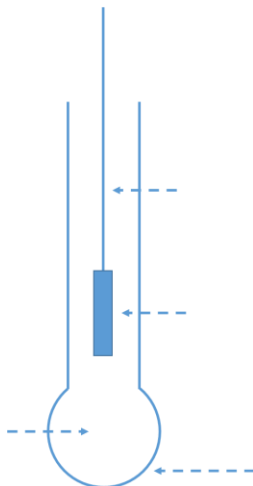


Dosage à l'aide d'une électrode spécifique.

L'électrode de verre, mise au point en 1909 par Fritz Haber, est une électrode de mesure principalement utilisée en pH-métrie. Son fonctionnement repose sur la différence de concentration en ions H_3O^+ de part et d'autre de la membrane en verre de l'électrode. Cette différence de concentration entraîne une différence de potentiels $E_{ext} - E_{int}$ entre la paroi externe et la paroi interne de la membrane.

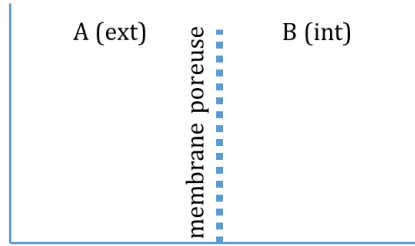
L'électrode est souvent combinée avec une électrode de référence interne à l'argent (fil d'argent en contact avec un précipité de $AgCl$ dans une solution de KCl saturée). La différence de potentiels aux bornes de l'électrode de verre combinée est $E = E_{ref} + E_{int} - E_{ext}$.

- 1) Compléter le schéma avec les éléments suivants : fil d'argent ; membrane de verre ; précipité de $AgCl$; solution de KCl saturée.



- 2) Donner la demi-équation électronique qui a lieu au niveau de l'électrode de référence (couple Ag^+/Ag).
- 3) Ecrire l'expression du potentiel de l'électrode de référence (E_{ref}) puis donner l'expression et la valeur du potentiel standard apparent du couple $Ag(+I)/Ag(0)$ en milieu chlorure.
- 4) Expliquer pourquoi le potentiel de l'électrode de référence est constant.

On s'intéresse maintenant à la différence de potentiels $E_{ext} - E_{int}$ entre la paroi externe et la paroi interne de la membrane. Pour comprendre les phénomènes mis en jeu, on représente le système par deux compartiments séparés par une membrane poreuse.



- 5) Dans le cas particulier où le compartiment A contiendrait une solution de $NaCl$ à la concentration 0,1 mol/L, que la membrane poreuse laisse passer tous les ions et que le compartiment B ne contient que de l'eau, quel serait l'état du système à l'équilibre ? Quel phénomène est responsable du transfert de matière entre les deux compartiments ?

Si la membrane poreuse ne laissait passer que les ions Na^+ , on observerait que la concentration en $NaCl$ dans le compartiment B resterait nulle. Par contre, si on plaçait une électrode dans chaque compartiment, on s'apercevrait qu'il existe une différence de potentiels donnée par la relation de

Nernst : $\Delta E = E_A - E_B = -\frac{RT}{zF} \times \log \left(\frac{a_{Na^+}^A}{a_{Na^+}^B} \right)$ avec z la charge de l'ion qui passe à travers la membrane.

Cette différence de potentiels est expliquée par une accumulation des ions Cl^- côté A et par une accumulation des ions Na^+ côté B. Cela provoque un champ électrique qui s'oppose à toute entrée supplémentaire d'ions Na^+ . La diffusion ne s'arrête pas pour autant ; elle est juste compensée par une migration inverse à cause du champ électrique. Un équilibre dynamique s'établit au niveau de la membrane.

