

## **Module de Chimie**

*Élément de*

# **Chimie Instrumentale**

**Filière : Génie Biologique**

**Prof. Ilham Kirm**

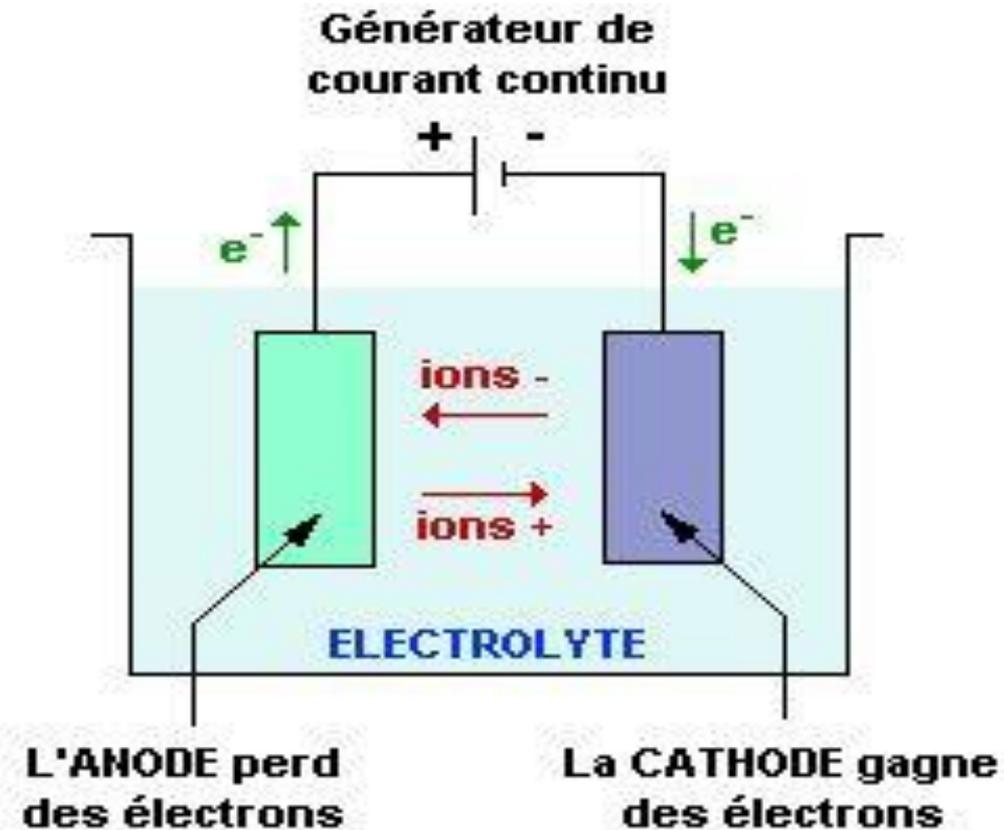
**CONDUCTIBILITÉ ELECTRIQUE DES  
SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES AQUEUSES  
&  
POTENTIOMETRIE**

# I. TRANSPORT DES IONS PAR ELECTROMIGRATION

## 1. Action du champ électrique sur les ions

Un champ électrique appliqué à la solution provoque un mouvement des ions de la solution électrolytique et entraîne le passage d'un courant dit de migration.

La quantité d'électricité transportée par les ions est répartie proportionnellement à leur concentration, leur charge et la vitesse à laquelle ils se déplacent (mobilité).



## 2. Mobilité des ions

En appliquant une différence de potentiel  $U$  entre deux électrodes distantes de  $l$ , on crée un champ électrique  $E$  tel que :

$$E = \frac{U}{l} \quad U \text{ [V]}, l \text{ [cm]}, E \text{ [V.cm}^{-1}\text{]}$$

Le champ électrique  $E$  exerce une force  $F$  sur chaque ion telle que:

$$F = z_j e E$$

Dans le vide, l'ion prendrait un mouvement uniformément accéléré; en présence du solvant, celui-ci exerce des forces de frottement et le mouvement de l'ion devient uniforme.

**L'évaluation des forces de frottement dépend de la valeur du nombre de Reynolds.**

Ce nombre vaut :

$$R e = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

où  $v$  représente la vitesse,  $d$  le diamètre de la particule en mouvement,  $\rho$  la densité du milieu et  $\eta$  la viscosité.

Dans le cas d'un ion se déplaçant en solution aqueuse où:

$$v \approx 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}; d \approx 10^{-8} \text{ cm}; \eta \approx 10^{-2} \text{ poise}; \rho \approx 1$$

$$R e = 10^{-10} \quad \text{valeur très faible.}$$

Dans ce cas, la force de frottement est donnée par la loi de Stokes, où  $r$  est le rayon de l'ion hydraté.

$$F = 6\pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot v$$

En raison de la proportionnalité avec la vitesse  $v$ , cette force équilibre rapidement la force électrique si bien que l'ion prend presque instantanément une vitesse limite  $v_1$  définie par:

$$E \cdot z_i \cdot e = 6\pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot v_1$$

D'où  $v_1 = \frac{E \cdot z_i \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}$  et  $u_i = \frac{v_1}{E}$  : mobilité de l'ion  $i$

Donc

$$u_i = \frac{z_i \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

Cette mobilité est exprimée en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ .

Le freinage dû aux interactions ioniques (attraction ion-ion et ion-solvant) sera d'autant plus important que la concentration ionique sera élevée. **Il s'ensuit que les mobilités ioniques augmenteront avec la dilution** et qu'il faudra définir des mobilités à dilution infinie pour avoir une caractéristique de la mobilité propre à une espèce anionique ou cationique  $u_+^0$  et  $u_-^0$ .

# Ordre de grandeur des mobilités

Cations	$10^4 \cdot u_+^{\circ}$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ )	Anions	$10^4 \cdot u_+^{\circ}$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ )
$\text{H}^+$	33	$\text{OH}^-$	18
$\text{Li}^+$	3,5	$\text{Cl}^-$	6,85
$\text{Na}^+$	4,6	$\text{Br}^-$	7
$\text{K}^+$	6,75	$\text{NO}_3^-$	6,5
$\text{Fe}^{3+}$	4,6	$\text{MnO}_4^-$	5,6

$$3 \cdot 10^{-4} < u_i^{\circ} < 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1},$$

Exception  $u_-(\text{OH}^-) = 18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  ;  $u_+(\text{H}^+) = 33 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  )

### 3. Nombre de transport.

La densité de courant représentant la contribution d'un ion  $j$  dans le transfert du courant est :

$$i_j = |z_j| F C_j u_j E$$

Soit un électrolyte symétrique ( $z_+ = z_-$ ).

$$i_+ = z_+ F C_+ u_+ E \quad \text{et} \quad i_- = z_- F C_- u_- E \quad \text{avec } C_+ = C_-$$

Donc si  $u_+ \neq u_-$  alors  $i_+ \neq i_-$

*Donc les cations et les anions ne transportent pas la même densité de courant.*

Ceci nous amène à introduire le concept du **nombre de transport** qui est la fraction du courant total transportée par un ion de type déterminé.

$$t_j = \frac{i_j}{i_T} = \frac{i_j}{\sum_j i_j} \quad \text{On voit donc que} \quad \sum_j t_j = 1$$

**Exemple :**

*Considérons une solution de HCl dans l'eau :*



$$t_{H^+} = \frac{i_+}{i_+ + i_{Cl^-}} = \frac{z_+ F C_+ u_+ E}{z_+ F C_+ u_+ E + z_- F C_- u_- E} \Rightarrow t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

Généralisation :

$$t_j = \frac{u_j}{\sum_j u_j}$$

Les nombres de transport ne varient pas beaucoup avec la concentration, rapport de mobilité, qui varie de la même manière avec la concentration.

