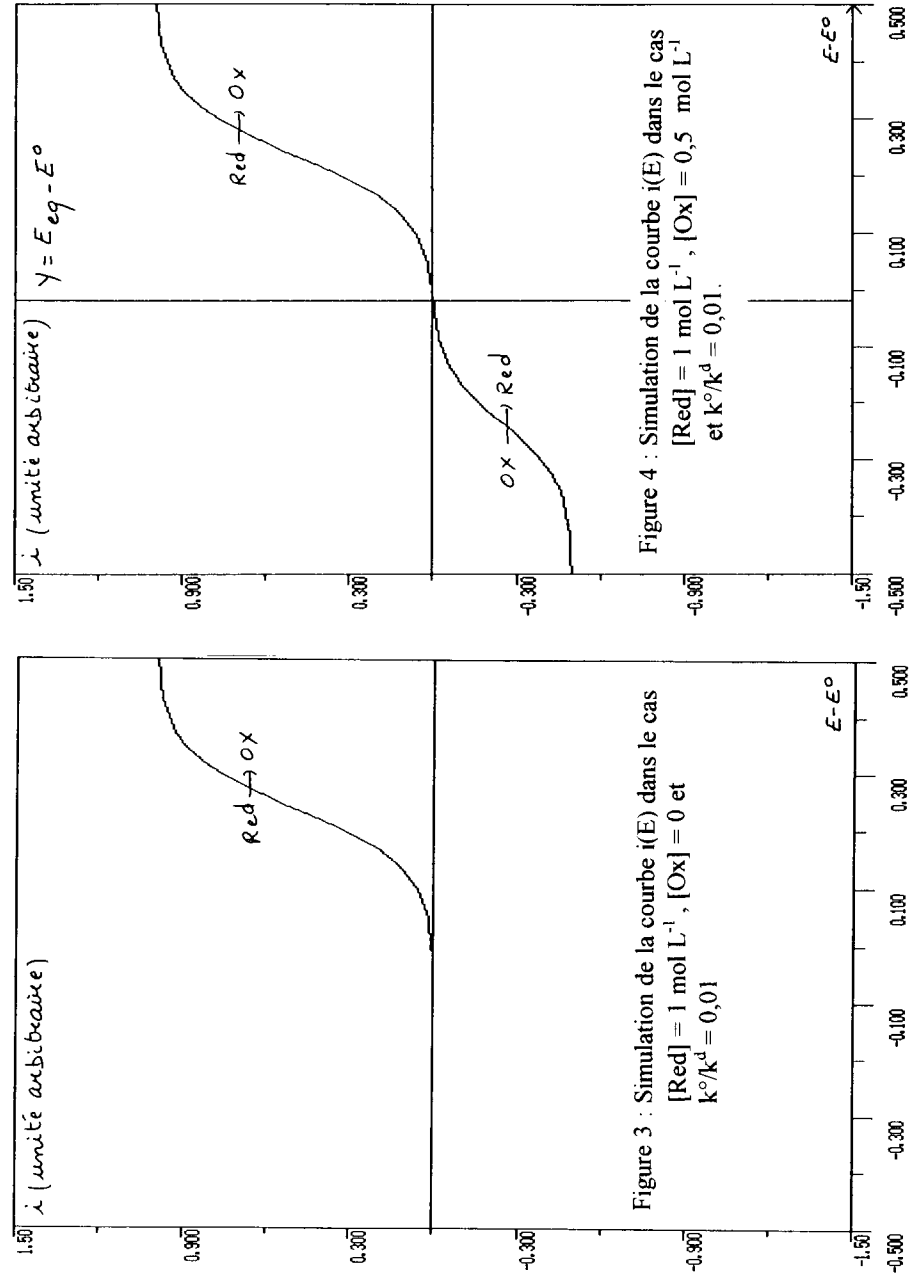


Figure 3 : Simulation de la courbe i(E) dans le cas [Red] = 1 mol L^{-1} , [Ox] = 0 et $k°/k^d = 0,01$

Figure 4 : Simulation de la courbe i(E) dans le cas [Red] = 1 mol L^{-1} , [Ox] = 0,5 mol L^{-1} et $k°/k^d = 0,01$.

1.5.3 Absence de courant limite de diffusion

Lorsque le corps qui réagit à l'électrode est en forte concentration, le palier de diffusion n'est pas atteint ; c'est le cas par exemple du solvant. (voir Fig 5 la vague d'oxydation de l'eau).

Lorsque le corps qui réagit est présent à l'électrode , il n'y a pas de phénomène de diffusion (voir Fig 6 où est représentée la courbe i(E) pour le couple Hg^{2+}/Hg)

1.6 Allure des courbes i(E) lorqu'il y a plusieurs corps électrolysables en solution

Les intensités sont additives algébriquement et on peut tracer une courbe globale à partir des courbes i(E) relatives à chacun des corps comme le montre la figure 7 (correspondant à une solution contenant 2 réducteurs)

Si la vague d'oxydation d'un réducteur se situe à un potentiel plus élevé que la vague d'oxydation du solvant, la courbe globale s'identifie à celle du solvant ; le réducteur est alors électroinactif (voir Fig 8) ; c'est le cas , par exemple, de Mn^{2+} en solution aqueuse .

