

1. Principes(1.1.) Les réactifs et la réaction de titrage

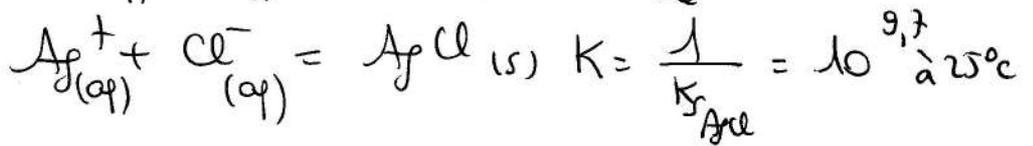
Comme pour les titrages volumétriques, on doit choisir A, et on va le faire à l'aide d'un composé B, qui va réagir avec A selon une réaction de titrage



Cette réaction doit bien sûr être

- unique (pas de réactions //)
- quantitative (constante élevée)
- rapide

On peut retrouver les mêmes réactions que pour les titrages volumétriques: par ex  $\text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$   $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$  à 25°C



...

(1.2.) Apport du réactif titrant

Dans un titrage volumétrique, on apporte le réactif titrant B par ajout de volumes <sup>de sol. concentrés</sup> dans d'une burette.

Dans 1 TC, B est apporté par une réaction électrochimique à une électrode. Il y a donc électrolyse en solution, à courant constant, et la venue d'un volume  $V_{\text{ép}}$  est remplacé par la venue <sup>d'une durée</sup> ~~d'un temps~~  $(t)_{\text{ép}}$ , ou d'une quantité d'électrode

( $i \Delta t_{ep}$ ) à l'équivalence.

(2)

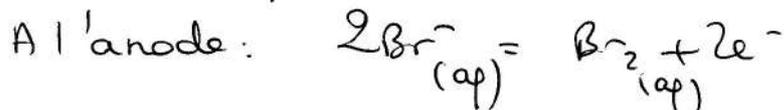
On laisse l'électrolyse s'effectuer pendant  $\Delta t_1$ . B correspondant est produit. On arrête l'électrolyse, B réagit avec A.

On recommence la même opération pendant  $\Delta t_2$  et ainsi de suite jusqu'à l'équivalence et après si nécessaire selon le mode de détection de l'éq. la manipulation du robinet de la burette est remplacée par celle de l'interrupteur dans le circuit d'électrolyse.

Il y a donc 2 réactions : celle électrochimique de production de B et celle entre B produit et A.

ex: réaction de formation de  $Br_2$  par oxydation électrochimique de ions bromure, puis titrer en alcène.

Vogel  
p. 493



$$i = c_{ste} = 9,2 \text{ mA} \quad \Delta t_{ep} = 700 \text{ s à l'équivalence.}$$

$$m_{Br_2} = ?$$

$$q = i \Delta t_{ep} = n_e F \Rightarrow m_{e^-} = \frac{i \Delta t_{ep}}{F}$$

$$\text{or, } m_{Br_2(aq)} = \frac{m_{e^-}}{2} = \frac{i \Delta t_{ep}}{2F}$$

$$m_{Br_2(aq)} = \frac{9,2 \times 10^{-3} \times 700}{2 \times 96500} = 3,34 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

### 1.3. Détection de l'équivalence

la détection de l'équivalence se fait avec les mêmes techniques que pour les titrages volumétriques. Comme dans les titrages volumétriques, le choix de la réaction de titrage doit être tel qu'il y a modification d'une propriété chimique ( $pH, G$ ) ou physique ( $A$ ) au point d'équivalence ( $i$  à  $V$ ).

On peut utiliser un indicateur visuel dont le changement de propriété permet de détecter le point d'équivalence de façon la + précise possible (indicateur coloré, indicateur coloré de précipitation... )  $\Delta$  l'indicateur ne doit pas être électroactif. <sup>Acidobasique</sup>

Si aucun indicateur n'est possible, on détectera le point d'équivalence avec des mesures:

- spectrophotométriques
- conductométriques
- pH-métriques  $\uparrow$
- potentiom.  $\downarrow$
- ampérométriques.

