

MANIPULATION N° 2-S3

DOSAGE DES IONS FLUORURE PAR POTENTIOMÉTRIE AVEC UNE ÉLECTRODE SPÉCIFIQUE

TP.2.S3

2.1- INTRODUCTION.

Les dosages potentiométriques sont basés sur l'étude de la variation du potentiel d'une électrode indicatrice, en fonction de la concentration d'une espèce chimique.

Le dosage peut se faire de plusieurs manières :

- ✓ **Dosage par étalonnage** : On effectue un étalonnage de la réponse de l'électrode (potentiel) avec des solutions contenant la substance à doser à des concentrations connues puis on détermine directement la concentration des échantillons à partir de la courbe d'étalonnage.
- ✓ **Dosage par ajouts dosés** : On effectue la mesure du potentiel de l'électrode indicatrice dans la solution d'échantillon seule, puis après l'ajout d'un volume déterminé d'une solution étalon de la substance à doser. Un calcul permet alors de connaître la concentration en espèce active dans l'échantillon.
- ✓ **Dosage avec réaction** : On ajoute un réactif titré à l'échantillon et on enregistre la courbe donnant la variation du potentiel. L'exploitation de cette courbe permet la détermination de la concentration de la substance active. Cette méthode s'applique à toute réaction pour laquelle il existe une électrode indicatrice pour suivre la concentration d'au moins une des substances mises en jeu.

Les principaux avantages de la potentiométrie sont :

- La possibilité de travailler avec des solutions troubles, opaques, colorées ou fluorescentes.
- Dosage possible même s'il n'existe pas d'indicateur coloré approprié.
- Une bonne répétabilité.

Dans cette manipulation, on se propose de déterminer la concentration en ions fluorure dans divers échantillons liquides ou solides, par la méthode avec étalonnage et la méthode des ajouts dosés, en utilisant une électrode spécifique.

2.2- PRINCIPE DES DOSAGES POTENTIOMÉTRIQUES.

2.2.1- Généralités.

Pour réaliser un dosage potentiométrique il faut disposer :

- ✓ D'une électrode indicatrice dont le potentiel est fonction de la concentration de l'espèce active. En fait le potentiel est fonction de **l'activité** de l'espèce, mais moyennant certaines précautions il est possible de le relier directement à la concentration.
- ✓ D'une électrode de référence dont le potentiel est constant.

- ✓ D'un appareil de mesure, appelé potentiomètre, couplé ou non avec une burette automatique et un enregistreur. Dans le cas du dosage d'ions avec une électrode spécifique, le potentiel doit être mesuré avec une précision de 0,1 mV.

Lorsqu'on effectue un dosage avec réaction chimique, la mesure du potentiel peut être effectuée à courant nul ou à courant imposé. Dans le cas d'un dosage par étalonnage ou par ajouts dosés, la mesure est toujours faite à courant nul (l'électrode indicatrice n'est parcourue par aucun courant lors de la mesure).

2.2.2- Électrode spécifique.

Une électrode spécifique est une électrode qui est sensible uniquement aux variations de concentration d'une espèce chimique donnée. Dans la pratique l'électrode peut être également sensible, dans une moindre mesure, à d'autres espèces.

Dans le cas des ions fluorure, l'électrode spécifique est une électrode à membrane solide constituée par un cristal de trifluorure de lanthane dopé à l'europlum. Cette électrode est environ 1000 fois plus sensible aux ions F^- qu'aux autres ions (sauf pour les ions OH^-).

La seule espèce pouvant **interférer** est l'ion hydroxyde, OH^- , pour lequel l'électrode est environ 10 fois plus sensible. Par contre en milieu acide les ions F^- sont transformés en **HF** pour lequel l'électrode est insensible. Pour doser les ions fluorure il est donc nécessaire de travailler en milieu tamponné légèrement acide, à un **pH compris entre 5 et 6**.

La différence de potentiel, U , d'une telle électrode par rapport à une électrode de référence, est donnée par la relation de Nernst (voir détail dans l'appendice A2.1; équations A2.1-11 et A2.1-12) :

$$U = K + S \times \log([F^-]_e) \quad (2-1)$$

avec :

- U : différence de potentiel mesurée (V).
 \log : logarithme décimal.
 K : constante qui dépend de l'électrode de référence et de la température (V).
 (cette constante est représentée par K'' ou K''' dans l'appendice A2.1)
 S : pente de la droite ($= -R.T/F$).
 ($= -0,05777$ V à 18 °C; $-0,05817$ V à 20 °C; $-0,05856$ V à 22 °C; $-0,05916$ V à 25 °C)
 $[F^-]_e$: concentration des ions fluorure (mol/l) à l'extérieur de l'électrode.