1.7 Potentiel mixte

Lorsque la solution contient un oxydant et un réducteur appartenant à 2 couples différents, l'électrode, lorsqu'elle n'est parcourue par aucun courant, prend un potentiel appelé potentiel mixte E_M. Suivant la position respective des 2 vagues , ce potentiel est bien défini (voir Fig 9) ou peu stable (voir Fig 10 : il existe toute une région de potentiel pour laquelle i est quasi nul)

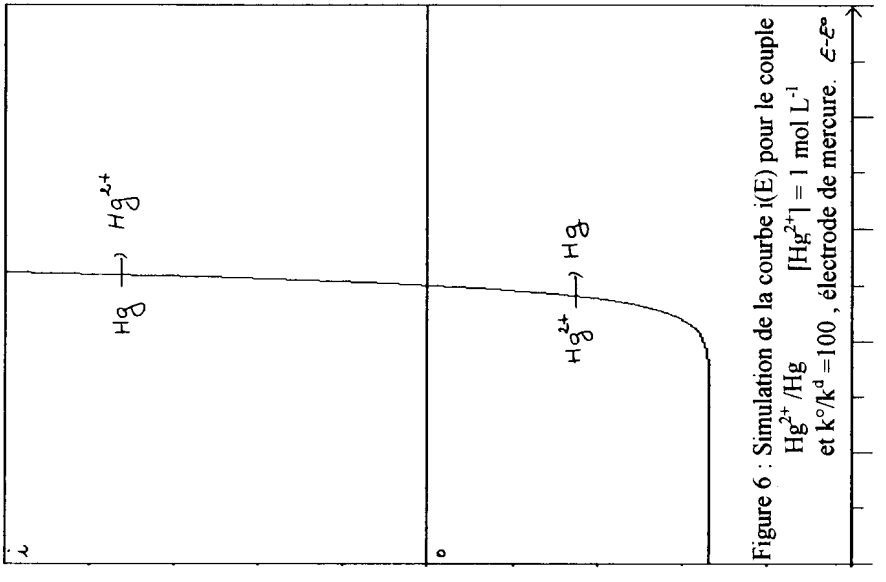


Figure 6 : Simulation de la courbe i(E) pour le couple Hg^{2+}/Hg $[Hg^{2+}] = 1$ mol L^{-1} et $k°/k^d = 100$, électrode de mercure. $E-E°$

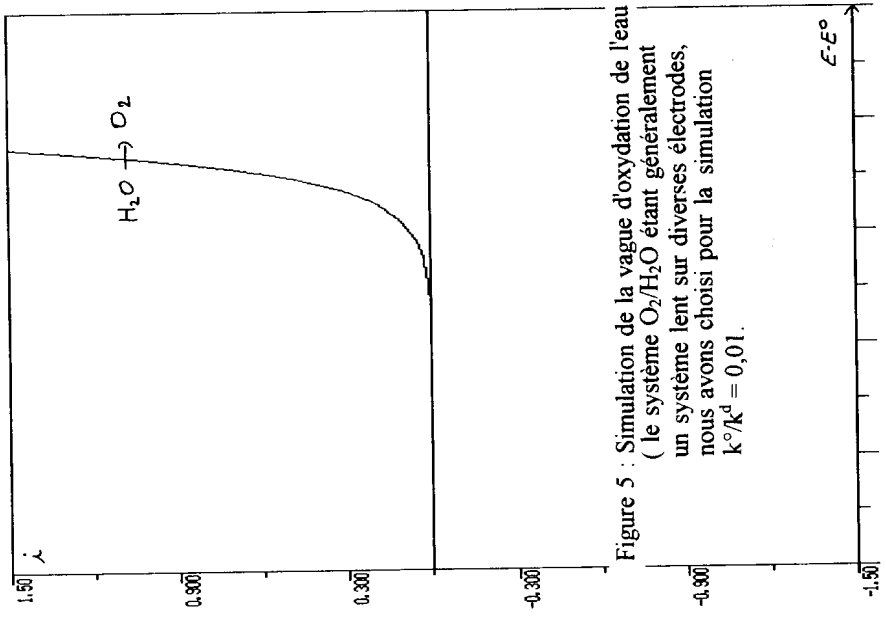


Figure 5 : Simulation de la vague d'oxydation de l'eau (le système O_2/H_2O étant généralement un système lent sur diverses électrodes, nous avons choisi pour la simulation $k°/k^d = 0,01$.