1.4. Titration (1.4.2) • cellule de titrage, soit cellule d'électrolyse pour fuer B et de réaction entre A et B  
et protocole trad. de la

schéma Skodj - West, 7<sup>me</sup> ed, de Boeck, p. 453.  
chimie analytique

- électrode de travail, qui réalise le réactif titrant <sup>B</sup> de grande taille
- électrode auxiliaire <sup>et</sup> placée dans le milieu réactionnel de A et B, plongée dans 1 solution électrolytique par 1 veue fritte, pour éviter une réaction // avec A.  
ici, détection avec indicateur par ex.

1.4. 1) circuit électrique

alimentation en courant constant (ampérorstat).  
+ intégrateur qui mesure  $i \times \Delta t$ .

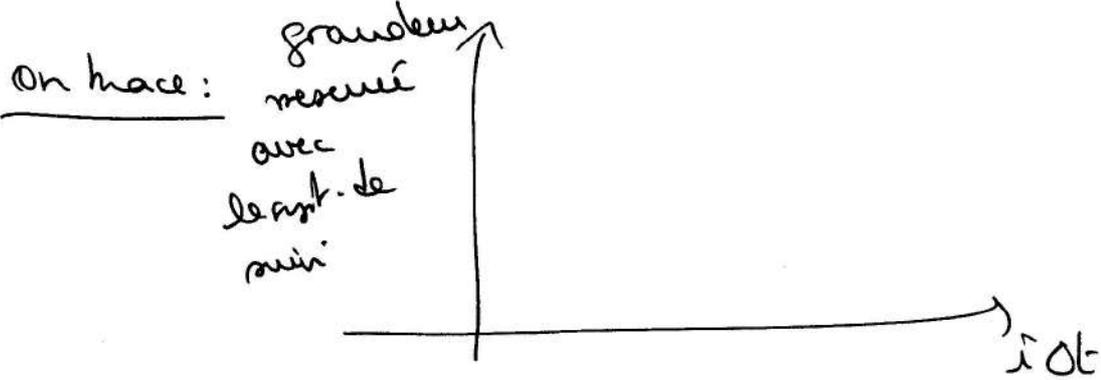
1.4. 3) cellule de titrage avec suivi pH-métrique ou ampérométrique ---

Vogel, Analyse chimie quantitative de Vogel  
de Boek, trad. de la 6<sup>ieme</sup> ed. anglaise

si "detection" ampérométrique,  $E_1$  et  $E_2$  2 feuilles de Pt (4)  
 ———— pH métrique,  $E_1$  électrode de verre reliée à m.A.  
 $E_2$  ———— de ref. reliée à pH mètre

1.4.4 Protocole général :

- on monte la cellule de titrage, en y intégrant le système de suivi adéquat (pH, G, i ...)
- on remplit la cellule avec
  - un électrolyte support
  - un volume précis de solution contenant A à titrer
  - la solution à partir de laquelle sera produit électrochimiquement B
- on remplit le compartiment de l'électrode auxiliaire avec une solution électrolytique.
- on met en place l'agitation
- on note la valeur donnée par le système de suivi le cas échéant
- on démarre le titrage en débutant le courant d'électrolyse (B est produit et la réaction  $A + B \rightarrow P + R$  fait)
- on stoppe le courant d'électrolyse par relevé des valeurs <sup>est et celle</sup> données par le système de suivi
- On rétablit le courant d'électrolyse et on fait ainsi des mesures à intervalles réguliers ou variables en fonction de la réponse du système de suivi.



et on détermine le point d'équivalence.  
 Comme on utilise ( $i dt$ ) peu connue  $m_{B, ép}$ , il faut que les électrodes qui circulent dans le circuit d'électrolyse soient utilisés à 'générer' B, il faut donc un courant à 100% de rendement.