L'électrode de référence utilisée est soit une électrode au calomel, soit une électrode Ag/AgCl.

L'équation (2-1) s'applique pour des concentrations comprises entre 10^{-6} et 1 mol/l.

2.2.3- Méthode par étalonnage.

Dans cette méthode on effectue d'abord un étalonnage de l'électrode à l'aide de solutions de concentration connue en l'espèce à doser. Il est important que la composition ionique des solutions soit semblable de façon à obtenir une même **force ionique**. Ceci est réalisé en partie en ajoutant un électrolyte tampon de concentration plus importante n'interférant pas avec l'électrode de mesure. Ces électrolytes tampons sont appelés TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*). Pour le dosage de l'ion fluorure on utilise une solution contenant de l'acide acétique (57 ml/l), du chlorure de sodium (58 g/l) du CDTA (5 g/l; Complexon IV; acide trans-1,2 diaminocyclohexane-N,N,N',N' tétraacétique monohydrate; $C_{14}H_{22}N_2O_8 \cdot H_2O$) et qui a été neutralisée par de l'hydroxyde de sodium jusqu'à un pH de 5-5,5. **Cette solution tampon maintient le pH entre 5 et 6 au cours du dosage, donne une force ionique totale élevée et le CDTA complexe les cations pouvant interférer avec les ions F^- (par exemple Al^{3+} ou Fe^{3+}).**

Le tracé de la courbe $U = f\{\log(\text{concentration})\}$, une droite en théorie, permet ensuite la détermination de la concentration des échantillons.

2.2.4- Méthode des ajouts dosés.

Cette méthode permet de tenir compte de l'effet de "**matrice**", c'est à dire de la présence éventuelle d'autres ions ayant une influence sur la réponse de l'électrode. En effet, toutes les mesures sont faites dans la solution échantillon. Dans la méthode précédente, les solutions étalons ne contiennent que l'ion fluorure et sont donc différentes des échantillons qui le plus souvent contiennent de nombreux autres ions.

On effectue tout d'abord une mesure de la différence de potentiel sur la solution d'échantillon seule en présence de l'électrolyte tampon. On obtient :

$$[F^-] = \frac{C_x \times V_x}{(V_x + V_{t1})} \quad (2-2)$$

$$U_1 = K - 0,0586 \times \log\left(\frac{C_x \times V_x}{(V_x + V_{t1})}\right) \quad (\text{à } 22 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2-3)$$

avec :

- U_1 : différence de potentiel mesurée (V).
- C_x : concentration de l'échantillon (mol/l).
- V_x : volume d'échantillon (ml).
- V_{t1} : volume de tampon (ml).

Ensuite on ajoute un volume V_e de solution étalon à un volume V_x d'échantillon. On obtient :

$$[F^-] = \frac{(C_x \times V_x + C_e \times V_e)}{(V_x + V_e + V_{t2})} \quad (2-4)$$

$$U_2 = K - 0,0586 \times \log\left(\frac{(C_x \times V_x + C_e \times V_e)}{(V_x + V_e + V_{t2})}\right) \quad (2-5)$$

avec :

- U_2 : différence de potentiel mesurée (V).
- C_e : concentration de la solution étalon (mol/l).
- V_e : volume de solution étalon (ml).
- V_{t2} : volume total de solution tampon (ml).

En combinant les équations (2-5) et (2-3) on obtient la valeur de la concentration de l'échantillon :

$$C_x = \frac{C_e}{\left(\frac{V_x}{V_e}\right) \times \left(10^{\frac{-(U_2 - U_1)}{0,0586}} \times \frac{(V_x + V_e + V_{t2})}{(V_x + V_{t1})} - 1\right)} \quad (2-6)$$

Dans cette équation, la valeur -0,0586 correspond à la valeur théorique de la pente de la droite $U = f\{\log([F^-])\}$ à 22 °C {équation (2-1)}. Il est possible de remplacer cette valeur par la pente expérimentale, si elle est différente, ce qui est assez souvent le cas.

2.3- MODE OPÉRATOIRE.

RÉACTIFS.

Solution mère de fluorure de sodium :

(A) - 0,0025 mol/l

Solution aqueuse de TISAB {solution (C)}.

MATÉRIEL.

3 pipettes jaugées de 10 ml.