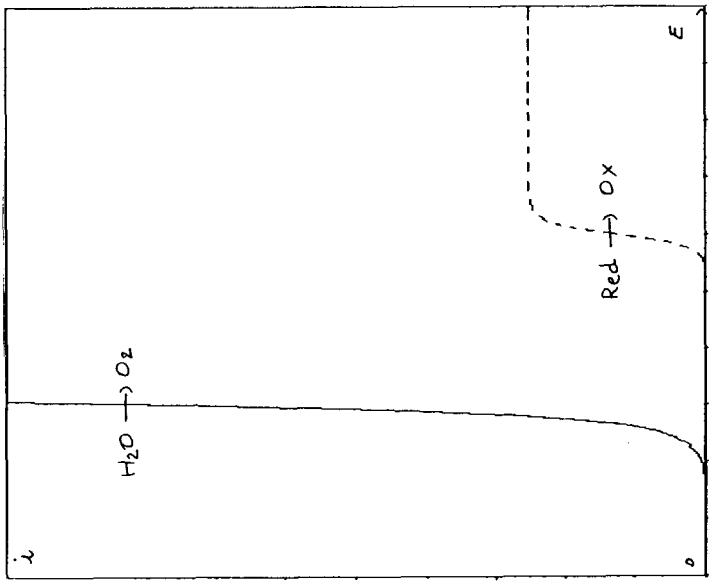


Figure 8 : Exemple d'un composé (Red) électroinactif dans l'eau.

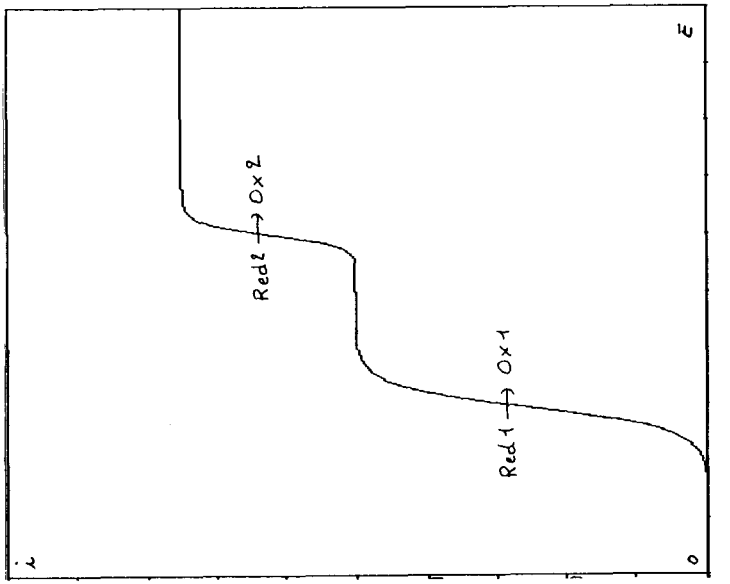


Figure 7 : Simulation de la courbe i(E) dans le cas d'une solution contenant deux réducteurs.

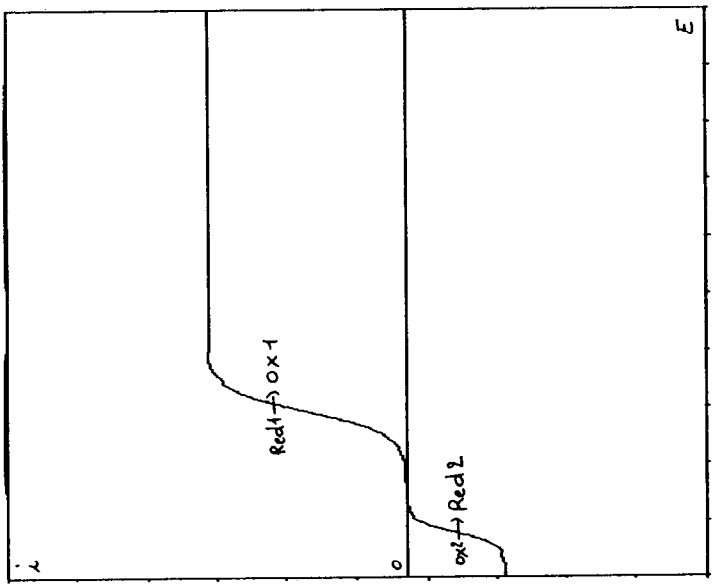


Figure 10 : Exemple d'un potentiel mixte peu stable.

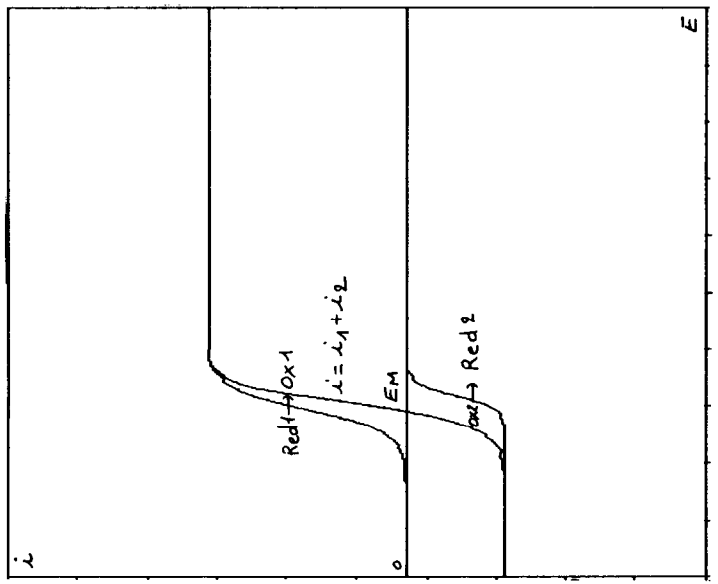


Figure 9 : Exemple d'un potentiel mixte bien défini.

