Étude expérimentale d'une électrode à membrane spécifique : l'électrode à ions fluorure

par R. Combes, P. Letellier et N. Baffier

(Collaboration technique de D. Deville, Laboratoire de chimie physique enseignement, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris)

I. Introduction

R. Combes

Bien que l'emploi d'électrodes spécifiques soit largement décrit et recommandé (1 à 6) pour l'enseignement des Travaux pratiques au cours de manipulations intéressantes (préparation, titrages, dosages dans des produits d'usage courant...), assez peu d'importance semble avoir été attachée aux critères auxquels une électrode doit satisfaire pour être qualifiée de « spécifique » (4).

En fait, les étudiants chimistes, qui seront sûrement utilisateurs d'électrode spécifique, devraient au minimum être conscients des principales caractéristiques de cet outil analytique, par exemple telles qu'elles sont définies dans les livres de Durst ou Koryta (7, 8).

Le but du présent article est de décrire une manipulation effectuée par les étudiants de 1re année de cette école *, à l'aide de l'électrode spécifique d'ions fluorure, maintenant bien connue (7 à 9). Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence :
- la réponse de l'électrode ;
- la sélectivité par rapport à un ion donné ;
- la réalisation d'une courbe de titrage

et donnent lieu à de nombreuses et fructueuses discussions avec les étudiants.

II. Étude de la réponse de l'électrode

La force électromotrice ΔE de la cellule

$Hg(1)/Hg_2Cl_2(s)/KCl_{sat.}$	solution contenant les ions fluorure à la concentration C	membrane spécifique constituée d'un cristal de $LaF_3 + EuF_2$	$F^-, Cl^-/AgCl(s)/Ag(s)$

est mesurée pour différentes concentrations (C) de fluorure de sodium comprises entre 10^{-6}M et 1 M dans NaCl M.

L'étude de la courbe représentant ΔE en fonction de log C (une d'elles est représentée sur la figure 1), permet aux étudiants de remarquer plusieurs faits :
- l'électrode suit la loi de Nernst, puisque la f.é.m. varie selon :

$$\Delta E = cte - \frac{2{,}3RT}{F} \log C$$

dans un domaine de concentration important ($10^{-4,5}$ à $10^{-0,5}$) ;
- un léger désaccord apparaît entre la loi précédente à concentration de fluorure plus importante, ce qui est dû au fait que activités et concentrations ne peuvent plus être confondues ;

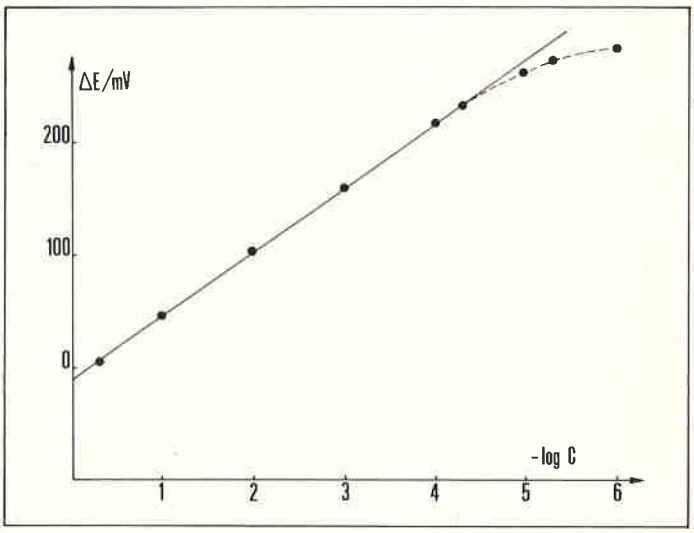

Figure 1. Potentiel de l'électrode indicatrice en fonction du logarithme de la concentration en ions fluorure.

- l'existence d'une courbure aux concentrations plus basses que 10^{-5} M, tout se passant alors comme s'il y avait plus d'ions fluorure que ceux réellement introduits. L'étudiant est ainsi amené à concevoir que l'électrode n'est peut-être pas parfaitement sélective ou que la solubilité intrinsèque du cristal de LaF_3, constitutif de l'électrode, joue un rôle. Les deux expériences suivantes permettent de vérifier ces hypothèses.

III. Étude de la sélectivité vis-à-vis des ions OH^-

Des discussions sur le mécanisme de conduction et le rôle que peut jouer la taille des ions, font comprendre qualitativement l'influence parasite des ions hydroxyde. Leur effet quantitatif peut être déterminé à l'aide de courbes représentant ΔE en fonction de log C, obtenues en mesurant la f.é.m. de la cellule ci-dessus pour diverses concentrations de OH^- comprises entre 10^{-2} et $10^{-1,3}$ M dans NaCl M. Un tel ensemble de courbes est représenté sur la figure 2 et peut être interprété en utilisant une formule du type de celle proposée par Eisenman (10) et démontrée plus récemment (8) :

$$\Delta E = cte + \frac{2{,}3RT}{F} \log \left[[F^-] + K_{OH^-}[OH^-] \right] \qquad (I)$$

Dans cette formule, K_{OH^-} représente le coefficient de sélectivité potentiométrique et peut être déterminé à partir des résultats expérimentaux, selon deux méthodes laissées au choix des étudiants.