2 pipettes jaugées de 20 ml.

1 pipette jaugée de 5 ml.

1 pipette jaugée de 2 ml.

1 pipette jaugée de 1 ml.

5 fioles jaugées de 100 ml.

2 béchers de 50 ml.

1 pissette d'eau déminéralisée.

1 poire à pipeter.

1 électrode de référence Ag/AgCl.

1 électrode spécifique au fluorure.

1 pH-mètre/millivoltmètre numérique METROHM 654.

1 cellule de mesure avec porte électrodes et agitateur magnétique.

1 chronomètre.



T.P. 2-53

Les indications concernant l'appareillage seront données au cours de la séance de T.P. Son utilisation se fera de la manière suivante :

- ✓ Après la mise sous tension du pH-mètre/millivoltmètre, l'appareil étant dans l'état "*STAND-BY*" (lampe témoin "*STAND-BY*" allumée), sélectionner le mode mesure "*U/mV*" avec la touche "*mode*". La lampe témoin "*U/mV*" s'allume.
- ✓ Sélectionner ensuite le contrôle de la dérive avec la touche "*drift*". Choisir la position 1 (lampe témoin ▼ allumée) qui correspond à une dérive maximum admissible de 0,6 mV/min).
- ✓ Pour faire une mesure il suffit d'appuyer sur la touche "*STAND-BY/MEAS*", la lampe témoin "*meas*" s'allume et clignote si la condition de dérive n'est pas satisfaite (dérive supérieure à celle permise). Relever la valeur de *U* (mV) lorsque la lampe s'arrête de clignoter, puis appuyer de nouveau sur la touche "*STAND-BY/MEAS*" pour remettre l'appareil en attente. Pour des solutions à faible teneur en ions fluorure, un délai de plusieurs minutes (3 à 5) est nécessaire avant d'obtenir une mesure stable.

☒ **REMARQUE** : Lorsqu'elle n'est pas utilisée, l'électrode spécifique au fluorure doit être conservée à l'air avec son capuchon de protection en caoutchouc. L'électrode de référence sera placée dans de l'eau déminéralisée.

2.3.1- Préparation des solutions étalons de fluorure de sodium.

☒ **IMPORTANT** : les solutions de fluorure de sodium étant **TOXIQUES** il est impératif de les pipeter en utilisant une poire.

A l'aide de fioles jaugées de 100 ml, préparer cinq solutions étalons aqueuses de fluorure de sodium, en prélevant respectivement 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml et 20 ml de solution A.

2.3.2- Préparation des échantillons.

Les eaux à analyser, minérales ou de ville, seront dosées directement sans préparation particulière.

Le sel de cuisine fluoré, qui contient environ 250 mg d'ions fluorure par kg (sous forme de fluorure de potassium), sera mis en solution en respectant les indications portées sur le flacon (en principe on pèse exactement environ 0,55 g de sel que l'on fait dissoudre dans 50 ml d'eau déminéralisée, ce qui donne une solution contenant 2 à 3 mg/l d'ion F⁻).

☒ **REMARQUE** : Actuellement la teneur limite admissible en fluorure dans l'eau potable est de 1,5 mg/l.

T.P. 2-53

2.3.3- Courbe d'étalonnage.

En commençant par la solution la plus diluée, mesurer la différence de potentiel pour chacune des solutions étalons de fluorure. **Pour chaque mesure, le protocole suivant sera scrupuleusement respecté** :

- ✓ Rincer correctement les électrodes avec de l'eau déminéralisée. Essuyer l'électrode de référence avec un morceau de papier. Pour l'électrode au fluorure, n'essuyer que la partie cylindrique **sans toucher la membrane** située à l'extrémité de l'électrode.
- ✓ Rincer la cellule et l'essuyer avec du papier.
- ✓ Placer 10 ml de solution étalon et 10 ml de solution tampon (TISAB) dans la cellule. Mettre la cellule en place. Mettre en route l'agitateur magnétique. Attendre 3 minutes, puis faire la mesure de la différence de potentiel, U , dès que la lampe "meas" s'arrête de clignoter et reste allumée pendant au moins 5 secondes, et au plus tard au bout de 5 minutes.
En cas de difficultés pour obtenir une mesure stable au bout de 5 minutes, lorsque l'électrode commence à vieillir, il est possible d'obtenir une valeur finale extrapolée du potentiel de la façon suivante :
 - relever les valeurs du potentiel au bout de 1 minute (U_1), 3 minutes (U_3) et 5 minutes (U_5), puis calculer la valeur finale extrapolée par la relation :

$$U_{final} = \frac{U_3^2 - U_1 \cdot U_5}{2 \cdot U_3 - (U_1 + U_5)}$$

Tracer la courbe d'étalonnage :

$$U = f\left\{\log\left([F^-]\right)\right\} \quad (2-7)$$

en prenant comme valeur de $[F^-]$ la concentration réelle dans la cellule (concentration de la solution étalon divisée par 2 par suite de la dilution avec le tampon).