2. TITRAGE DES IONS FERREUX PAR LES IONS CERIQUE

Considérons le titrage ,en présence d'acide sulfurique, d'une solution d'ions ferreux par une solution d'ions cérique selon la réaction quantitative d'équation bilan : $Fe^{II} + Ce^{IV} \rightarrow Fe^{III} + Ce^{III}$

En milieu acide sulfurique (1 mol L^{-1}) , les ions ferreux et cérique forment des complexes avec les ions sulfate et nous avons pris comme valeurs des potentiels standard :

$E°\ (Fe^{III}/Fe^{II}) = 0,7$ V et $E°\ (Ce^{IV}/Ce^{III}) = 1,4$ V

Les 2 couples rédox Fe^{III}/Fe^{II} et Ce^{IV}/Ce^{III} se comportent comme des systèmes rapides sur électrode de platine : on peut donc considérer le terme 1/k° négligeable dans la relation 4.

Le couple rédox H^+/H_2 peut aussi être considéré comme un système rapide sur platine alors que le couple O_2/H_2O est un système lent. Les ions sulfate sont électroinactifs.

2.1 Allure des courbes i-E sur électrode de platine au cours du dosage

On a représenté sur la figure 11 l'allure des courbes pour différentes valeurs de x (quantité de Ce^{IV} ajoutée / quantité de Fe^{II} initiale) en considérant tous les coefficients de diffusion égaux , les coefficients de transfert égaux à 0,5 et en négligeant la dilution.

Au départ (x=0) , la solution ne contient que Fe^{II} . On observe la vague anodique de Fe^{II} puis la vague anodique de l'eau .Seule est présente la vague cathodique de l'eau.

Au cours du titrage ($0 < x < 1$) , la solution contient les espèces FeII , Fe^{III} et Ce^{III} ; la concentration de Fe^{II} diminue alors que Fe^{III} et Ce^{III} sont apparus en quantité correspondant à la diminution de Fe^{II} . La vague anodique de Fe^{II} diminue donc d'autant plus qu'on s'approche de l'équivalence. On observe également la vague anodique de Ce^{III} et la vague cathodique de Fe^{III} dont les hauteurs augmentent lorsque x augmente.

Après l'équivalence, la solution contient Fe^{III} , Ce^{III} et Ce^{IV} . La courbe i-E est composée des vagues anodiques de Ce^{III} et de l'eau ainsi que des vagues cathodiques de Ce^{IV} , de Fe^{III} et de celle de l'eau. La vague cathodique de Ce^{IV} augmente avec x

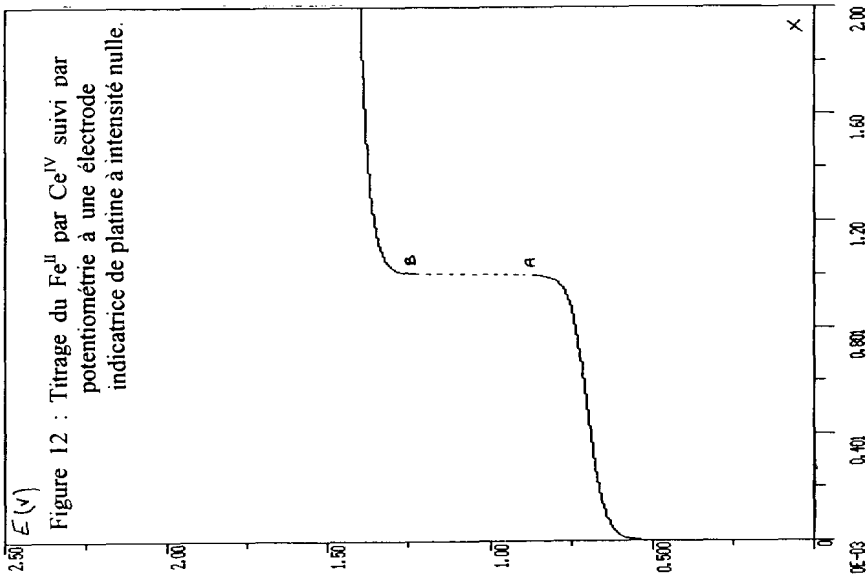


Figure 12 : Titrage du Fe^{II} par Ce^{IV} suivi par potentiométrie à une électrode indicatrice de platine à intensité nulle.