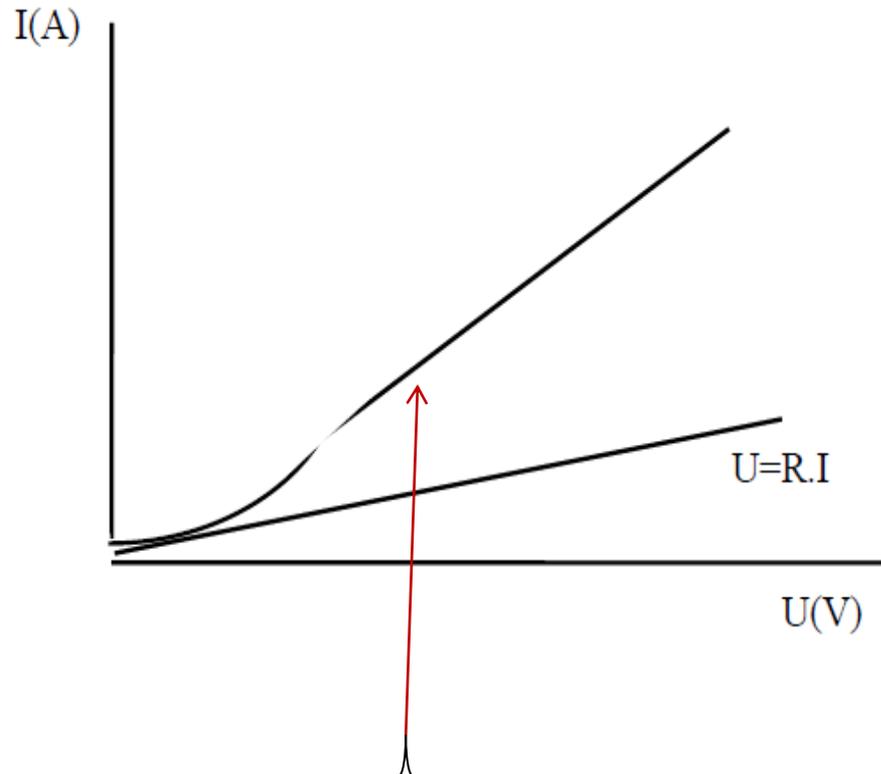
L'ion  $\text{H}^+$  est environ **5** fois plus mobile que l'ion  $\text{K}^+$

$t_{\text{H}^+} = \frac{5}{6} = 83 \%$       donc 83% du courant de migration est transporté par  $\text{H}^+$ .

$t_{\text{Cl}^-} = 17 \%$       donc 17% du courant de migration est transporté par  $\text{Cl}^-$ .

### 3. Conductivité des solutions électrolytiques

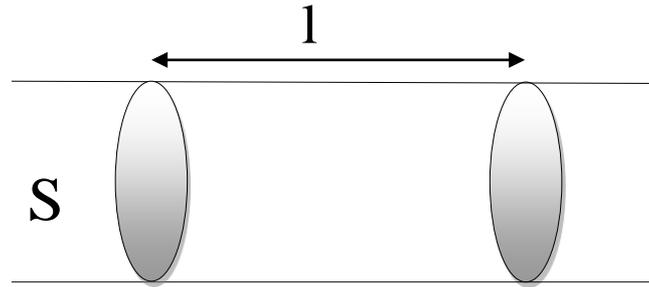
#### a. Solutions électrolytiques et loi d'Ohm



*Si on applique une tension à un électrolyte l'allure de la courbe est modifiée.*

*Cet écart de la loi d'Ohm est dû aux phénomènes de polarisation se produisant aux électrodes qui altèrent soit les électrodes, soit la solution.*

Pour définir la résistance  $R$  d'une solution, il faut la matérialiser à l'aide, par ex, de 2 électrodes fixes circulaires de section  $S$ , distantes de  $l$  cm.



Dans ces conditions, la résistance se définit de la même façon que celle d'un conducteur métallique par:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

où  $\rho$  est la résistivité spécifique en  $\Omega \text{ cm}$  ( $R = \rho$  pour  $\frac{l}{S} = 1$ )

**Remarque :** Pour les électrolytes, la mesure de la résistance s'effectue à l'aide d'un pont de Wheatstone alimenté en courant alternatif. La constante de cellule de mesure est déterminée une fois pour toutes par étalonnage dans une solution de résistivité spécifique bien connue.

On utilise plus couramment la conductance  $G$  qui est l'inverse de la résistance.

$$G = \frac{1}{R} = \chi \frac{S}{l} \text{ en } \Omega^{-1}$$

$\chi \left[ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \right] = \frac{1}{\rho}$  est la conductivité spécifique de l'électrolyte.

Le transport du courant dans une solution électrolytique étant assuré par l'intermédiaire de tous les ions, la conductivité d'une solution dépendra donc essentiellement :

- i. du nombre d'ions présents, c'est-à-dire de la concentration ;
- ii. des caractéristiques propres à chaque type d'ions à savoir leur charge et leur mobilité.

On doit donc s'attendre à ce que  $\chi$  varie avec la concentration et dépende par ailleurs de la mobilité des ions et du degré de dissociation de l'électrolyte si celui-ci est faible.

***b. Conductibilité molaire :***

$$\Lambda_m = \frac{\chi}{C} \quad (\text{C s'exprime en mol/cm}^3 \text{ et } \Lambda \text{ en } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \chi}{C}$$

(C s'exprime en mol/l)

### *c. Conductibilité équivalente :*

Pour s'affranchir de la charge des ions, on définira la conductivité équivalente  $\Lambda$  par:

$$\Lambda = \frac{1000 \chi}{C_{\text{éq}}} = \frac{1000 \chi}{z C}$$

$z$  charge commune

$$z = \nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$$

$$\Lambda = \frac{1000 \chi}{\nu_+ z_+ C}$$

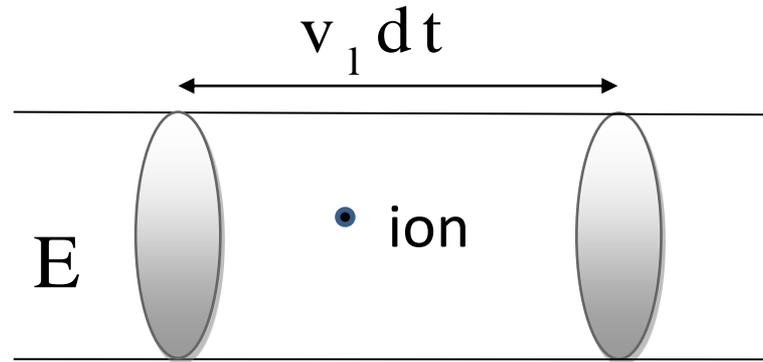
( $C$  est en mol/l)

Ou encore  $\Lambda = \frac{\Lambda_m}{\nu_+ z_+}$  ( $\Lambda$  en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ )

$C_{\text{éq}} = \nu_+ z_+ C$  est la concentration équivalente elle s'exprime en mole équivalent/l.

#### *d. Relation entre conductivité équivalente et mobilité.*

Considérons le nombre de charges transportées par le passage des ions aux électrodes. Pendant la durée de temps  $dt$ , tous les ions traversant les deux électrodes sont compris dans un cylindre de section  $S$  et de hauteur  $v_1$ .



Nous raisonnons sur un seul type d'ions, soit  $x$  le nombre de ces ions contenu dans le volume  $v_1 dt$

$$x = N_a \frac{C}{1000} S v_1 dt \quad N_a : \text{nombre d'Avogadro}$$

La quantité de charges correspondant est :

$$dq = z e x \Rightarrow dq = e N_a \frac{z C}{1000} S V_1 dt = F \frac{C_{\text{éq}}}{1000} S V_1 dt$$

avec  $F = e N_a$  et  $C_{\text{éq}} = z C$

Or l'intensité de courant est :  $I = \frac{dq}{dt}$

Par conséquent :  $I = F \frac{C_{\text{éq}}}{1000} S V_1 = F \frac{C_{\text{éq}}}{1000} S u E$

Par ailleurs, la loi d'Ohm donne :  $I = \chi S E$  et  $\Lambda = \frac{1000 \chi}{C_{\text{éq}}}$

Nous obtenons :  $\Lambda = F u$

Cas d'un sel symétrique | 1,1 | :