1.4.5. la polarisation

Problématique

les cellules électrochimiques résistent au passage du courant selon la loi d'Ohm :

si on a le passage d'un courant d'intensité  $i$  dans une cellule d'électrolyse, la tension à appliquer est

$$U' = U + r i$$

où  $r$  est la résistance de la cellule et  $U$  la <sup>des</sup> potentiels des couples impliqués dans l'électrolyse,  $U = E_{Nernst}$ ;

voir schéma Skog p. 433.

Mais  $U$  n'est pas toujours <sup>uniquement</sup> la  $E_{Nernst}$ , car il y a des effets de 'polarisation' entraînant des surtensions

• polarisation anodique : la vitesse de la réaction d'électrolyse, donc l'intensité du courant d'électrolyse est limitée

par la vitesse d'une ou des 2 réactions aux électrodes. (6)

Il faut alors appliquer 1 tension supplémentaire, ou surtension, pour avoir l'intensité de courant identique à ce qu'elle serait sans cette surtension.

ex. dans B. Fossat, réduction de l'eau sur  $\ne$  métaux.

### • polarisation de concentration.

C'est cette polarisation variable au cours de l'électrolyse qui peut gêner le rendement en courant. En effet,

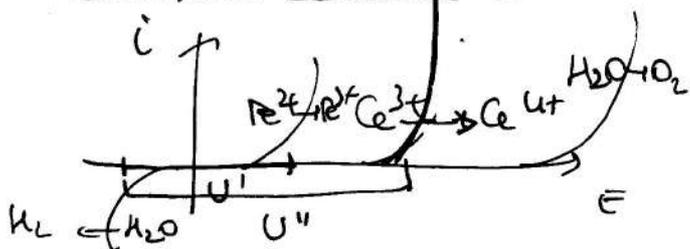
le transfert d' $e^-$  entre 1 espèce électroactive en sol. et le conducteur ne se fait que sur 1 faible épaisseur de sol. de  $pp$   $1/10$  de nm autour de l'électrode. Pour que le courant reste et. à la valeur imposée par l'électrolyse, il faut que cette zone soit continuellement réalimentée en espèce électroactive depuis le  $\infty$  de la solution, sachant qu'elle est consommée par la production de B.

Si la diffusion, la migration et la convection ne transportent pas l'espèce électroactive qui va produire B à une vitesse suffisante pour le courant d'électrolyse fixé, il va y avoir polarisation de concentration: pour maintenir le courant à la valeur fixée, l'aupostat va  $\nearrow U'$ .

### • Conséquence: nécessité d'un médiateur.

Ex: tirage des ions  $Fe^{2+}$  par les ions  $Ce^{4+}$ , permis par l'électrolyse.

Dans la cellule d'électrolyse,  $H_2SO_4$  à  $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$



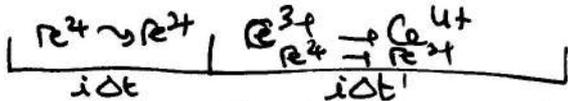
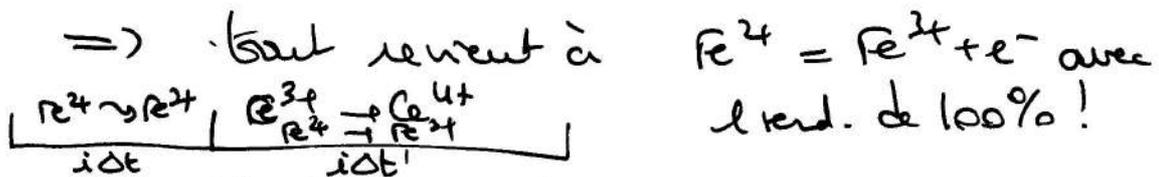
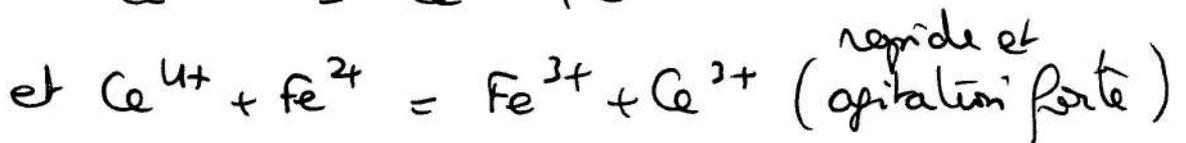
$Fe^{2+}$   
et  $Ce^{3+}$  en grand excès

