

## Coulométrie

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 18 mai 2020

*Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.*

**Mots-clés :** coulométrie directe, titrage coulométrique, méthode de Karl Fischer, électrogravimétrie.

**Niveau :** L3

**Pré-requis :**

- Différence entre dosage et titrage [L1]
- Lien entre courant et charge [L1]
- Oxydoréduction (demi-équations, oxydant et réducteur, ...) [L1]
- Courbes intensité-potentiel [L2]
- Electrolyse [L2]
- Montage à deux ou à trois électrodes [L2]

**Bibliographie :**

- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : ★ ]
- Skoog, *Fundamentals of analytical chemistry* [Niveau : ★★ ]
- Rouessac, *Analyse chimique* [Niveau : ★★ ]
- le Maréchal, *BUP* (2015) **109**, n°972 (pp. 403-419) [Niveau : ★ ]
- Barbe, *Chimie organique et minérale* [Niveau : ★ ]

## Plan proposé

<b>I - Coulométrie directe</b>	<b>1</b>
A/ A potentiel imposé . . . . .	1
B/ A intensité constante . . . . .	2
<b>II - Titrages coulométriques</b>	<b>3</b>
A/ Dosage de la vitamine C . . . . .	3
B/ Méthode de Karl Fischer . . . . .	4
<b>III - Electrogravimétrie</b>	<b>5</b>

## Introduction pédagogique

Ce cours introduit de nouvelles méthodes de dosages, autres que la potentiométrie ou l'ampérométrie, pour des analytes électroactifs. On introduit ainsi des méthodes plus couramment utilisées dans l'industrie.

On inclut l'électrogravimétrie à ce cours intitulé "Coulométrie", bien qu'il ne s'agisse pas d'une méthode coulométrique. Puisque les deux méthodes reposent sur l'électrolyse d'un réactif, il est plus abordable pour les élèves de les présenter ensemble.

### Difficultés :

- faire la différence entre dosage et titrage dans le cadre de la coulométrie ;
- comprendre pourquoi l'électrogravimétrie n'est pas une méthode coulométrique.

### Exemples de TP :

- Dosage coulométrique de la vitamine C ;
- Détermination du taux d'humidité d'un solide ou d'une solution organique par la méthode de Karl Fischer ;
- Affinage du cuivre par électrolyse ;
- Dosage de l'aspirine par électrogravimétrie.

## Introduction

**Définition – Coulométrie** : détermination de la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une réaction électrochimique.

A partir de la quantité d'électricité, reliée au nombre d'électrons échangés au cours de la réaction, on peut remonter à la quantité de réactif consommé. On peut ainsi doser des espèces par cette méthode.

**Objectifs** – Connaître les différentes méthodes de dosage par coulométrie et électrogravimétrie.

## I - Coulométrie directe

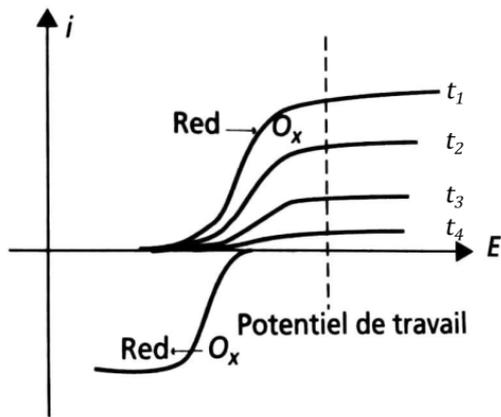
### A/ A potentiel imposé

Cette méthode consiste à imposer un potentiel sur l'électrode travail pour lequel seul l'analyte réagit via une réaction d'oxydoréduction. Il est donc le seul responsable du transfert électronique.

