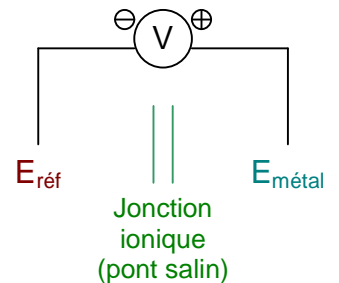


# Potentiométrie

## I\_ Principes de la mesure

On mesure la différence de potentiel entre deux électrodes, à courant "nul" (il existe en réalité toujours une petite intensité, et donc un peu d'électrolyte transformé aux électrodes), c'est donc la solution qui impose le potentiel aux électrodes.



Les mesures sont faites grâce à une **cellule galvanique**. On a ainsi le potentiel qui vaut  $E = E_{\text{métal}} - E_{\text{réf}}$ . Il existe différentes électrodes de mesure.

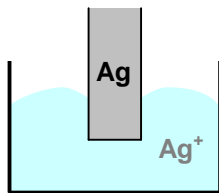
Le plus souvent, la jonction ionique est du verre fritté, qui permet le passage des ions sans laisser diffuser la solution. Si les ions n'ont pas le même déplacement ionique, on crée des excès d'ions, créant ainsi un **potentiel de jonction** ; il faut alors utiliser une jonction telle que  $\lambda_{C^+} \approx \lambda_{A^-}$  ( $t_{C^+} \approx t_{A^-}$ ) pour éviter ce potentiel parasite.

## II\_ Électrodes redox

On utilise le plus souvent des matériaux qui sont des bons conducteurs et qui sont difficilement attaquables. Le plus fréquemment : le Platine, le graphite, l'Or ou  $\text{SnO}_2$ .

### A. Première espèce

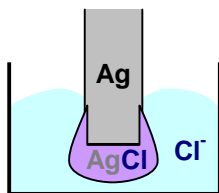
Les électrodes de **première espèce** sont composées d'une électrode métallique, en équilibre avec le même métal oxydé en solution.



$$E_{\text{métal}} = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0) + \frac{0,06}{1} \log(a_{\text{Ag}^+})$$

### B. Seconde espèce

Les électrodes de **seconde espèce** sont composées d'un métal avec une phase solide contenant à la fois ce métal et un élément à un degré d'oxydation différent de 0, plongeant dans un électrolyte contenant l'ion de la phase solide.



$$E_{\text{métal}} = E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}^+, \text{Cl}^-) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}\right)$$

### III\_ Électrodes modifiées

Sur une électrode inattaquable, on dépose un matériau afin de modifier sa mesure.

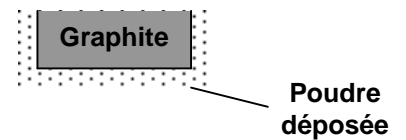
#### A. Dépôts sur métal

Ces dépôts permettent d'éviter le contact d'un soluté sur l'électrode ou d'augmenter la concentration d'un soluté au niveau de l'électrode.



#### B. Électrode Langmuir

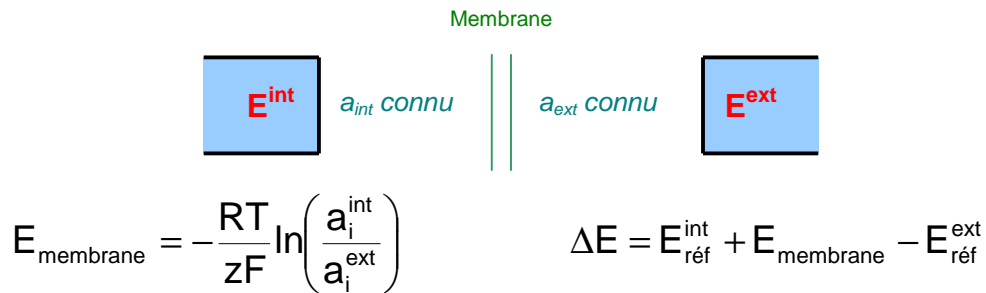
On appuie une électrode de graphite sur une poudre (d'un sel par exemple), et celle-ci se comporte alors uniquement en fonction de cette poudre. On l'appelle **électrode Langmuir**.



### IV\_ Électrodes à membrane

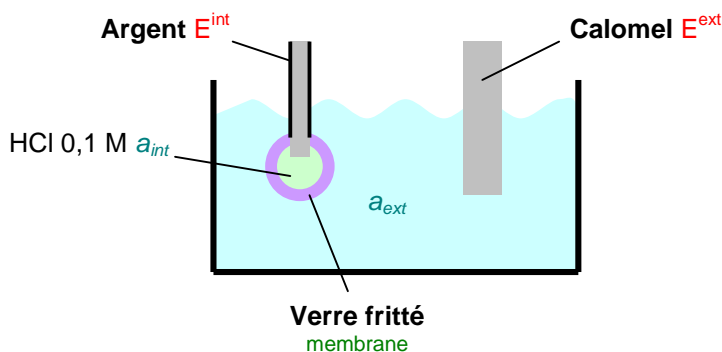
#### A. Principe

La membrane doit être capable de transporter le courant électrique, c'est-à-dire doit permettre le passage des ions. Elles doivent aussi posséder une surface ionisable, qui crée une **charge de surface**.