Généralement, les valeurs de $\exp \frac{F(E - cte)}{2{,}3RT}$ sont représentées en fonction de $[OH^-]$. Autrement, il est possible de considérer les

* *École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Université Pierre-et-Marie-Curie.*

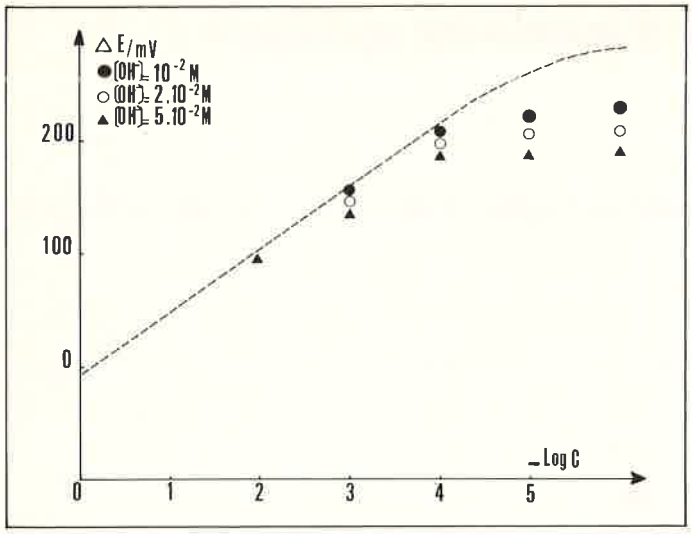

Figure 2. Potentiel de l'électrode indicatrice en fonction du logarithme de différentes concentrations en ion hydroxyde

● $[OH^-] = 10^{-2}$ M; ○ $[OH^-] = 2.10^{-2}$ M; ▲ $[OH^-] = 5.10^{-2}$ M.

mesures pour lesquelles $K_{OH^-} \frac{[OH^-]}{[F^-]} \ll 1$ (ceci est possible grâce à l'ordre de grandeur de K_{OH^-} déduit de la forme des courbes), pour lesquelles l'expression de ΔE peut se simplifier à :

$$\Delta E \simeq \text{cte} - \frac{2{,}3RT}{F} \log [F^-] - \frac{RT}{F} K_{OH^-} \frac{[OH^-]}{[F^-]}$$

$$= (\Delta E)_O - \frac{RT}{F} K_{OH^-} \frac{[OH^-]}{[F^-]}$$

où $(\Delta E)_O$ représente la f.é.m. obtenue lors de l'expérience décrite dans le paragraphe II, pour la même concentration d'ion fluorure en l'absence d'ions hydroxyde. La courbe représentant $\Delta E - (\Delta E)_O$ en fonction de $\frac{[OH^-]}{[F^-]}$ permet, lorsqu'elle est linéaire, la détermination de K_{OH^-} avec une approximation suffisante.
Pour les conditions expérimentales décrites ci-dessous, l'équation I est vérifiée et la valeur moyenne de K_{OH^-} est proche de 10^{-2}.

Remarque

En accord avec d'autres observations (7), un certain temps est nécessaire pour mesurer les valeurs de potentiel à l'équilibre, ici 10 à 20 minutes sont suffisantes en pratique, surtout aux concentrations élevées en ions OH^-.

IV. Étude d'une courbe de titrage

Une quantité connue de fluorure de potassium dans NaCl M est dosée par du nitrate de lanthane (III) préparé dans NaCl M.
La courbe potentiométrique correspondante, dont une est représentée sur la figure 3, fait apparaître trois parties dont il est important de discuter avec les étudiants :
• la première, avant le point équivalent, permet de vérifier le fonctionnement correct de l'électrode, puisque ΔE y varie comme

$$\Delta E = \text{cte} - \frac{2{,}3RT}{F} \log (1 - 3\alpha)$$

où α représente le rapport de la concentration de lanthane (III) ajouté à celle initiale de F^- ;
• la deuxième, autour du point équivalent, dont la position est très asymétrique, permet de calculer approximativement la concentration de fluorure en équilibre avec le cristal de LaF_3. En particulier, cette valeur permet d'expliquer qualitativement la courbure de la droite d'étalonnage pour des concentrations de fluorure inférieures à $10^{-4,5}$;
• la troisième, au-delà du point équivalent, permet de déterminer la valeur du produit de solubilité de LaF_3, fort proche de celle donnée par Lingane (11), et de montrer que l'électrode est toujours indicatrice de F^-, même pour des concentrations inférieures à $10^{-4,5}$, à condition d'être en présence d'un couple accepteur-donneur de cette particule. Il suffit pour cela de vérifier que ΔE varie alors comme :