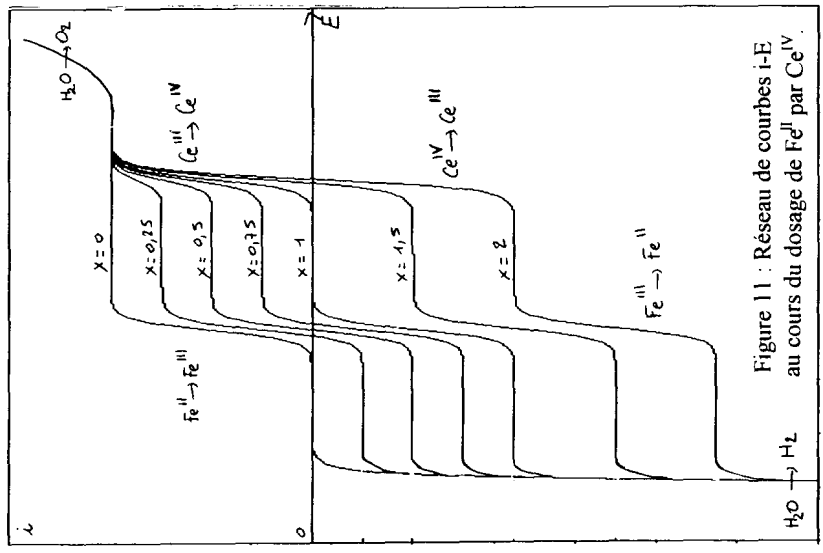


Figure 11 : Réseau de courbes i-E au cours du dosage de Fe^{II} par Ce^{IV}.

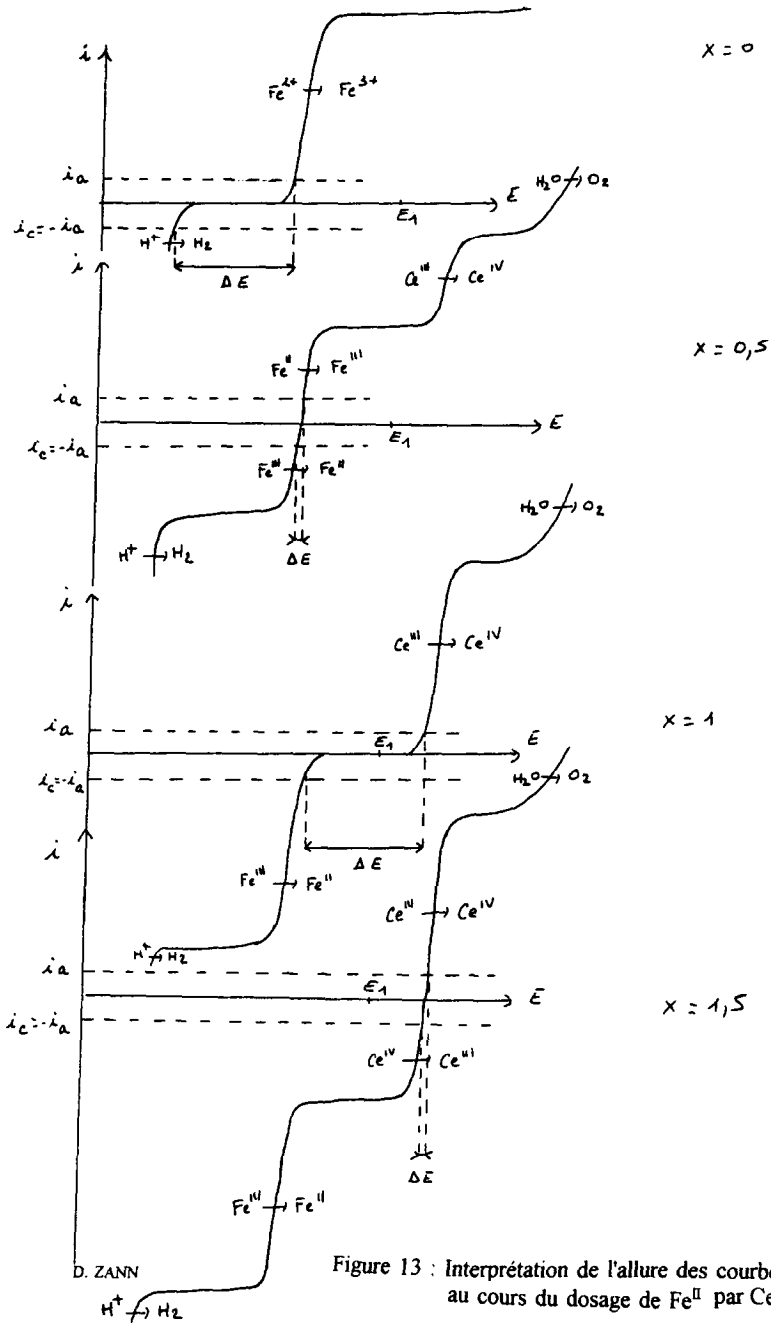


Figure 13 : Interprétation de l'allure des courbes i-E au cours du dosage de Fe^{II} par Ce^{IV}.

D. ZANN

2.2 Suivi du titrage par potentiométrie à une électrode indicatrice de platine à intensité nulle (potentiométrie classique)

On plonge dans la solution l'électrode indicatrice de platine et on détermine son potentiel par rapport à une électrode de référence .

Pour prévoir l'allure de la courbe de titrage, on lit sur chaque courbe i-E la valeur de E correspondant à i = 0 . Pour x = 0 , on mesure un potentiel mixte Fe^{II}/H_2O peu stable . Avant l'équivalence, l'électode prend rapidement un potentiel stable imposé par le couple Fe^{III}/Fe^{II} . A l'équivalence, on mesure un potentiel mixte Fe^{III}/Ce^{III} peu stable . Lorsque le point équivalent est dépassé, on obtient à nouveau un potentiel stable imposé par le couple Ce^{IV}/Ce^{III} .