Si U'imposé: oxyd. de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>, avec rend. de 100%

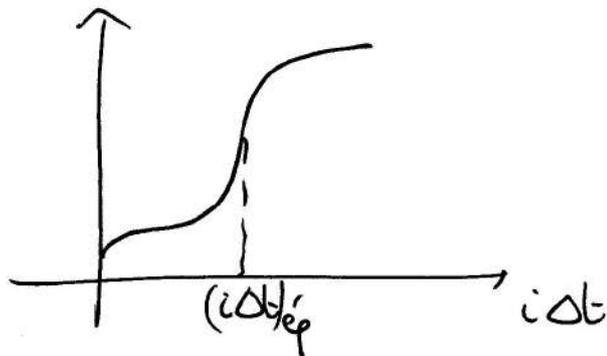
=> [Fe<sup>2+</sup>] electrode ↓ et U anode ↑ pu  
conserver à unipol (U cathode mur = est).

Si Ce<sup>2+</sup> dans le milieu U<sub>cath.</sub> ne peut pas monter jusqu'à l'oxydation de l'eau qui aurait 1 réaction parasite.

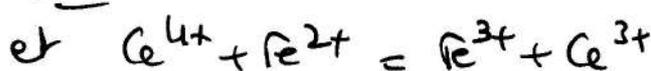
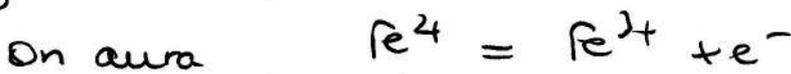
Elle ira jusqu'à l'oxyd. de Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup>, sorte de mur aussi car [Ce<sup>3+</sup>] grande.



Equivalence détectée par potentiométrie ou indicateur coloré (ferroïne).



On peut tout de suite se placer à 1 pot > au pot. d'oxyd. du Ce<sup>3+</sup>.



② Exemple

②.1. Titrage du cyclohexène, suivi amperométrique.

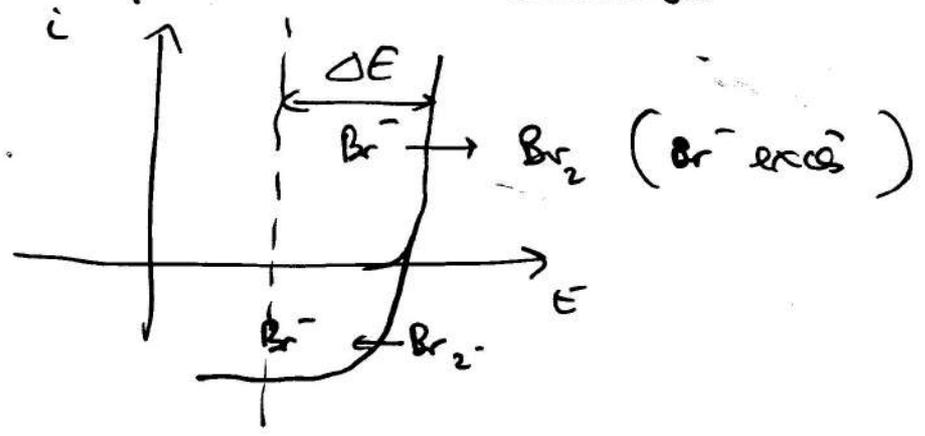
cyclohexène + Br<sub>2</sub> obtenu par électrolyse  
 réaction d'add. catalysée par Hg<sup>2+</sup>.

