

Dosage potentiométrique : méthode et application aux ions chlorures

Potentiel redox

Grandeur empirique (exprimée en Volt) permettant de classer les couples redox selon leur « force » oxydante (ou réductrice). Le potentiel redox **standard** correspond aux conditions physicochimiques suivantes : température 25°C, pression atmosphérique normale (1 bar), solides purs, activité (concentration) égale à 1 mol.L⁻¹ pour les solutions.

Le potentiel d'un couple redox est mesuré par rapport à l'**électrode normale à hydrogène (ENH)** correspondant au **couple redox H⁺ / H₂** dont le potentiel standard est, par convention, égal à **0 Volt**.

Exemples

Couple	Demi-équation redox	E° (Volt) / ENH
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2 é ⇌ 2 Cl ⁻	+ 1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3 é ⇌ Au	+ 1,50
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + é ⇌ Ag	+ 0,80
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺ + 2 é ⇌ H ₂	0
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 é ⇌ Zn	- 0,76
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2 é ⇌ Ca	- 2,87

Couple et électrode Ag⁺(aq) / Ag

Le potentiel redox du couple dépend de l'activité (≈ concentration) des ions Ag⁺(aq) en solution (le métal argent étant supposé pur) par la relation de Nernst :

$$E = E^\circ + (RT/F) \ln [Ag^+] = E^\circ + 0,059 \log [Ag^+_{(aq)}]$$

Si on réalise une pile avec l'électrode Ag⁺(aq) / Ag et une électrode de référence (de potentiel fixe) la mesure de la différence de potentiel (tension) au bornes de cette pile permet donc d'accéder à la concentration en Ag⁺(aq).

Application au dosage des ions chlorure

La mesure indiquée précédemment peut donc être exploitée pour **suivre l'évolution de la concentration des ions Ag⁺(aq)** au cours du dosage des ions Cl⁻(aq) par ces ions. Elle est très faible avant l'équivalence puisqu'ils précipitent avec Cl⁻, puis augmente après l'équivalence.

Electrode de référence au calomel

https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_au_calomel_satur%C3%A9e

L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg₂Cl₂, lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. Le potentiel de l'ECS à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de E = 0,2412 V à 25 °C.

<http://www.chimix.com/an8/cap8/capa45.htm>

Quelle précaution faut-il prendre avec l'électrode au calomel

Les ions argent, en contact au niveau du verre fritté (paroi poreuse à l'extrémité de l'électrode) avec les ions chlorure de l'ECS, donne un précipité de chlorure d'argent. Ce dernier bouche le verre fritté ; l'électrode devient inutilisable.

On ajoute à l'E.C.S une allonge en verre remplie d'une solution de nitrate de potassium. La conduction électrique demeure ; il n'y a plus contact direct entre les ions chlorure de l'électrode et la solution contenant les ions Ag⁺.