L'allure de la courbe de titrage est représentée sur la figure 12 ; le fait que le potentiel à l'équivalence ne soit pas stable n'est pas gênant en pratique car une goutte de solution titrante suffit à faire passer le potentiel de A en B .

2.3 Suivi du titrage par potentiométrie à intensité constante (très faible) imposée à une électrode indicatrice.

L'électrode indicatrice est parcourue par un courant d'intensité faible, soit anodique i_a , soit cathodique i_c . Pour prévoir l'allure de la courbe de titrage, on lit sur chaque courbe i-E la valeur de E correspondant à $i = i_a$ ou $i = i_c$ (voir Fig 13 où les intensités imposées ont été volontairement amplifiées pour plus de clarté). La courbe E = f(x) présente un saut de potentiel très peu décalé par rapport à x = 1 (voir Fig 14).

Remarque : l'avantage de la potentiométrie à intensité imposée non nulle par rapport à la potentiométrie à intensité nulle est qu'on atteint un potentiel stable pour x=0 et x=1 . Cette technique est particulièrement intéressante quand le titrage met en jeu des systèmes lents (voir quatrième partie).

2.4 Suivi du titrage par potentiométrie à 2 électrodes de platine à intensité imposée faible

On suit la différence de potentiel entre 2 électrodes identiques de platine parcourues par un courant de faible intensité. Les courants anodique (i_a) et cathodique (i_c) sont nécessairement opposés et chacune des électrodes adopte le potentiel que lui impose la forme de la courbe i(E) (voir Fig 13)

L'allure de la courbe DE = f(x) est représentée sur la figure 15

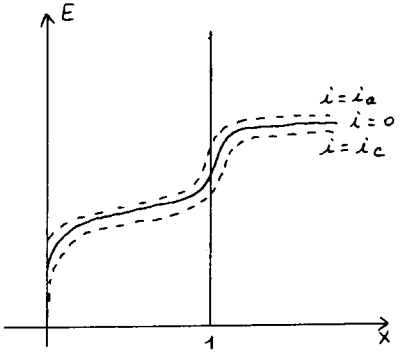


Figure 14 : Suivi du titrage par potentiométrie à intensité constante (i_a ou i_c) imposée à une électrode indicatrice.

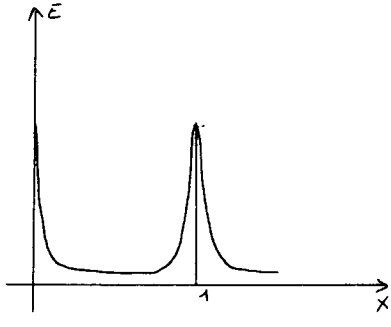


Figure 15 : Suivi du titrage par potentiométrie à deux électrodes de platine à intensité constante imposée faible.

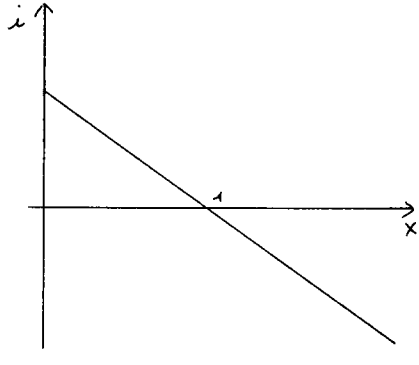


Figure 16 : Suivi du titrage par ampérométrie à une électrode de platine.

2.5 Suivi du titrage par ampérométrie à une électrode de platine

On maintient l'électrode indicatrice à un potentiel constant par rapport à une électrode de référence (par exemple E1 : voir Fig 13) et on mesure l'intensité en fonction de x. Le point équivalent du titrage correspond au changement de sens du courant (voir fig 16)

3. TITRAGE DES IONS MERCURIQUE PAR L'EDTA

On dose une solution d'ions mercurique en milieu tampon ammoniacal (NH_4^+ et NH_3 sont en grand excès) par une solution d'EDTA en concentration telle que la dilution soit négligeable. Le dosage est suivi par potentiométrie à une électrode indicatrice (électrode à goutte de mercure) et à intensité nulle. L'équation-bilan de la réaction de titrage s'écrit (en considérant pour simplifier que l'EDTA est uniquement sous forme Y^{4-}) : $Hg(NH_3)_2^{2+} + Y^{4-} \rightarrow HgY^{2-} + 2\,NH_3$

Les systèmes $Hg(NH_3)_2^{2+}/Hg,NH_3$ ($E° = 0{,}265$ V)

et $HgY^{2-}/Hg,Y^{4-}$ ($E° = 0{,}13$ V) sont rapides

3.1 Allure des courbes i(E) sur électrode de mercure au cours du dosage

Au départ (x=0) , la courbe est constituée de la vague anodique d'oxydation de Hg en $Hg(NH_3)_2^{2+}$ qui ne présente pas de palier de diffusion car Hg est présent à l'électrode et NH_3 est en excès en solution, ainsi que de la vague cathodique de réduction de $Hg(NH_3)_2^{2+}$.