Le potentiel de la surface de la membrane est la différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane. On mesure ensuite ce potentiel en le comparant aux potentiels connus des électrodes interne et externe de référence.

Ex : électrode de pH



## B. Types de membranes

### 1) Membranes monocristallines

Les membranes **monocristallines** sont les plus rares, en effet il est difficile de former des macrocristaux. La plus connue est LaF<sub>3</sub> dopé à LaF<sub>2</sub> (création de "trous" de F<sup>-</sup> qui permettent la conduction). Cette électrode mesure l'activité de F<sup>-</sup>, mais aussi de La<sup>3+</sup>.

### 2) Membranes polycristallines

Des matériaux fibreux sont compactés et/ou frittés. On a par exemple des membranes AgCl+Ag<sub>2</sub>S, qui mesurent l'activité de Ag<sup>+</sup>, S<sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup>. Cependant elles présentent un problème avec I<sup>-</sup> car elles forment un précipité irréversible d'AgI.

### 3) Membranes hétérogènes

Les **membranes hétérogènes** n'utilisent pas de cristaux. C'est souvent un sel ou un organométallique dans une matrice de polymère organique. Elles présentent l'avantage d'être facilement mises en forme.

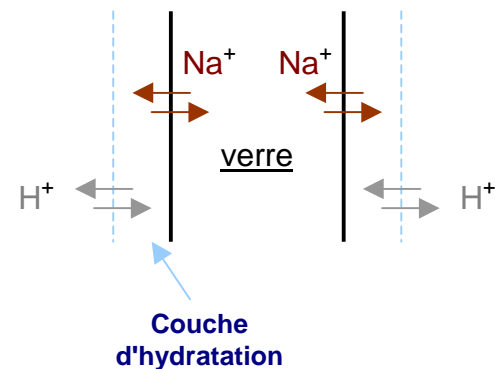
On par exemple des membranes de (K<sup>+</sup>,BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>) dans une membrane de polystyrène. Cette membrane mesure l'activité de K<sup>+</sup>.

### 4) Verres

En changeant les composition des verres, on change leur sélectivité. On peut faire des **verres H<sup>+</sup>**, sélectifs à H<sup>+</sup>.

Même si cet ion n'est pas présent dans la membrane, il interagit avec celle-ci grâce à la **couche d'hydratation** (interaction forte entre l'eau et la silice). C'est cette couche qui permet la sélectivité et la conductivité de la membrane.

Ce type d'électrode doit donc être conservé dans l'eau en permanence afin de conserver sa couche d'hydratation. Elle ne fonctionnerait plus en milieu anhydre, et parfois même irréversiblement.

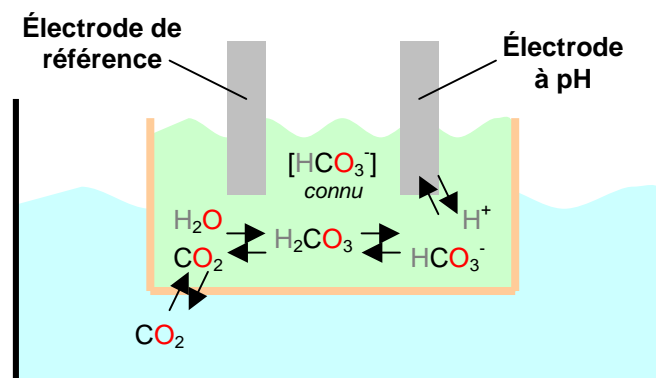


## V. Électrodes à gaz dissous

Au moins un des constituants de l'électrode est un gaz. Elle permet de détecter des gaz. On retrouve l'**électrode à hydrogène EH** et l'**électrode normale à hydrogène ENH**.

Ex : Électrode au CO<sub>2</sub>

La membrane est sélective au gaz CO<sub>2</sub> dissous. Celui-ci se retrouve transformé en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui augmente le pH. Une électrode à pH permet alors de connaître l'activité du CO<sub>2</sub> de la solution.



## VI\_ Électrodes à enzyme

Ces électrodes permettent de mesurer l'activité d'un substrat. Les enzymes sont insérées dans une membrane organique. Celles-ci doivent conserver leur conformation pour être active.

Ex : membrane mesurant l'activité en urée, grâce à l'uréase