- cellule d'électrolyse: CH<sub>3</sub>COOH + NeOH + H<sub>2</sub>O  
 + K<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup> + Hg<sup>2+</sup>  
 + 2 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.  
 + cyclohexène dans NeOH  
 (5ml)

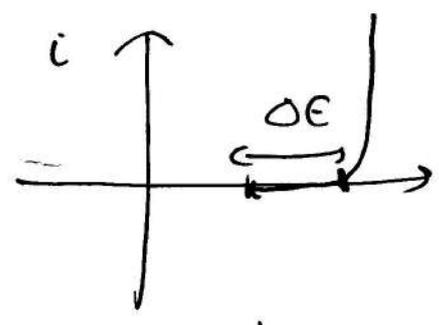
- courant d'électrolyse entre 5 et 10 mA ⇒  
 Br<sub>2</sub> formé selon  $2Br^-_{(sol)} = Br_{2(sol)} + 2e^-$

- et suivi par titrage amperométrique.

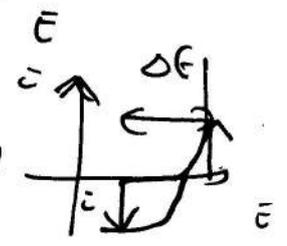
0,25V entre les 2 électrodes



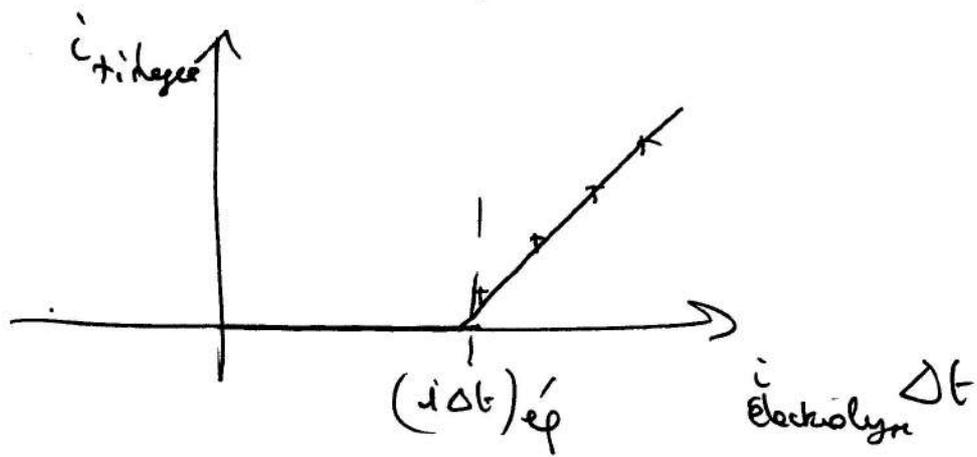
- tant qu'il y a du cyclohexène dans le milieu, Br<sub>2</sub> réagit,  $i_{\text{titrage}} = 0$



Puis, après l'équivalence, excès de Br<sub>2</sub> ⇒  $i_{\text{titrage}} \uparrow$



D'où:



- pour un courant l'électrolyse de  $9,2 \text{ mA}$ ,  $\Delta t = 700 \text{ s}$ ,

$$m_{\text{Br}_2} = 3,34 \times 10^{-5} \text{ mol jusqu'à l'équivalence}$$

et  $m_{\text{Br}_2} = m_{\text{cyclohexène}}$

or, on a mis  $5 \text{ mL}$  de cyclohexène  $\Rightarrow$

$$[\text{cyclohexène}] = \frac{3,34 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