$$\Lambda_+ = F u_+ \quad \text{et} \quad \Lambda_- = F u_-$$

Par conséquent

$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_- = F (u_+ + u_-)$$

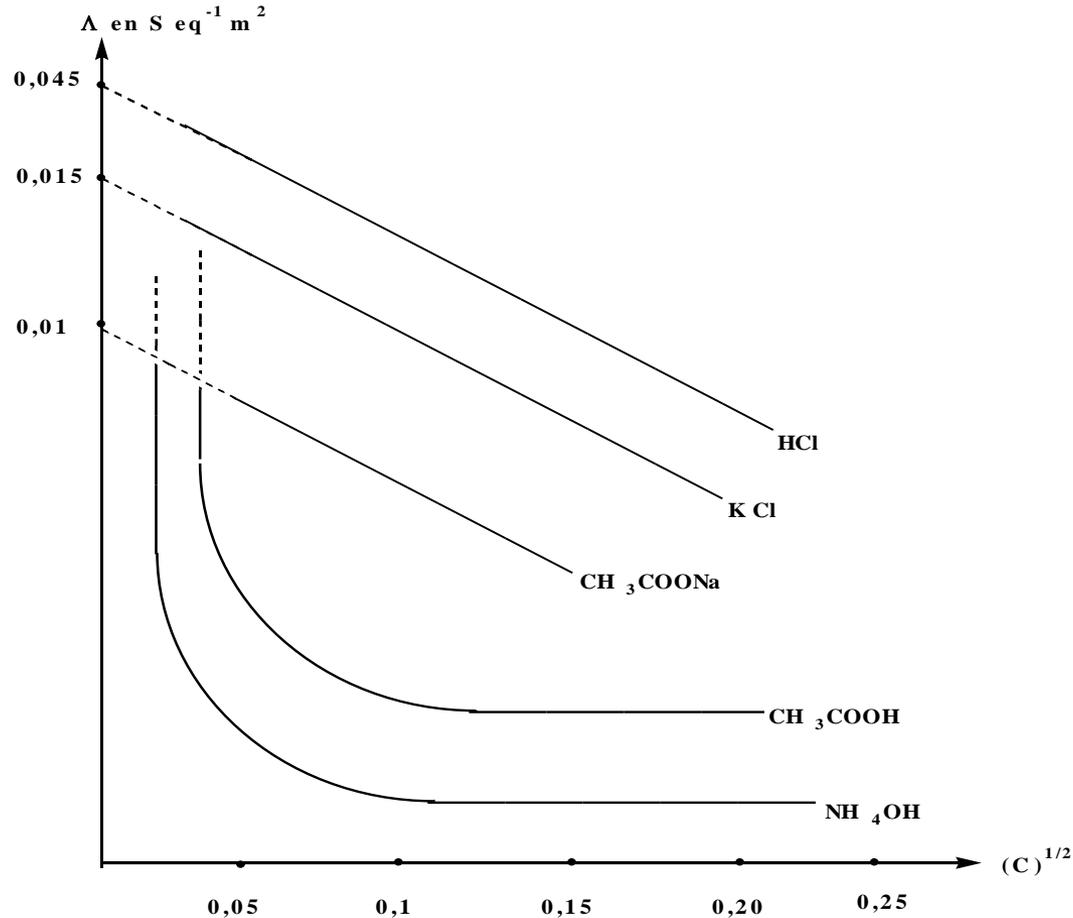
Lorsque la concentration  $C \rightarrow 0$  alors  $\Lambda \rightarrow \Lambda^\circ$

$$\Lambda^\circ = F (u_+^\circ + u_-^\circ)$$

**Remarque:**

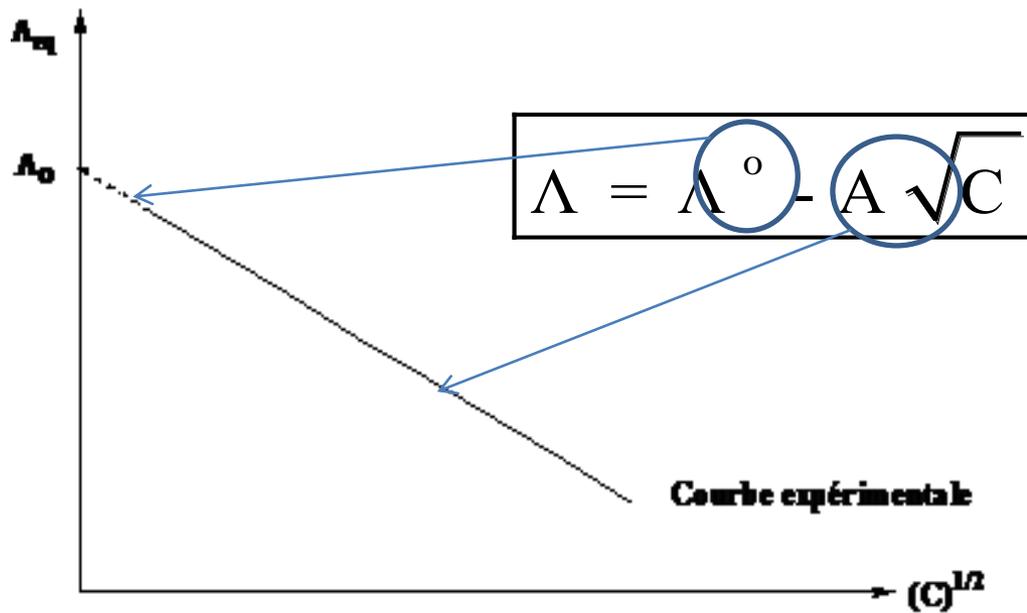
*Pour un électrolyte faible, on remplace  $C$  par  $\alpha C$ ;  $\alpha$  étant le coefficient de dissociation.*

## 4. Variation de la conductivité équivalente avec la concentration. Conductivité équivalente limite. Loi de Kohlrausch



### *a. Electrolytes Forts.*

Kohlrausch a montré expérimentalement que la conductivité équivalente est une fonction affine de  $\sqrt{C}$  :



## Interprétation

Cette variation avec la concentration vient de l'interaction entre les ions. Si la solution est concentrée, un ion devient moins mobile car les ions de signe contraire qu'il croise dans sa migration sont à une distance moyenne plus petite et ralentissent son mouvement.

Les mobilités (et donc la conductibilité équivalente) tendent à devenir indépendantes de la concentration à dilution infinie.

## *b. Electrolytes faibles.*

Les électrolytes faibles sont partiellement dissociés tels que les acides faibles, les bases faibles et quelques sels qui sont partiellement dissociés dans l'eau (exemple :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,.....).

Dans un électrolyte faible, par exemple un acide faible AH, seulement une faible proportion de molécules AH, introduites initialement à la concentration globale C, est dissociée en ions  $\text{A}^-$  et  $\text{H}^+$  suivant un équilibre de type



au quel on peut appliquer la loi d'action de masse :

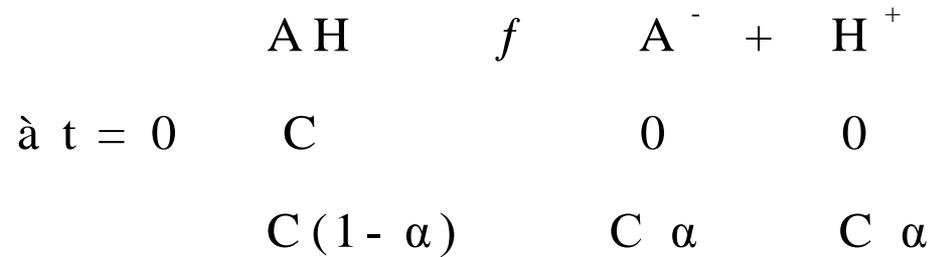
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

$K_a$  constante de dissociation qui dépend uniquement de la température.

# Degré de dissociation $\alpha$

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre total de molécules introduites}} \quad ; \quad 0 < \alpha < 1$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H^+]}{C} \quad \text{et} \quad \frac{[AH]}{C} = 1 - \alpha$$



$$K_a = \frac{(C \alpha)^2}{C (1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \text{ou} \quad C = K_a \times \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} \right)$$

On remarque qu'à dilution infini ( $C \rightarrow 0$ ),  $\alpha$  tend vers 1 c.à.d. aux faibles concentrations les électrolytes faibles se comportent comme des électrolytes forts en se dissociant complètement : il s'agit de **la loi de dilution d'Ostwald**.

On remarque aussi que contrairement aux électrolytes forts où la concentration des espèces présentes en solution est  $C$ , pour les électrolytes faibles est  $\alpha C$ , d'où la loi de Kohlrausch pour les électrolytes faibles s'écrit comme :

$$\frac{10^3 \chi}{\alpha C} = \Lambda^\circ - B \sqrt{\alpha C}$$

Si l'on continue à appeler conductivité équivalente le rapport  $\Lambda_{\text{eq}} = \frac{10^3 \chi}{C_{\text{eq}}}$

on en déduit :

$$\Lambda = \alpha \left( \Lambda^\circ - B \sqrt{\alpha C} \right)$$

A dilution infini ( $C < 10^{-3}$  mol/l) le terme  $B \sqrt{\alpha C}$  peut être négligé

On obtient :

$$\alpha \approx \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0} \quad \text{et} \quad K_a = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$

Permet d'évaluer  $\alpha$  et  $K_a$  à une concentration donnée par mesure de  $\Lambda$

**Remarque:** Contrairement aux électrolytes forts, pour un électrolyte faible, à cause de la présence du terme  $\alpha$ , la relation de Kohlrausch ne se prête à aucune extrapolation graphique facile qui permet de déterminer la conductivité équivalente limite  $\Lambda^0$ . Néanmoins, en raison de la loi d'additivité ou de migration indépendante de Kohlrausch  $\Lambda^0$  est facile à calculer.

### *d. Lois d'additivité de Kohlrausch*

La conductivité équivalente limite de tout électrolyte fort binaire est la somme de deux termes qui, pour un solvant et une température donnés, sont caractéristiques l'un de l'anion, l'autre du cation.

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda_{+}^{\circ} + \Lambda_{-}^{\circ}$$

### **Application de la loi de Kohlrausch**

$$\Lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^{\circ}(\text{H}^+) + \Lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda^{\circ}(\text{HCl}) - \Lambda^{\circ}(\text{NaCl})$$

Pour une solution contenant plusieurs types d'ions, chaque ion participe à la conductivité totale par une part proportionnelle à sa concentration équivalente :

$$10^3 \chi = \sum_i \Lambda_i^{\circ} C_{\text{eq}}(i)$$

## Conductivités ioniques limites à 25 °C.

Cations	$\Lambda_{+}^{\circ}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ )	Anions	$\Lambda_{-}^{\circ}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ )
H <sup>+</sup>	350	OH <sup>-</sup>	122
K <sup>+</sup>	73,62	Cl <sup>-</sup>	75,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,40	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	70,6
Li <sup>+</sup>	38,70	CHCOO <sup>-</sup>	40,9
Ag <sup>+</sup>	61,90	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40,2

## Correction due à l'eau

Pour une solution aqueuse le calcul de la conductivité équivalente de l'électrolyte nécessite la connaissance de la conductivité de l'eau.