Au cours du titrage ($0 < x < 1$), la solution contient les espèces $Hg(NH_3)_2^{2+}$, HgY^{2-} et NH_3 ; on observe toujours la vague d'oxydation de Hg en $Hg(NH_3)_2^{2+}$ et 2 vagues cathodiques : celle de $Hg(NH_3)_2^{2+}$ dont la hauteur diminue quand on s'approche de l'équivalence et celle de HgY^{2-} qui se produit à un potentiel plus faible et dont la hauteur augmente lorque x augmente.

Après l'équivalence, la solution contient HgY^{2-} , Y^{4-} et NH_3 . Il y a 2 vagues anodiques : la vague d'oxydation de Hg en HgY^{2-} dont la hauteur augmente avec x , suivie de la vague d'oxydation de Hg en $Hg(NH_3)_2^{2+}$ .On observe aussi la vague de réduction de HgY^{2-}

Le réseau de courbes est schématisé sur la figure 17 (nous n'avons pas représenté les vagues d'oxydation et de réduction de l'eau qui n'interviennent pas ici).

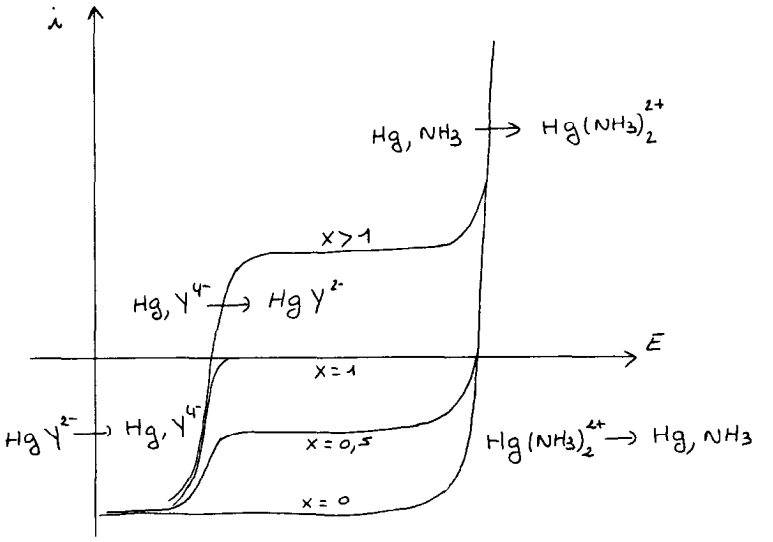


Figure 17 : Réseau de courbes i-E au cours du titrage de $Hg(NH_3)_2^{2+}$ par Y^{4-} sur une électrode à goutte de mercure

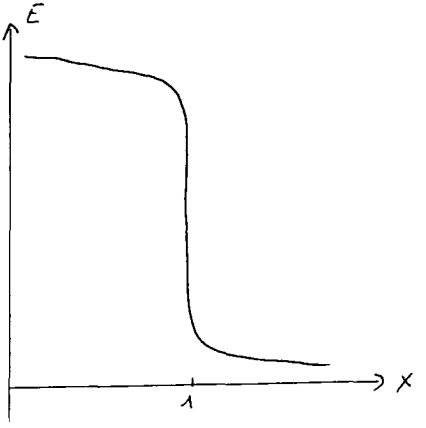


Figure 18 : Allure de la courbe de titrage de $Hg(NH_3)_2^{2+}$ par Y^{4-} suivi par potentiométrie sur une électrode à goutte de mercure (à intensité nulle).

3.2 Allure de la courbe de titrage

L'examen des courbes i-E permet de prévoir l'allure de la courbe de titrage représentée sur la figure 18 . Le potentiel est bien stable au cours du titrage , sauf à l'équivalence où on observe un potentiel mixte peu stable.

4. AUTRES EXEMPLES METTANT EN JEU DES SYSTEMES LENTS

4.1 Titrage des ions ferreux par les ions permanganate suivi par potentiométrie à une électrode indicatrice de platine et à intensité nulle

L'équation bilan du titrage s'écrit :

$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H^+ \rightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Le couple rédox MnO_4^-/Mn^{2+} est un système lent et Mn^{2+} est électroinactif dans l'eau.

L'allure des courbes i-E est donnée sur la fig 19 . Avant l'équivalence, on mesure le potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ; à l'équivalence, on mesure un potentiel mixte Fe^{3+}/H_2O peu stable et après l'équivalence un potentiel mixte MnO_4^-/H_2O et non le potentiel du couple MnO_4^-/Mn^{2+} (on ne peut donc pas appliquer la formule de Nernst pour x>1 et le potentiel mesuré est inférieur au potentiel calculé à partir de la formule de Nernst). On obtient la courbe de titrage représentée sur la fig 20 .

4.2 Titrage des ions Sn^{2+} par I_2 suivi par potentiométrie à une électrode indicatrice de platine à intensité imposée (par exemple positive)

Le couple rédox Sn^{4+}/Sn^{2+} ($E° = 0,15$ V en milieu HCl) est un système lent sur platine alors que $I2_{aq}/I^-$ ($E° = 0,55$ V en présence d'ions I^-) est un système rapide. Le réseau de courbes i-E au cours du titrage est donné sur la fig 21 .