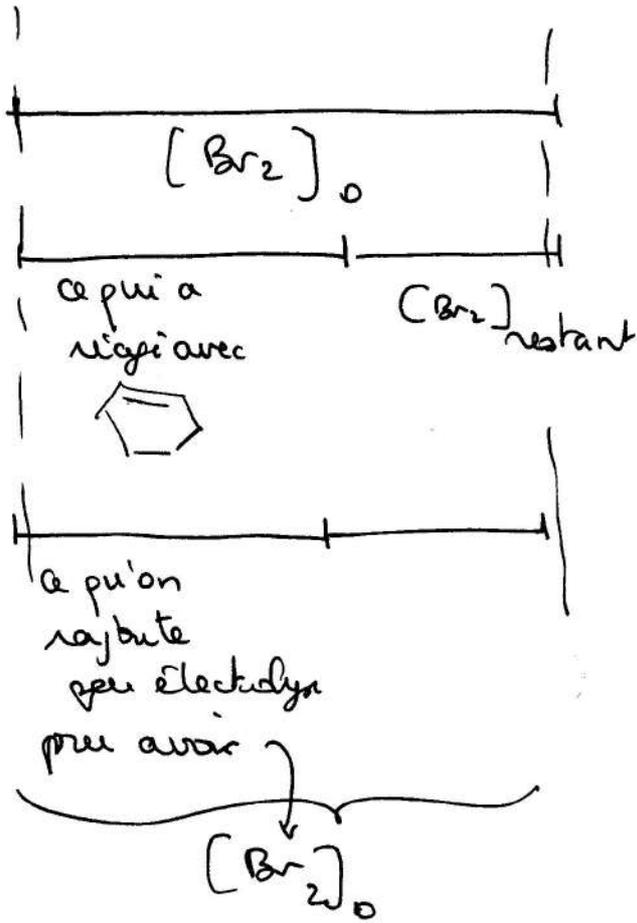
$$\text{soit comme } M = 82,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{cyclohexène}] = \frac{3,34 \times 10^{-5} \times 82,15}{5 \times 10^{-3}} = \underline{0,549 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

ou d'après la méthode de Evans. J. Chem. Ed., 1968, 45(1), p.88

- électrolyse sans mettre le cyclohexène jus  $\approx 20 \mu\text{A}$  dans le circuit de suivi.  $\Rightarrow \text{Br}_2$  excès formé
- rajout cyclohexène dans le circuit d'analyse  $\Rightarrow$  suivi  $\downarrow$  car  $\text{Br}_2$  est consommé par la réaction avec le cyclohexène
- on recommence l'électrolyse pour produire  $\text{Br}_2$  jusqu'à la même valeur de  $20 \mu\text{A}$  dans le circuit de suivi.

⇒

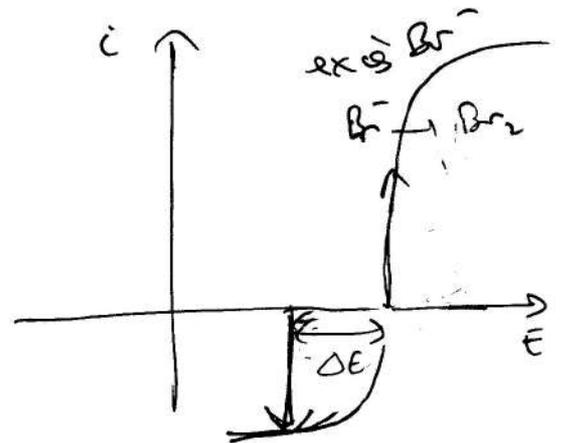
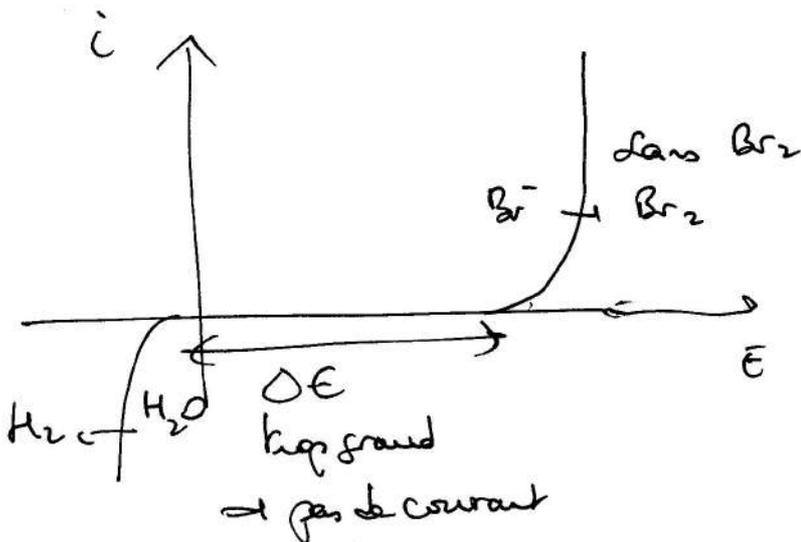