Pour une solution diluée, on tient compte de la conductivité de l'eau.

$$\chi_{\text{solution}} = \chi_{\text{electrolyte}} + \chi_{\text{eau}}$$

$$\chi_{\text{electrolyte}} = \chi_{\text{solution}} - \chi_{\text{eau}}$$

La conductivité de l'eau est parfois négligée si

$$\chi_{\text{solution}} \text{ (mesurée)} \geq 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Dans ce cas :

$$\chi_{\text{solution}} \text{ (mesurée)} \approx \chi_{\text{electrolyte}}$$

## Conductivité de l'eau

- Pour l'eau parfaitement pure :  $\chi = 3,82 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Pour l'eau de conductivité :  $\chi = 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Pour l'eau distillée :  $\chi = 1 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Pour l'eau de la distribution :  $\chi = 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Pour préparer l'eau de conductivité, il faut plusieurs tours de distillation dans le quartz, verre ayant une solubilité appréciable, et faire passer l'eau distillé sur une colonne de résine mixte échangeur d'ions (capable d'absorber les cations de l'eau en échange d'ions  $\text{H}^+$  et les anions en échange de  $\text{OH}^-$ ), on arrive facilement à une conductivité de  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

## II. APPLICATIONS DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ

### 1. Calcul du rayon ionique.

Les mesures de conductivité ou plus précisément la mobilité permettent la détermination du rayon ionique (rayon de Stokes).

A partir de L'expression

$$u_i = \frac{z_i \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

On obtient la relation  
de Stokes-Einstein

$$r_i = \frac{z_i \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot u_i}$$

La relation montre que, dans la mesure que l'ion  $i$  est considéré comme une sphère, son rayon hydraté peut être calculée en connaissant sa mobilité et la viscosité du milieu.

<b>Ions</b>	<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>
<b>r<sub>s</sub>(stokes)</b>	2,36	1,83	7,45
<b>r<sub>c</sub>(cristallin)</b>	0,72	1,01	0,75

Les rayons sont donnés en Angstrom (Å)

***Remarque :***

Le rayon d'un ion *i* dans un cristal peut être mesuré par la diffraction des rayons X. On constate pour de nombreux ions que le rayon d'un ion *i* dans un cristal est inférieur au rayon de même ion en solution. La différence entre les deux rayons est due au solvant.

## 2. Produit de solubilité

Les mesures de conductibilité des solutions saturées d'électrolytes peu solubles  $M_{v_+}^{z_+} X_{v_-}^{z_-}$  a permis de calculer la conductibilité équivalente  $\Lambda$  connaissant la concentration en  $\text{eq/l}$ .

Pour les électrolytes peu solubles, on a  $\Lambda = \Lambda^\circ = \Lambda_+^\circ + \Lambda_-^\circ$  puisque la solution saturée est suffisamment diluée. On en tire la concentration en  $\text{eq/l}$

$$C = \frac{10^3 \chi}{\Lambda_+^\circ + \Lambda_-^\circ}$$

La solubilité

$$s = \frac{C}{v_+ z_+} = \frac{C}{v_- z_-}$$

, et donc le produit de solubilité :

$$K_s = v_+^{v_+} v_-^{v_-} M^{(v_+ + v_-)} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} s^{(v_+ + v_-)}$$

Dans le cas d'une solution saturée d'iodure de plomb  $\text{PbI}_2$ , par exemple, pour

$$\Lambda_{\text{Pb}^{2+}}^{\circ} = 69,5 \quad \text{et} \quad \Lambda_{\text{I}^{-}}^{\circ} = 76,8 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

On mesure  $\chi = 4,523 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  on trouve

$$C = \frac{0,4523}{69,5 + 76,8} = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ éq/l}$$

et donc

$$s = \frac{C}{2 \times 1} = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