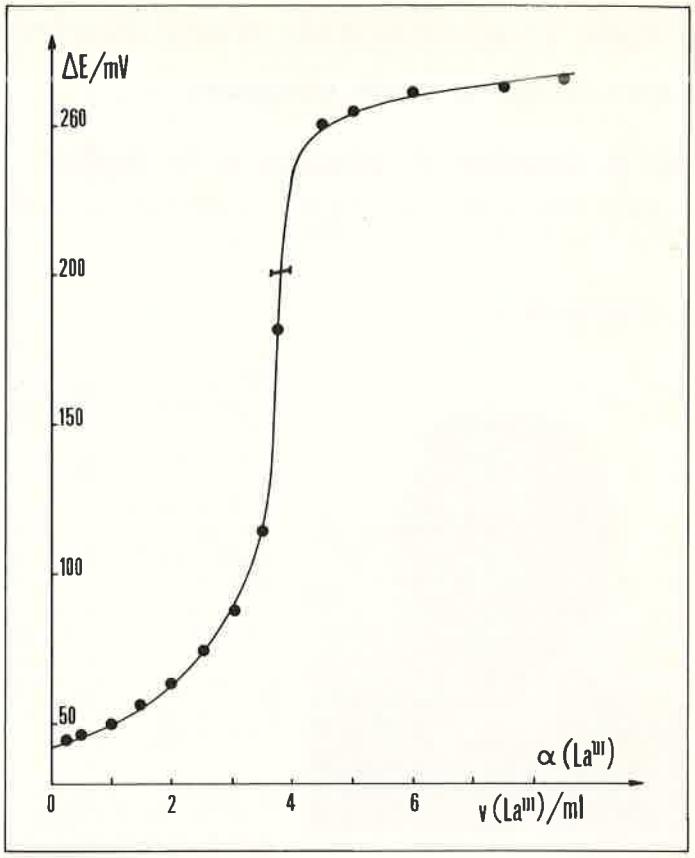

Figure 3. Courbe de titrage potentiométrique de 10 ml de NaF 0,5 M par La $(NO_3)_3$ 0,44 M.

$$\Delta E = \text{cte} + \frac{2{,}3RT}{F} \log (3\alpha - 1)$$

V. Conclusion

Grâce à cet ensemble de résultats, les étudiants prennent conscience des principales caractéristiques d'emploi de cette électrode spécifique :
• domaine d'utilisation ;
• effet de la solubilité propre de LaF_3, bien que la valeur du produit de solubilité du fluorure de lanthane fraîchement précipité ($10^{-17,6}$) soit légèrement supérieure à celle du monocristal ;
• influence parasite des ions hydroxyde et le domaine de pH dans lequel cette électrode doit être employée.

VI. Appareillage et mode opératoire

Appareillage
Le potentiel de l'électrode spécifique d'ions fluorure (modèle PF4 de Tacussel) est mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé, à l'aide d'un pH mètre Tacussel modèle U8.
Le dosage par La (III) est effectué à l'aide d'une microburette.

Solutions
Les solutions d'ions fluorure $10^{-0,7}$, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} M sont préparées par dilution avec NaCl 1 M d'une solution mère étalon obtenue en dissolvant 42 g de NaF sec (Merck) dans NaCl M.
Les solutions d'ions fluorure 10^{-3}, 10^{-4}, $10^{-4,3}$, 10^{-5}, $10^{-5,3}$, 10^{-6} M sont préparées par dilution avec NaCl 1 M d'une solution mère étalon obtenue en dissolvant 0,42 g de NaF sec dans NaCl M.
Les mêmes solutions, mais en présence d'ions hydroxyde, sont obtenues par ajouts de 1, 3 ou 5 ml d'une solution de NaOH M dans NaCl 1 M avant les dilutions mentionnées ci-dessus.
La solution de lanthane (III) est préparée par dissolution de la quantité correspondante (200 g par litre) de $La(NO_3)_3$ dans NaCl 1 M.

Remarque
Le chlorure de sodium molaire est employé afin de fixer la force ionique de toutes les solutions.

Remerciements
Ces expériences ont été effectuées dans le Département de chimie-physique dirigé par le Professeur B. Trémillon, que les auteurs tiennent à remercier pour ses nombreuses suggestions et son aide scientifique.

Bibliographie

(1) A. Covington et J. Thain, *J. Chem. Éduc.*, 1972, **49,** 554.
(2) J. Davies, G. Moody et J. Thomas, *Analyst*, 1972, **97,** 87.
(3) G. Griffiths, G. Moody et J. Thomas, *Analyst*, 1972, **97,** 420.
(4) R. Lamb, D. Natusch, J. O'Reilly et N. Watkins, *J. Chem. Éduc.*, 1973, **50,** 433.
(5) T. Light et C. Cappucino, *J. Chem. Éduc.*, 1975, **52,** 247.
(6) B. Lloyd, F. O'Brien et D. Wilson, *J. Chem Éduc.*, 1976, **53,** 328.
(7) « Ion-Selective Electrodes », R. Durst Editor, NBS Special Publication 314, Washington, 1969.
(8) « Ion-Selective Electrodes », J. Koryta, Cambridge University Press, 1975.
(9) M. Frant et J. Ross, *Science*, 1966, **154,** 3756.
(10) G. Eisenman, « Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations », Marcel Dekker, New York, 1967.
(11) J. Lingane, *Anal. Chem.*, 1968, **40,** 935.

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 40 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.
Il ne sera pas délivré de facture.