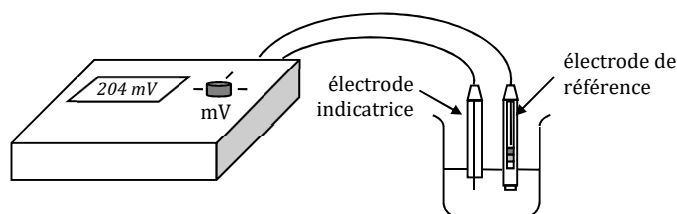


Potentiométrie et pH-métrie



- Un potentiomètre est un millivoltmètre de grande résistance interne ($\approx 10^{12} \Omega$) qui mesure une d.d.p $e = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$.
- Deux électrodes plongeant dans la solution à analyser sont donc nécessaires :
 - Une **électrode de référence** dont le potentiel est constant pendant l'expérience. Le plus fréquemment, on utilise une **électrode au calomel saturé** (ECS) (voir représentation ci-dessous).
 - Une **électrode indicatrice** dont le potentiel dépend directement de la composition du milieu. L'idée est que cette électrode permet l'obtention de la demi-pile associée à un couple redox. Le potentiel de l'électrode indicatrice est ainsi donné par la relation de Nernst associée à ce couple redox :
 - Pour suivre la concentration d'un ion métallique $[M^{n+}]$, l'électrode à utiliser est le métal M.
Expl.: électrode d'argent $\text{Ag}(s)$ pour suivre $[\text{Ag}^+]$ puisque $E_{\text{ind}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log ([\text{Ag}^+]/C^\circ)$
 - Pour suivre les concentrations de deux espèces formant un couple redox dont aucune n'est un métal, on utilise une électrode de platine.
Expl.:
 Le potentiel pris par une électrode de platine immergée dans une solution contenant les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ est $E_{\text{ind}} = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$.
 Le potentiel pris par une électrode de platine immergée dans une solution contenant des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ et du dihydrogène gazeux $\text{H}_2(\text{g})$ est $E_{\text{ind}} = E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} - 0,06 \log (P(\text{H}_2)/P^\circ)$.
 - Pour suivre la concentration en ions H^+ (et donc le pH !), il faut utiliser une électrode de verre.

Electrode au calomel saturée	Electrode de verre
<p><i>Si la solution dans laquelle plonge l'ECS contient un cation qui peut précipiter avec les ions chlorure, on ajoute une allonge munie d'une pastille poreuse pour éviter le contact direct entre l'analyte et la solution interne de l'ECS.</i></p>	<p><i>Un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plonge dans une solution de KCl de pH fixé. L'extrémité de l'électrode est une membrane très fine de verre d'épaisseur inférieure à 100 μmtrès fragile !). La différence de concentrations des ions H^+ de part et d'autre de cette membrane est à l'origine d'un potentiel de membrane proportionnel au pH.</i></p>

- *Pourquoi faut-il utiliser deux électrodes ?*

- *Qu'est-ce qu'une électrode combinée ? Quand en utilise-t-on couramment une ?*

- *Faut-il étalonner un potentiomètre ?*

- *Faut-il étalonner un pH-mètre ? Pourquoi ? Comment ?*