et finalement

$$K_s = (\text{Pb}^{2+}) (\text{I}^{-})^2 = 1^1 2^2 s^3 = 4 s^3$$

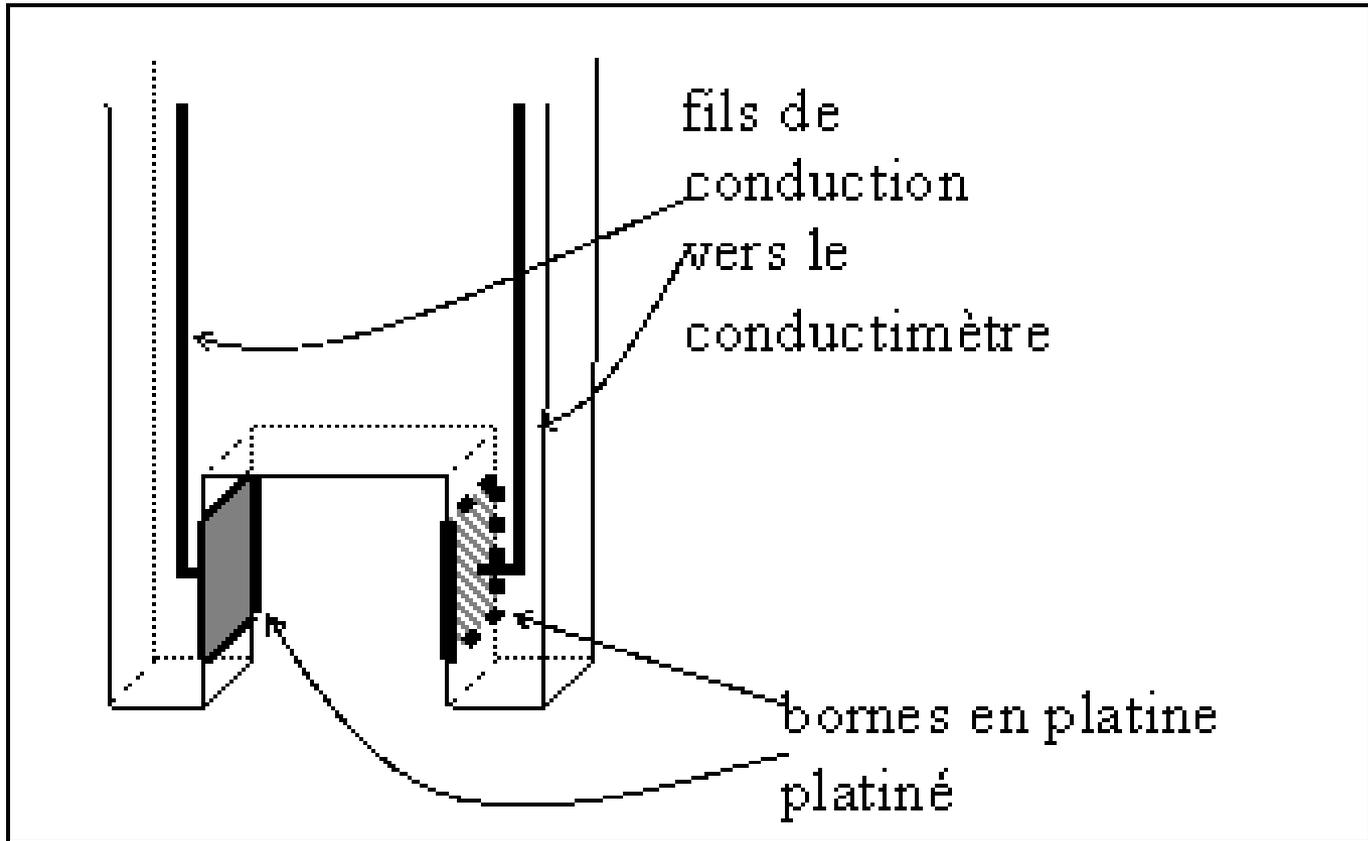
$$K_s = 1,46 \cdot 10^{-8}$$

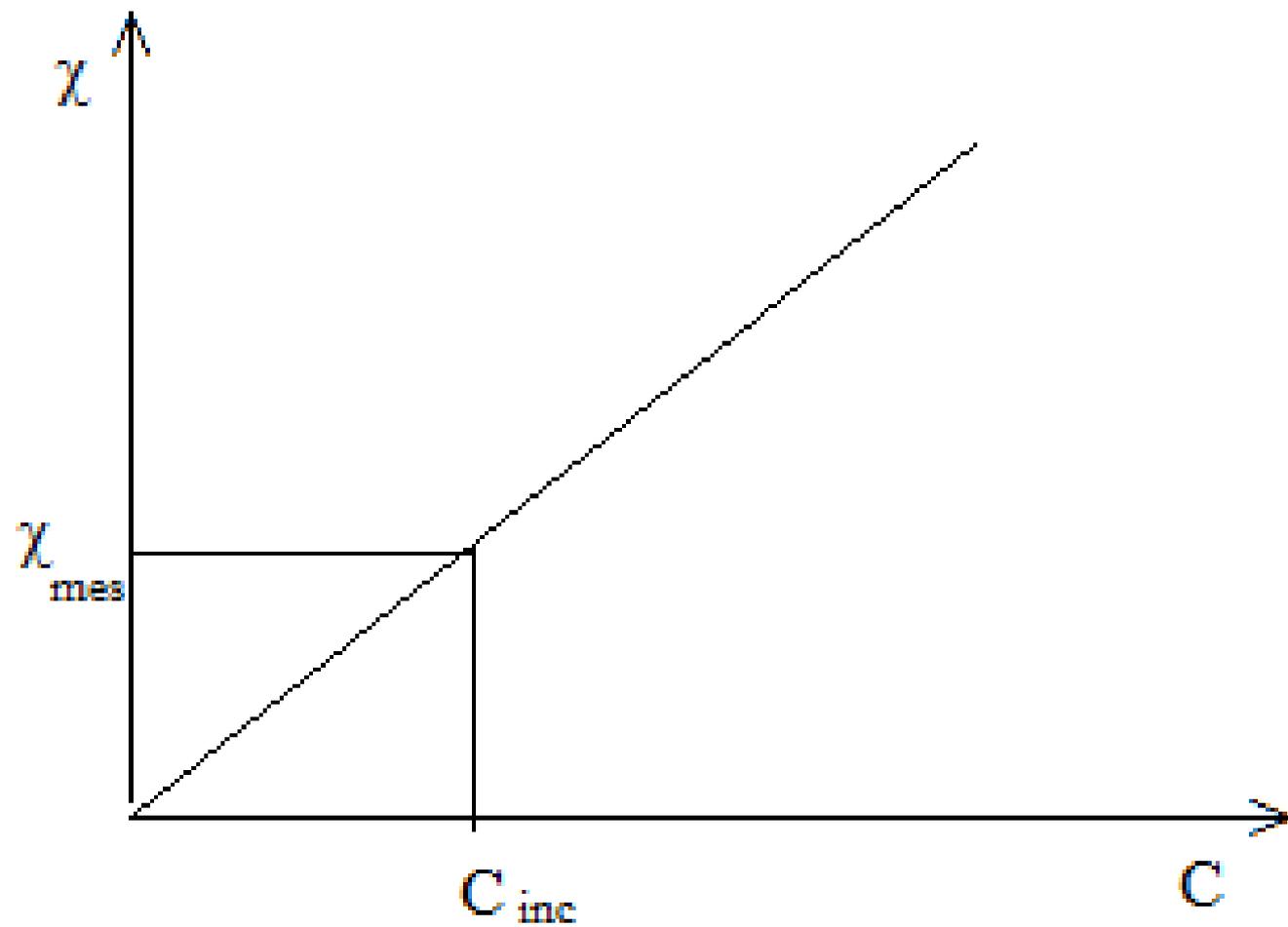
### 3. Applications Analytiques.

#### *a. Détermination de conductibilité par la droite d'étalonnage*

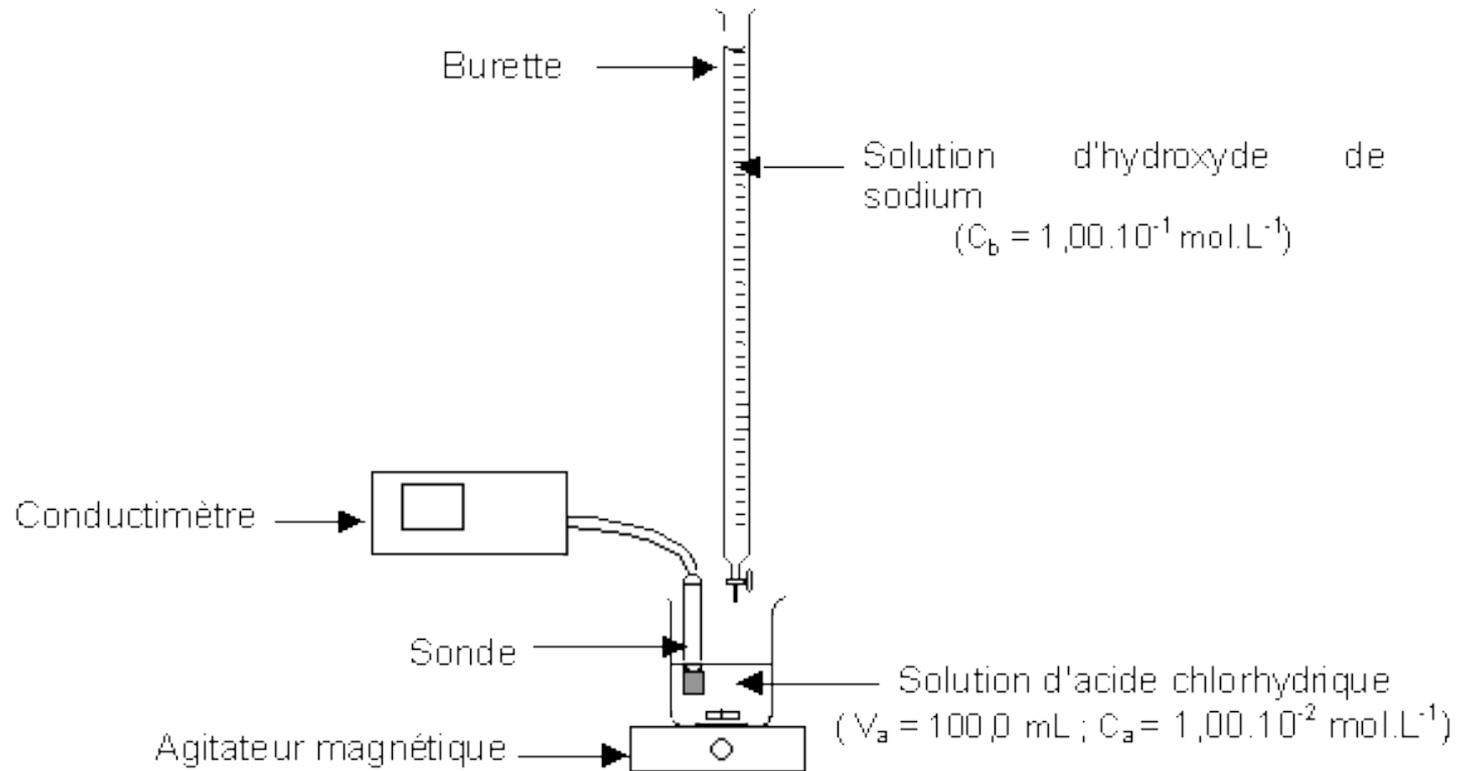
La conductibilité d'une solution est une fonction très sensible de la concentration de cet électrolyte. Pour la déterminer, il suffit de tracer la courbe d'étalonnage correspondant à cet électrolyte à une température donnée.







## *b. Titrages conductimétriques.*

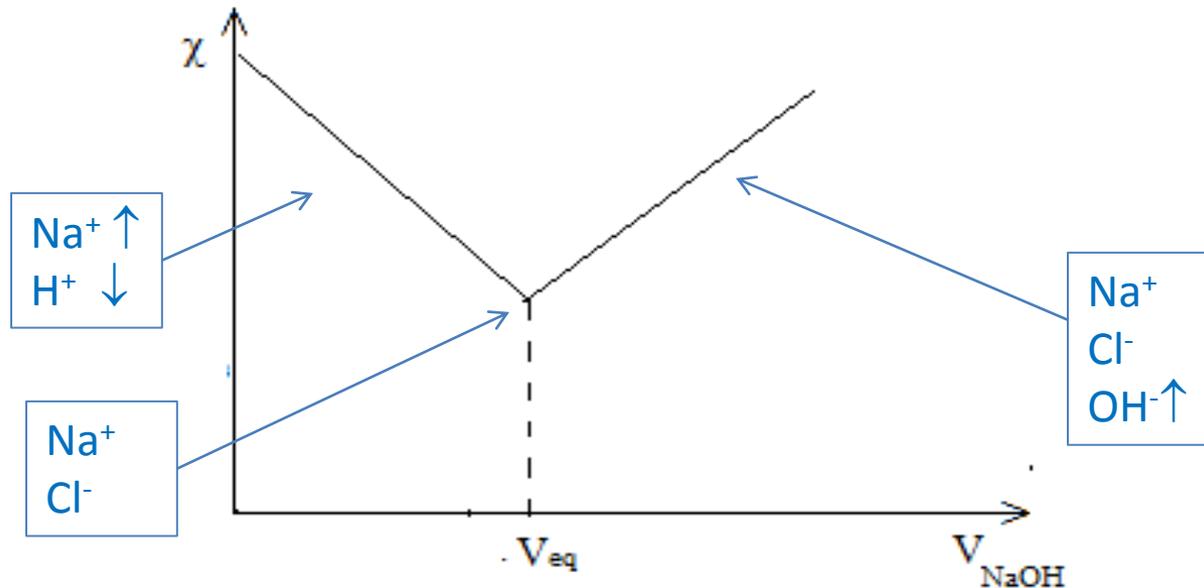


On décèle le point d'équivalence de certains dosages volumétriques en suivant les variations de la conductibilité spécifique de la solution en fonction du volume  $V$  du réactif titrant.