Si on effectuait une potentiométrie classique à intensité nulle , le potentiel ne serait pas stable avant l'équivalence ; c'est dans ce cas que la potentiométrie à intensité imposée est intéressante .Si l'électrode de platine est parcourue par un courant anodique , le potentiel est alors bien défini avant l'équivalence et la courbe de titrage a l'allure classique.

Bibliographie

A.J.Bard et L.R.Faulkner : Electrochimie ; principes, méthodes et applications
(Masson 1983)

G.Charlot : Chimie analytique quantitative : méthodes chimiques et physicochimiques
(Masson,1974)

J.Besson : Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques
(Ellipses 1984)

J.Sarrazin et M.Verdaguer : L'Oxydoréduction , concept et expériences
(Ellipses 1991)

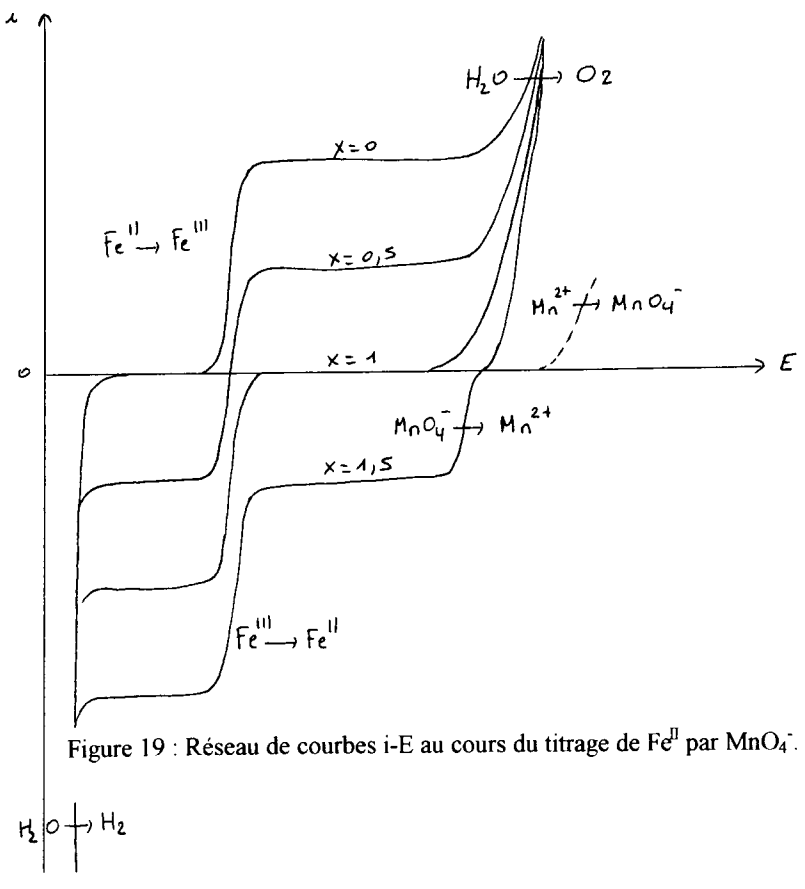


Figure 19 : Réseau de courbes i-E au cours du titrage de Fe^{II} par MnO_4^-.

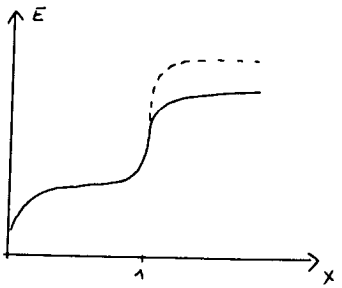


Figure 20 : Courbe de titrage de Fe^{II} par MnO_4^- suivie par potentiométrie sur électrode de platine. (la courbe en pointillés représente les potentiels calculées avec la formule de Nernst appliquée au couple MnO_4^-/Mn^{2+}.

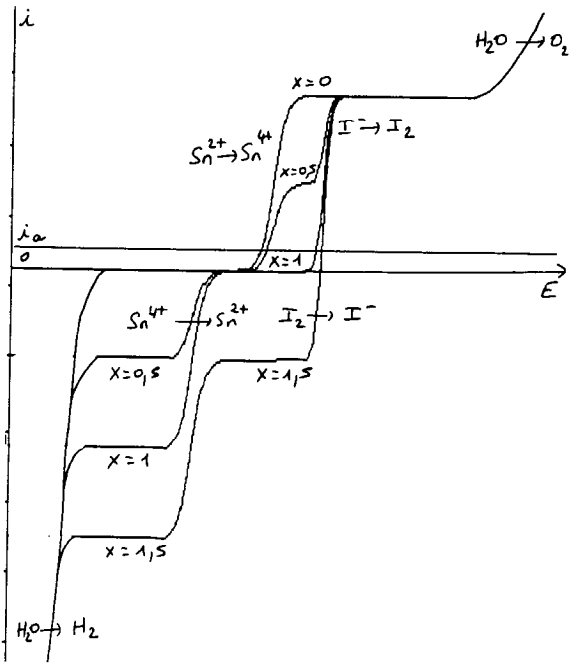


Figure 21 : Réseau de courbes i-E au cours du titrage de Sn^{2+} par I_2 sur électrode de platine