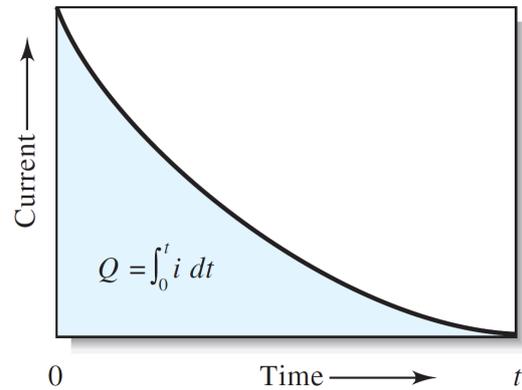
On mesure l'évolution du courant en fonction du temps au cours de l'électrolyse. Pour cela, on utilise un montage à trois électrodes ainsi qu'un potentiostat.

La courbe de coulométrie est une exponentielle décroissante. La fin de l'électrolyse est repérée par l'annulation du courant.

En intégrant cette courbe, on peut remonter à la charge ayant circulé dans le circuit pendant l'expérience et donc à la quantité d'analyte présent en solution.



**Figure 1** – Evolution des courbes intensité-potentiel au cours de la coulométrie directe à potentiel imposé (**Source** : Miomandre (p. 157)).

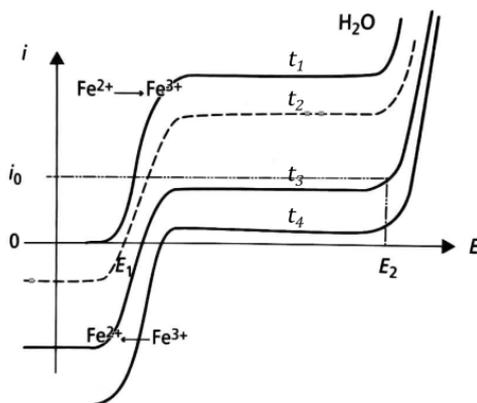


**Figure 2** – Courbe de coulométrie directe à potentiel imposé (**Source** : Skoog (p. 597)).

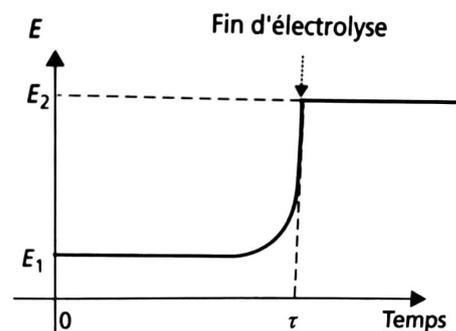
La coulométrie directe à potentiel imposé a permis de découvrir plus de 55 éléments du tableau périodique, issus de composés inorganiques. Aujourd'hui, elle est très utilisée pour synthétiser ou analyser des composés organiques.

## B/ A intensité constante

Cette méthode est semblable à celle décrite précédemment. La différence tient dans le fait que l'on impose le courant traversant les électrodes et l'on mesure la réponse en potentiel au cours de l'électrolyse.



**Figure 3** – Evolution des courbes  $i - E$  au cours de la coulométrie directe à intensité constante (**Source** : Miomandre (p. 162)).



**Figure 4** – Courbe de coulométrie directe à intensité constante (**Source** : Miomandre (p. 161)).

La courbe de coulométrie directe correspond à un saut de potentiel à la fin de l'électrolyse.

On remarque alors qu'il est nécessaire d'imposer une intensité la plus faible possible pour ne pas que le saut de potentiel ait lieu trop en amont de la fin de l'électrolyse.

Pour déterminer la concentration de l'analyte, on peut remonter à la charge en utilisant le fait que l'intensité imposée est constante au cours du temps :  $Q = I \tau$ .

Généralement, on utilise cette méthode lorsque l'analyte est à l'état solide sur l'électrode.

## II - Titrages coulométriques

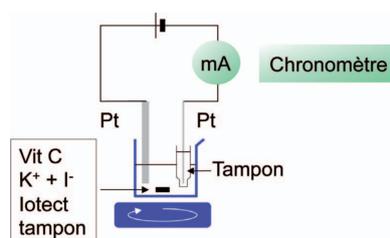
Les titrages coulométriques permettent de déterminer la concentration en l'analyte par réaction avec une espèce titrante qui est préparée *in situ*, par électrolyse de son précurseur. Il n'y a donc pas besoin de burette pour introduire le réactif titrant. Cette électrolyse se fait usuellement à intensité constante pour facilement déterminer la concentration de l'analyte à partir de la durée de l'électrolyse.