Au point équivalent l'addition du réactif doit provoquer le remplacement d'ions de forte mobilité ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , ...) par des ions de faible mobilité. Le nombre d'ions restant constant.

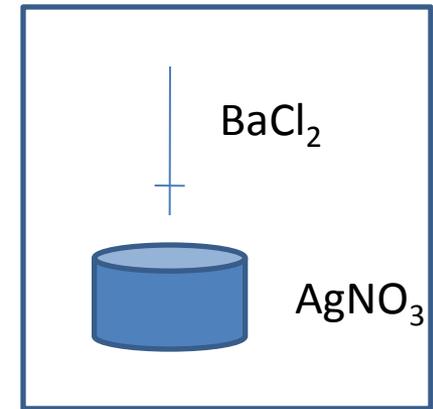
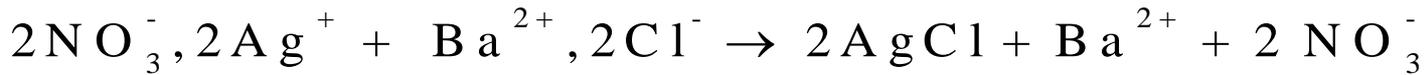
**Exemple :**

Dosage d'un acide fort (HCl) par base forte (NaOH)

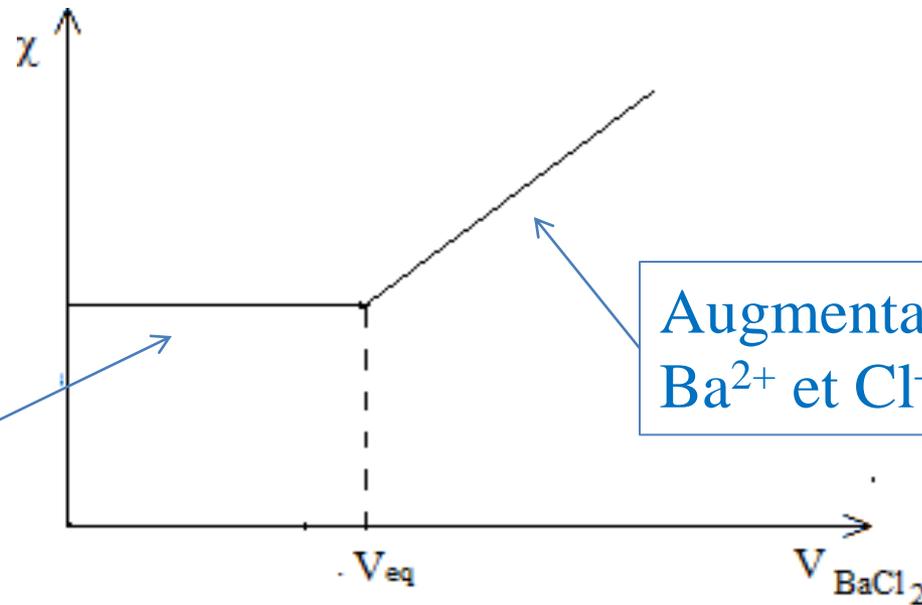


Le dosage conductimétrique est possible chaque fois que la réaction considérée entraîne un changement important de la conductibilité.

*Autre exemple :*

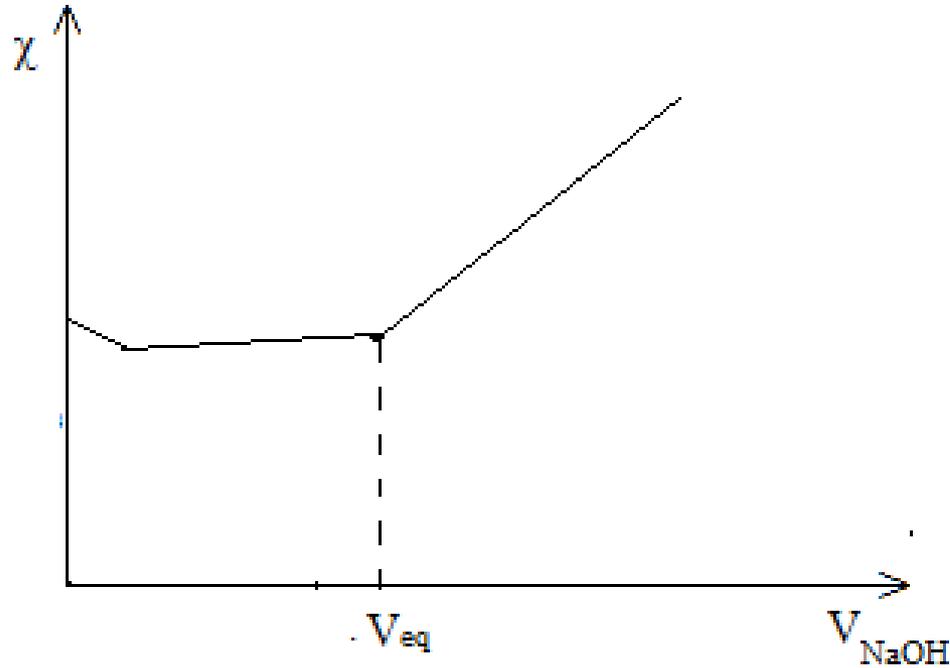


$\text{Ag}^+$  est précipité  
et remplacé par  
 $\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$



Augmentation de  
 $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ .

Autre exemple : Acide faible + base forte.



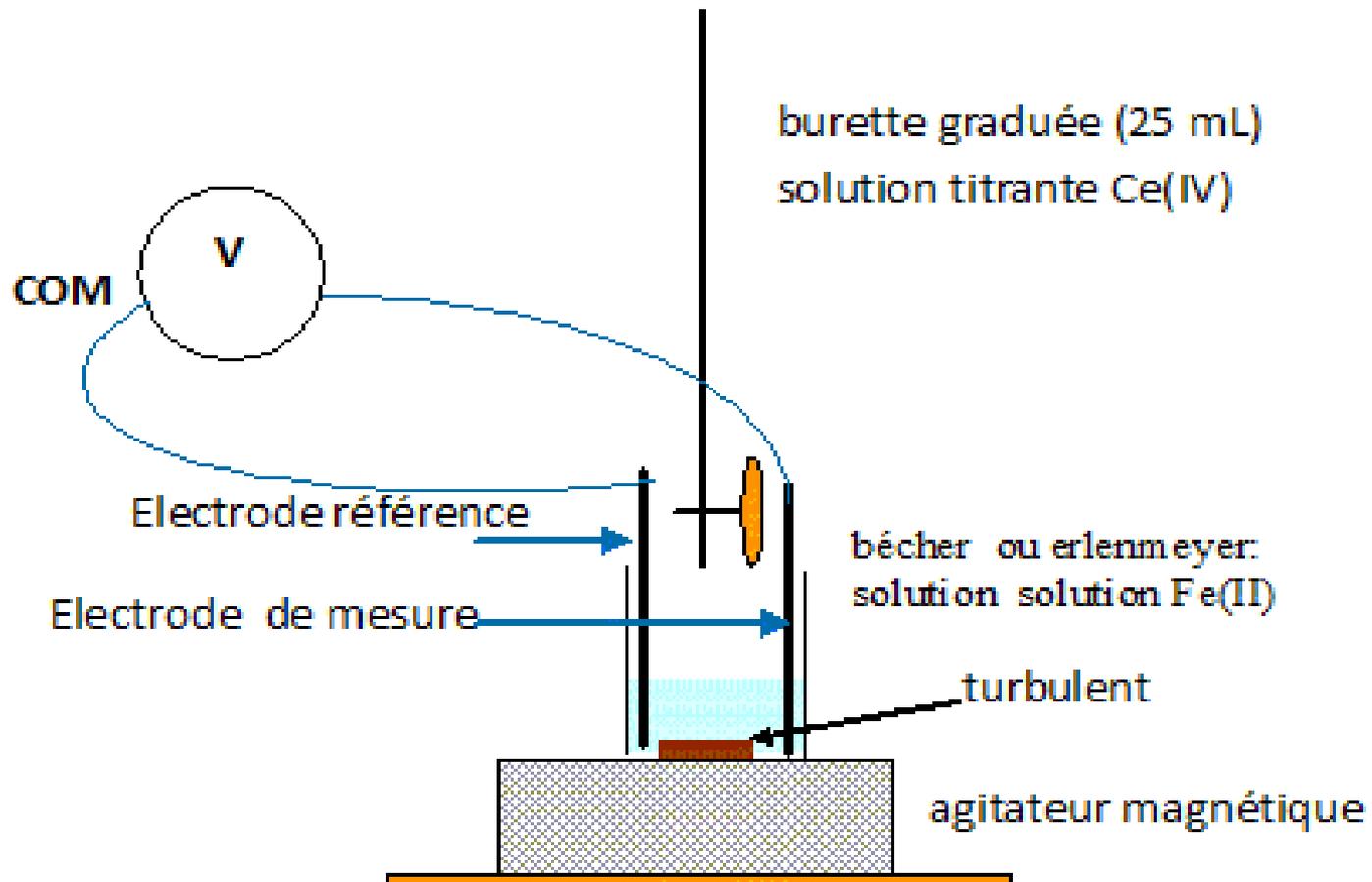
Acide faiblement dissocié donc faible conductibilité initiale, elle augmente au fur à mesure que l'acide est remplacé par son sel. Ceci parce que l'augmentation de dissociation l'emporte sur la diminution de la conductibilité due au remplacement de  $\text{H}^+$  par  $\text{Na}^+$ .