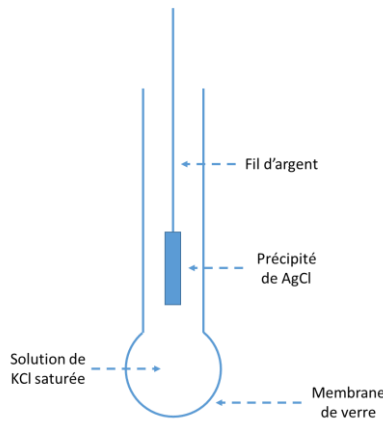
- 6) Dans le cas de l'électrode de verre utilisée pour mesurer le pH , écrire l'expression de la différence de potentiels $E_{ext} - E_{int}$ sachant que le verre ne laisse passer que les ions H_3O^+ .
- 7) Donner l'expression de $E_{ext} - E_{int}$ en fonction de pH_{ext} et pH_{int} les pH respectifs dans la solution et dans l'électrode de verre. Donner l'expression de la différence de potentiels aux bornes de l'électrode de verre combinée (on notera E_{ref} le potentiel de l'électrode de référence).
- 8) On souhaite que le potentiel de l'électrode de verre combinée ne dépende que de pH_{ext} . Donner une méthode permettant de fixer le pH_{int} .
- 9) Au final, le potentiel de l'électrode de verre combinée peut se mettre sous la forme $E = A - B \times pH_{ext}$. Comment fait-on d'un point de vue pratique pour déterminer les constantes A et B . Quel est le nom de cette opération ?

Données :

- $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,800 \text{ V}$
- $pK_s(AgCl) = 10$
- $\frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$

Corrigé :

1) Schéma complété :



2) La réaction au niveau de l'électrode de référence est : $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$.

3) Expression du potentiel de l'électrode de référence :

$$E_{ref} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log \left(\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}} \right)$$

On est en milieu chlorure. On introduit le $K_S = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-}$ dans l'expression de E_{ref} .

On en déduit que $a_{Ag^+} = \frac{K_S}{a_{Cl^-}}$ et que $E_{ref} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log(K_S) - 0,06 \times \log(a_{Cl^-})$.

On a donc $E_{Ag(+) / Ag(0)}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log(K_S)$

$$\text{A.N. : } E_{Ag(+) / Ag(0)}^0 = 0,800 + 0,06 \times \log(10^{-10}) = 0,800 - 0,600 = 0,200 \text{ V}$$

4) On a $E_{ref} = 0,200 - 0,06 \log(a_{Ag} \times a_{Cl^-})$. E_{ref} est fonction de a_{Cl^-} , donc a_{Cl^-} doit être constante pour que E_{ref} ne varie pas.

Dans la pratique on utilise une solution saturée en KCl (présence de cristaux de KCl) pour maintenir la concentration et l'activité des ions chlorure constantes.

5) On aurait des concentrations de NaCl égales à 0,05 mol/L dans les deux compartiments. C'est la diffusion de Fick.

6) La différence de potentiels est due à l'accumulation des ions H_3O^+ de part et d'autre de la membrane. On applique la formule de l'énoncé $\Delta E = E_{ext} - E_{int} = -\frac{RT}{F} \times \log \left(\frac{a_{H^+}^{ext}}{a_{H^+}^{int}} \right)$ avec $z = 1$.

7) On utilise la formule $pH = -\log(a_{H^+})$:

$$\Delta E = E_{ext} - E_{int} = \frac{RT}{F} \times (pH_{ext} - pH_{int})$$

D'après l'énoncé, la différence de potentiels aux bornes de l'électrode de verre est donnée par :

$$E = E_{ref} + E_{int} - E_{ext}$$

$$E = E_{ref} + \frac{RT}{F} \times (pH_{int} - pH_{ext})$$

8) On utilise une **solution tampon** pour fixer pH_{int} .

9) Par identification, on a $A = E_{ref} + \frac{RT}{F} \times pH_{int}$ et $B = \frac{RT}{F}$.

La différence de potentiels variant linéairement avec le pH , on mesure E pour deux solutions tampons dont le pH est connu (par exemple 4 et 10).

Il s'agit de l'étalonnage du pH-mètre.