⇒ ce qu'on rajoute après la réaction = ce qui a réagi avec c1ccccc1

⇒ d'après l'équation de réaction

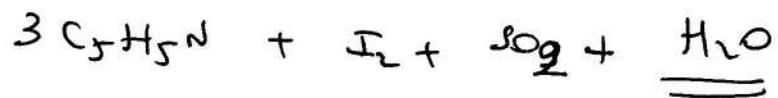
$$n_{Br_2 \text{ rajouté}} = n_0 \text{ c1ccccc1}$$

comme  $\frac{i \Delta t}{2F}$



(2.2.) Titrage des traces d'H<sub>2</sub>O selon Karl Fischer (1935).

~~ou titrage~~ I<sub>2</sub> généré par électrolyse



↓ P

suivi ampérométrique.

(N)

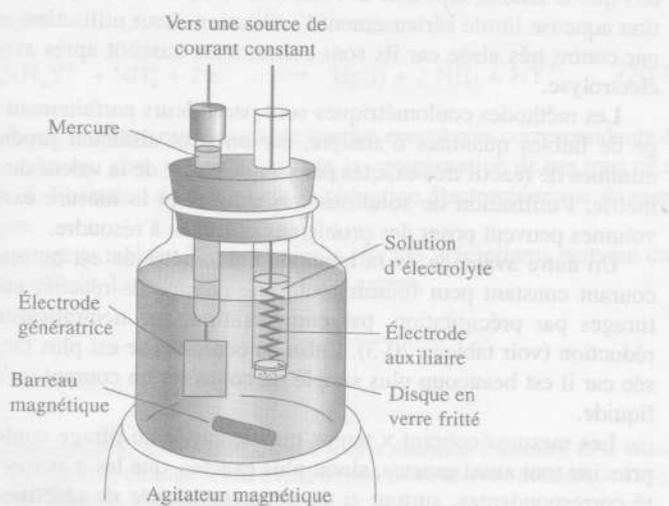
Un appareillage plus simple est décrit sur la figure 20-12. La source de courant est un générateur de haute tension continue  $V$  (de l'ordre de quelques centaines de volts) débitant dans la cellule via la résistance  $R$  qui agit comme élément titrateur. Le courant est donné par la loi d'Ohm, qui s'écrit

$$i = (V - U)/R$$

Le courant est de l'ordre du volt et ne varie que de quelques décivolts en cours de titrage. Le courant reste effectivement constant à une fraction de pour-cent près. L'utilisation d'un interrupteur à double circuit permet de synchroniser la phase d'électrolyse avec la marche d'un chronomètre. Ce dernier sera de préférence digital, de manière à éviter les erreurs dues à l'inertie de démarrage et d'arrêt que présentent des chronomètres électromécaniques. En fin d'électrolyse,  $R$  reste sous tension, via le circuit de la figure 20-12, de manière à éviter les dérives thermiques.