Après la neutralisation on a un simple effet d'addition d'électrolyte fort.

## II-2. Potentiométrie

### II-2-1. La potentiométrie à courant nul

#### a. Montage

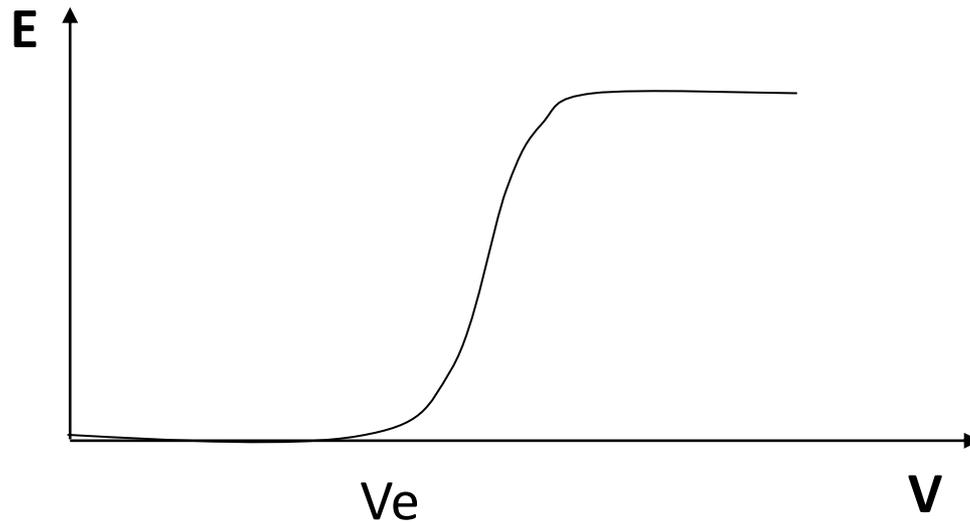


Il est constitué

- d'une électrode indicatrice (Pt ou Ag) ;
- une électrode de références (calomel, sulfate mercurieux)

L'électrode indicatrice et l'électrode de référence sont liées à un potentiomètre.

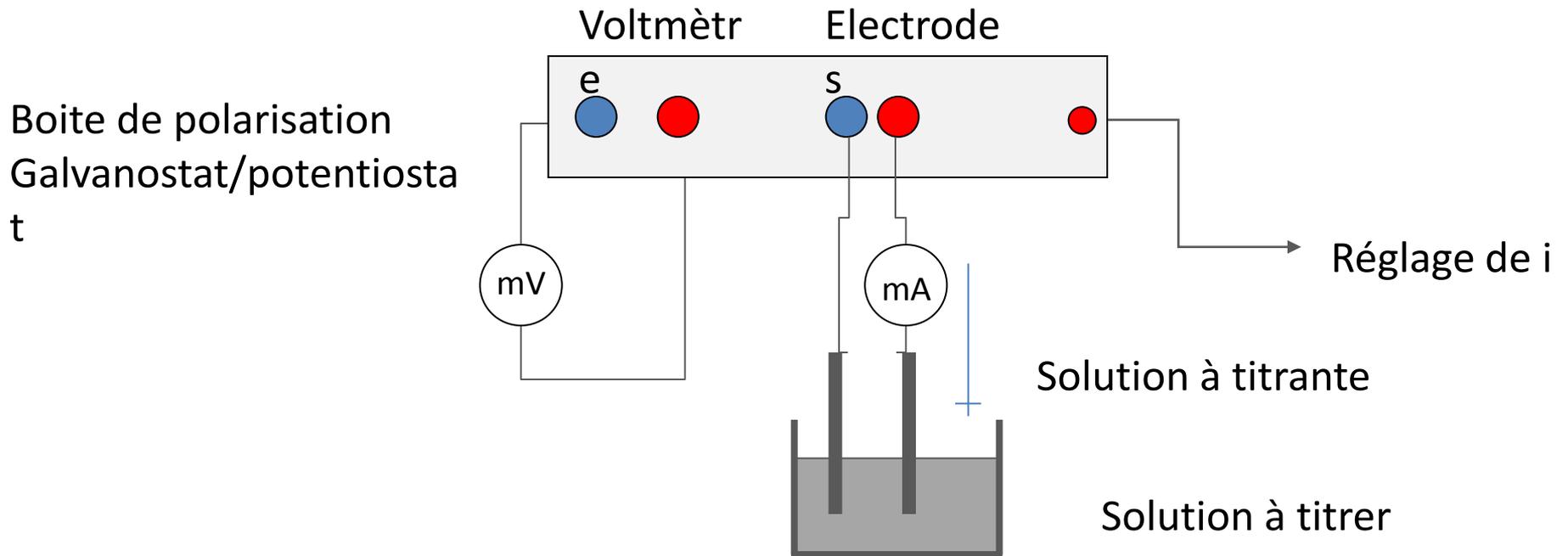
**b. Forme des courbes**



Cette méthode est utilisée dans le cas des systèmes rapides.

## II-2-2. La potentiométrie à courant non nul (courant imposé)

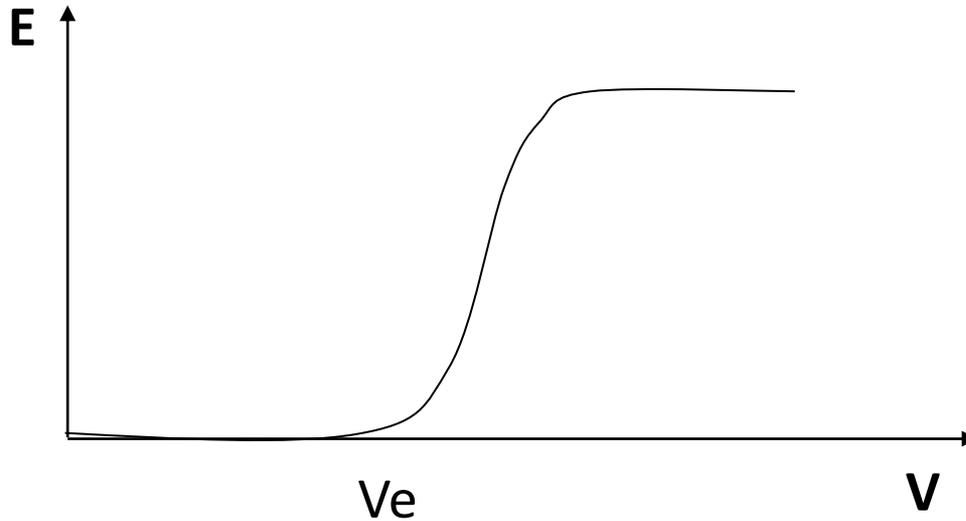
### a- Montage



Deux types de montages:

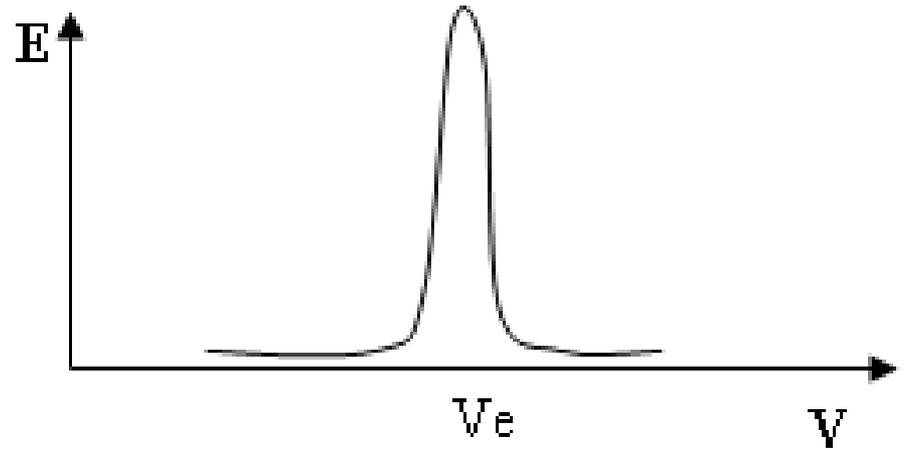
a<sub>1</sub>. Une électrode de référence et une électrode indicatrice:

Forme de courbe



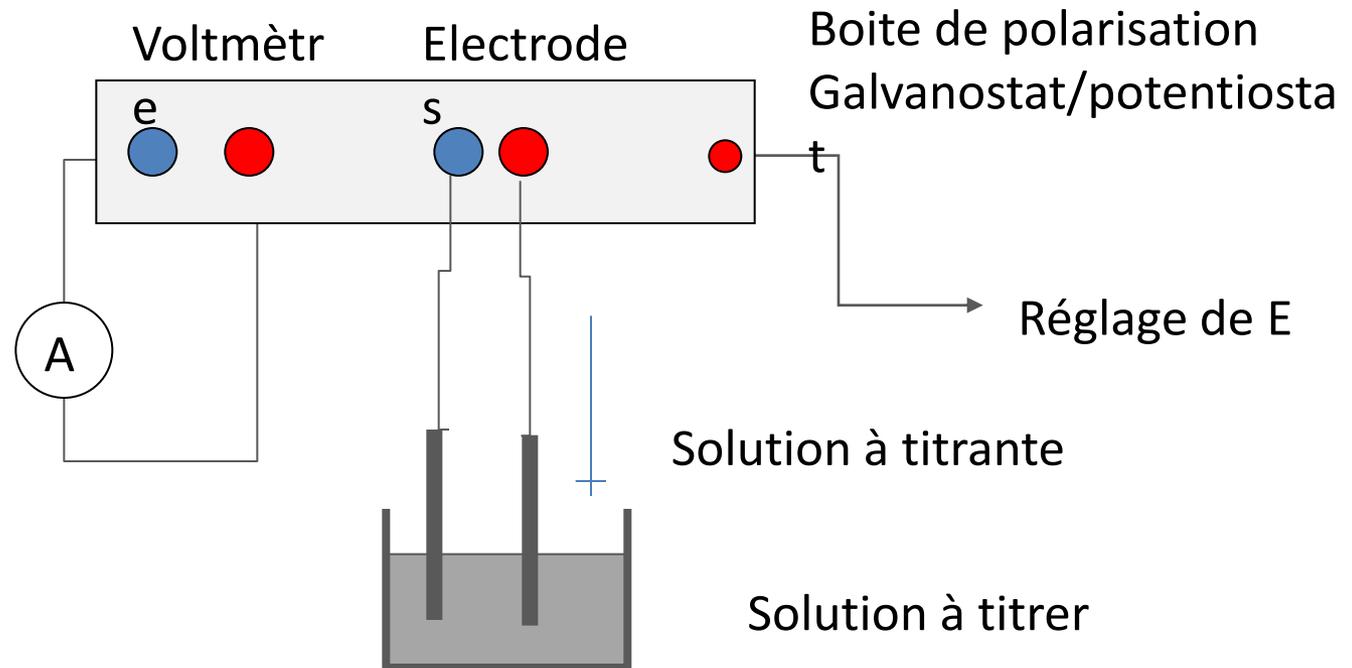
Cette méthode est utilisée dans le cas des systèmes lents.

**b. Deux électrodes indicatrices: (*bipotentiométrie*)**

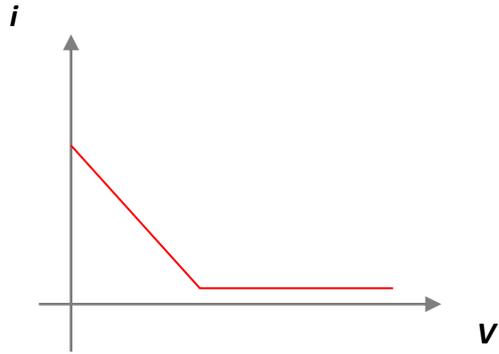


**II-3. *Ampérométrie***

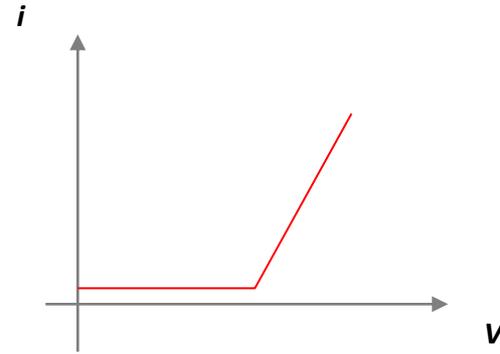
**a. Montage**



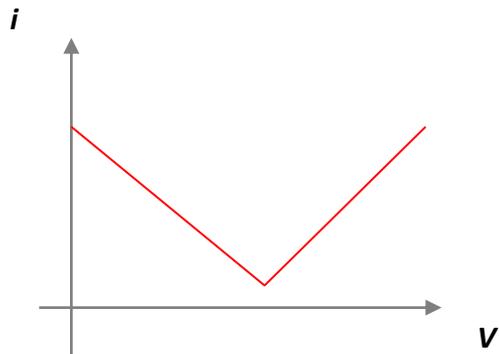
## II-3-1. Une électrode indicatrice et une électrode de référence



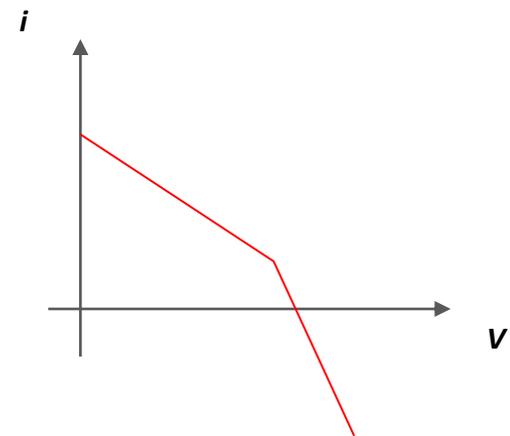
(a) espèce titrée est électroactive



(b) espèce titrante est électroactive

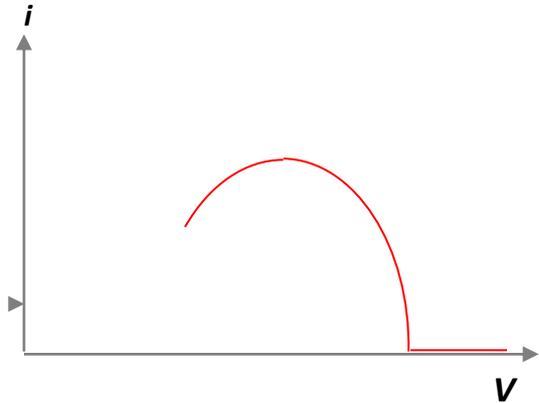


(c) les deux espèces sont électroactives  
(deux oxydations ou deux réductions)

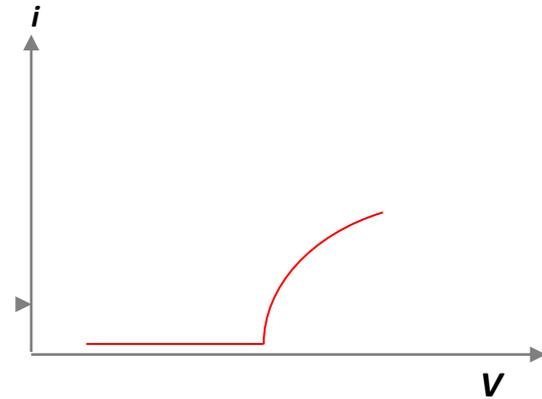


(d) les deux espèces sont électroactives  
(Une oxydation et une réductions)

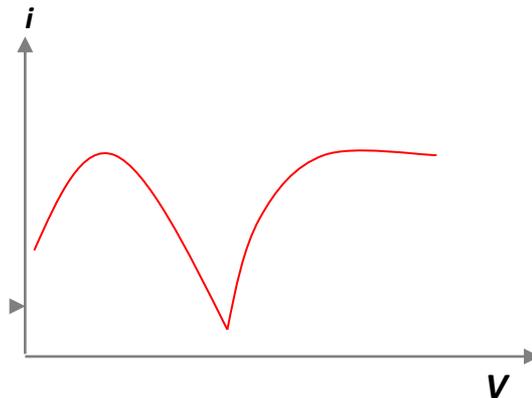
## II-3-2. Deux électrodes indicatrices:



***Espèce titrée : système rapide  
espèce titrante : système lent***



***Espèce titrante : système rapide  
espèce titrée : système lent***



***Les deux espèces : systèmes rapides***