Par la suite, on va étudier deux titrages coulométriques qui pourront être réalisés en TP.

### A/ Dosage de la vitamine C

| **Source** – BUP (p. 407).

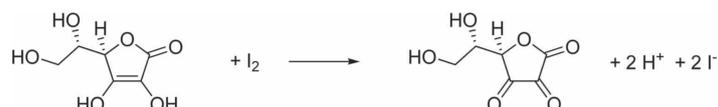
On place dans la cellule électrochimique la vitamine C à titrer, de l'iodure de potassium ainsi que de l'iotect (indicateur coloré). Pour imposer le courant de l'électrolyse, on utilise une alimentation stabilisée reliée à deux électrodes indicatrices.



**Figure 5** – Montage pour le titrage de la vitamine C (**Source** : BUP (p. 407)).

Le réactif titrant est le diiode. Il est préparé par oxydation des ions iodures :  $2 I^- = I_2 + 2 e^-$ , permise par la réduction de l'eau à la cathode.

Le diiode qui est très oxydant oxyde immédiatement la vitamine C selon la réaction :



**Figure 6** – Equation-bilan du titrage de la vitamine C par le diiode (**Source** : BUP (p. 407)).

Dès lors que toute la vitamine C est consommée, le diiode reste en solution. On observe alors la persistance d'une coloration bleue sombre (due à l'association entre le diiode et l'iotect). Il faut alors arrêter le chronomètre (qui a été déclenché au début de l'électrolyse).

On peut ainsi à partir de la charge qui a été apportée au milieu par l'électrolyse remonter à la quantité de diiode qui a été formé et donc à la quantité de vitamine C présente initialement dans le milieu.

## B/ Méthode de Karl Fischer

### 1) Réaction de titrage

On peut déterminer le taux d'humidité d'un solide ou d'un solvant organique grâce à la méthode de Karl Fischer.

Cette méthode de titrage repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode :



Cette réaction conduit à la consommation de deux molécules d'eau.

La quantitativité de la réaction est assurée par l'ajout d'une base pour consommer les acides formés et donc déplacer l'équilibre. La base historiquement utilisée était la pyridine. Aujourd'hui, on utilise des bases moins odorantes comme l'imidazole.

En pratique, la réaction se fait dans un solvant tel que le méthanol pour dissoudre à la fois le diiode et le dioxyde de soufre. Ce dernier réagit alors avec le méthanol :  $CH_3OSO_2H$ . L'association d'iodure de potassium, dioxyde de soufre, pyridine et méthanol est appelée **réactif de Karl Fischer**.

La réaction de titrage devient :



où seule une molécule d'eau est consommée.

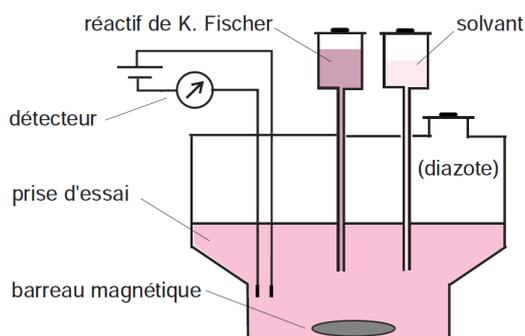
### 2) Titrage coulométrique

Le dispositif expérimental est isolé de l'atmosphère afin d'éviter la présence d'eau résiduelle qui pourrait fausser la mesure.

Avant le titrage coulométrique, le titre du réactif de Karl Fischer (son équivalent en eau [g/L]) est déterminé par ajout d'une quantité connue d'eau.

La première étape du titrage est la génération *in situ* du diiode par électrolyse de l'iodure de potassium.

Le titrage se fait généralement dans un dispositif automatique. Le diiode est généré par impulsion de courant entre les deux électrodes indicatrices. Lorsque toute l'eau est consommée, le diiode s'accumule et le détecteur est parcouru par un courant plus intense. Il arrête alors la mesure et détermine automatiquement le taux d'humidité de l'échantillon à partir de la charge qu'il a apporté à la cellule.