**Cellules pour les titrages coulométriques** La figure 20-13 représente une cellule de titrage coulométrique. Elle comprend une électrode génératrice où le réactif est produit et une électrode auxiliaire. L'électrode génératrice est une feuille, une tige ou un cylindre en toile de platine dont l'aire est relativement grande afin de minimiser les effets de polarisation. L'électrode auxiliaire est habituellement un disque en verre fritté qui isole le milieu réactionnel par un disque en verre fritté ou tout autre matériau isolant afin d'éviter toute interférence avec les produits qui y sont formés.

Au lieu d'isoler l'électrode auxiliaire, on peut générer le réactif à l'extérieur de la cellule, comme c'est le cas pour le dispositif de la figure 20-14. Ce dispositif est conçu de telle façon que le flux d'électrolyte continue quelque temps après l'arrêt du courant, de manière à bien amener tout le réactif formé dans le



**Figure 20-13**  
Une cellule de titrage coulométrique.

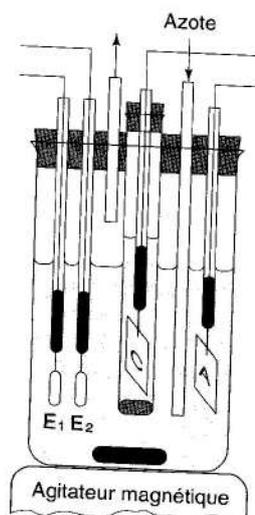


Figure 10.3. – Titrage coulométrique : appareillage élémentaire.

1. **Une alimentation en courant constant** Ce peut être une pile de grande capacité, mais il est préférable d'utiliser un ampérostas, appareil contrôlé électroniquement qui fournit un courant à intensité constante. Celui-ci peut aussi délivrer une tension constante (il fonctionne alors en potentiostat).
2. **Un intégrateur** Dispositif électronique pour mesurer le produit courant  $\times$  temps, c'est-à-dire le nombre de coulombs. Si nécessaire, il peut être remplacé par un milliampèremètre étalonné, couplé à une horloge à cristal de quartz donnant le temps d'électrolyse.

La cellule de titrage est représentée sur la figure 10.3 ; elle consiste en un bécher de forme haute de 200 mL. On doit prévoir une agitation magnétique et un dispositif pour faire barboter un gaz inerte (par exemple, de l'azote) dans la solution. L'électrode principale assurant l'électrolyse (A) peut être une feuille de platine (1 cm  $\times$  1 cm ou 4 cm  $\times$  2,5 cm) et l'électrode auxiliaire (C) aussi une feuille de platine (1 cm  $\times$  1 cm ou 4 cm  $\times$  2,5 cm), courbée sous forme d'un demi-cylindre, de sorte qu'elle puisse entrer dans un large tube de verre (~1 cm de diamètre). Le fait que l'électrode C dans le cylindre de verre (fermé par un disque de verre fritté) soit isolée de la solution permet d'éviter tous les effets provenant de réactions indésirables à l'électrode.

$E_1$  et  $E_2$  sont les électrodes indicatrices. Dans le cas d'une détection biampérométrique du point d'équivalence, ce peut être une paire d'électrodes de tungstène. Pour une détection ampérométrique, les électrodes peuvent être toutes deux des feuilles de platine ou bien l'une peut être en platine et l'autre une électrode de référence ECS. La tension imposée aux électrodes indicatrices est obtenue par une pile (~1,5 V) au moyen d'une rhéostat. Pour une détection potentiométrique,  $E_1$  et  $E_2$  peuvent être des électrodes bimétalliques platine-tungstène, ou bien  $E_1$  une ECS et  $E_2$  une électrode de verre. Celles-ci sont reliées directement à un pH-mètre possédant une échelle secondaire étalonnée en millivolts. Les électrodes indicatrices doivent être situées en dehors du champ électrique (trajet du courant) créé par les électrodes d'électrolyse. Autrement, on risquerait d'obtenir des valeurs erronées, notamment dans le cas d'une détection ampérométrique du point d'équivalence.