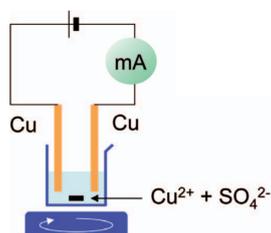


**Figure 7** – Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la méthode de Karl Fischer (Source : Rouessac (p. 409)).

### III - Electrogravimétrie

L'électrogravimétrie n'est pas une méthode coulométrique (on ne cherche pas à mesurer la charge que l'on a apporté au système électrochimique), mais elle repose également sur une électrolyse. Cette méthode n'est pas seulement une méthode de dosage, elle permet également d'obtenir un métal au degré d'oxydation 0 ou de le purifier.

| **Exemple** – Affinage du cuivre par électrogravimétrie (Source : Barbe (p. 225)).

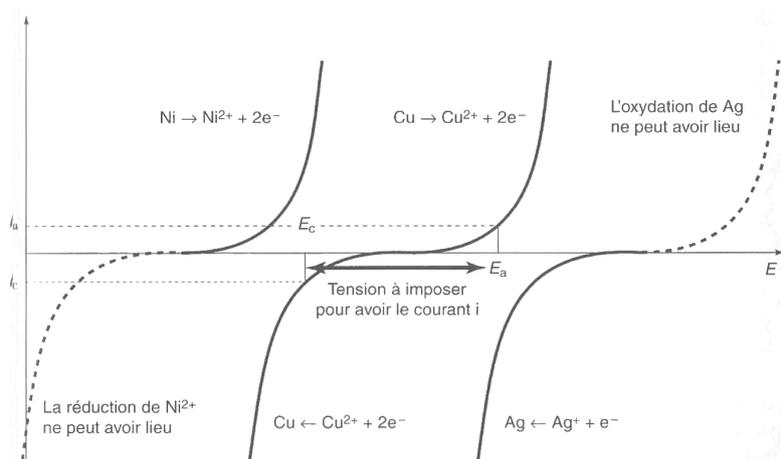


**Figure 8** – Montage d'électrogravimétrie pour l'affinage du cuivre (Source : BUP (p. 404)).

On peut purifier du cuivre contenant des impuretés (argent, nickel, ...) par électrolyse. Pour cela, on impose un courant ou une tension entre une plaque de cuivre à purifier et une plaque de cuivre considérée comme pure. Ces deux électrodes trempent dans une solution de sulfate de cuivre.

La tension appliquée permet l'oxydation  $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$  au niveau de la plaque de cuivre à purifier et la réduction  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$  au niveau de l'électrode de cuivre "pure". Elle ne doit pas être trop grande pour ne pas réduire de l'argent sur l'électrode de cuivre "pure" (figure 9).

La solution se charge ainsi en ions métalliques (cuivre, nickel, ...) tandis que les métaux plus nobles (or, argent, ...) ne sont pas oxydés. Il reste sous forme solide et forment des boues qui seront ensuite purifiées pour les extraire.



**Figure 9** – Courbes intensité-potential pour l'affinage du cuivre (Source : Barbe (p. 226)).

En pesant les électrodes avant et après l'électrolyse, on peut remonter à la masse de cuivre qui a été purifiée au cours de l'électrolyse. On peut également déterminer le rendement de l'électrolyse en chronométrant l'expérience et en imposant un courant constant.

## Conclusion

On peut utiliser la coulométrie, c'est-à-dire mesurer la quantité de charge ayant circulé dans la cellule électrolytique, afin de déterminer la concentration en un analyte. Pour cela, on peut utiliser la coulométrie directe, à potentiel ou courant imposé, ou des techniques de titrage. La fin du titrage peut être déterminée par diverses méthodes : indicateur coloré, mesure du courant, ...

Une autre technique de dosage utilisant l'électrolyse est l'électrogravimétrie. Elle permet essentiellement d'obtenir et de purifier des métaux.