Déterminer la réponse, R_e (V.l/mol), de l'électrode pour les ions fluorure à l'aide de la relation :

$$R_e = \frac{(U_{(c=c_1)} - U_{(c=c_5)})}{\left(\frac{C_1 - C_5}{2}\right)} \quad (2-8)$$

avec :

- $U_{(C=C_x)}$: différence de potentiel mesurée (V) pour la solution de concentration C_x (mol/l).
 C_5 : concentration de la solution étalon la plus concentrée (mol/l).
 C_1 : concentration de la solution étalon la plus diluée (mol/l).

☒ **REMARQUE** : Le facteur 2 qui apparaît dans l'équation (2-8) provient du facteur de dilution dans la cellule dû à la solution tampon de TISAB.

2.3.4- Dosage des ions fluorure par la méthode par étalonnage.

En suivant le protocole indiqué dans le paragraphe 2.3.3, déterminer la différence de potentiel, U_1 , des divers échantillons. En déduire la concentration en fluorure dans la solution où a été faite la mesure à partir de la courbe d'étalonnage. Multiplier cette valeur par 2 pour avoir la concentration réelle des solutions échantillons. Laisser la solution en place dans la cellule pour la suite.

2.3.5- Dosage des ions fluorure par la méthode des ajouts dosés.

Le protocole pour les mesures est toujours le même, seuls les volumes changent. Deux ajouts seront effectués pour chaque échantillon :

- dans la solution utilisée en 2.3.4 ajouter 5 ml de solution étalon de fluorure de concentration C_e + 5 ml de tampon (TISAB). On note par U_2 la valeur mesurée pour le potentiel (en volts).
- solution précédente + 5 ml de solution étalon de fluorure de concentration C_e + 5 ml de tampon (TISAB). On note par U_3 la valeur mesurée pour le potentiel (en volts).

La concentration, C_e , de la solution étalon de fluorure à utiliser est précisée sur l'étiquette du flacon contenant l'échantillon. Elle dépend de la concentration en F^- dans l'échantillon car elle doit être supérieure à celle-ci. En principe la quantité ajoutée doit être de l'ordre de 50 à 150% de la quantité présente.

La concentration C_x en fluorure dans l'échantillon sera obtenue par les relations (à 22 °C) :

$$C_x = \frac{C_e}{\left(3 \times 10^{\frac{-(U_2 - U_1)}{0,0582}} - 2\right)} \quad (2-9)$$

$$C_x = \frac{C_e}{\left(2 \times 10^{\frac{-(U_3 - U_1)}{0,0582}} - 1\right)} \quad (2-10)$$

Les valeurs obtenues pour les concentrations doivent être très voisines, et assez proches de celles obtenues par la méthode par étalonnage.

Les calculs pourront être également effectués en remplaçant, dans les équations (2-9) et (2-10), la valeur -0,0586 par la valeur expérimentale de la pente $U = f\{\log([F^-])\}$.

2.4- RÉSULTATS A DONNER (VOIR FICHE EN FIN DE CHAPITRE).

- i. Courbe d'étalonnage.
 - ii. Réponse de l'électrode pour les ions F⁻.
 - iii. Concentration en fluorure (F⁻), en mol/l et en mg/l, dans les solutions échantillons, obtenue :
 - Par la méthode par étalonnage.
 - Par la méthode des ajouts dosés.
- Pour le sel de cuisine, la concentration sera également exprimée en mg/kg.

2.5- TRAITEMENT INFORMATIQUE DES DONNÉES.

Le traitement informatique des données sera réalisé sous WINDOWS avec l'application Excel. Il permettra :

- ✓ La détermination des paramètres de la droite d'étalonnage $U = f(\log([F^-]))$.
- ✓ Le calcul de la réponse de l'électrode pour les ions F⁻.
- ✓ Le calcul des concentrations en fluorure dans les solutions échantillons par la méthode par étalonnage et celle des ajouts dosés.
- ✓ Le tracé des courbes d'étalonnage avec les points expérimentaux.

TP.2.S3

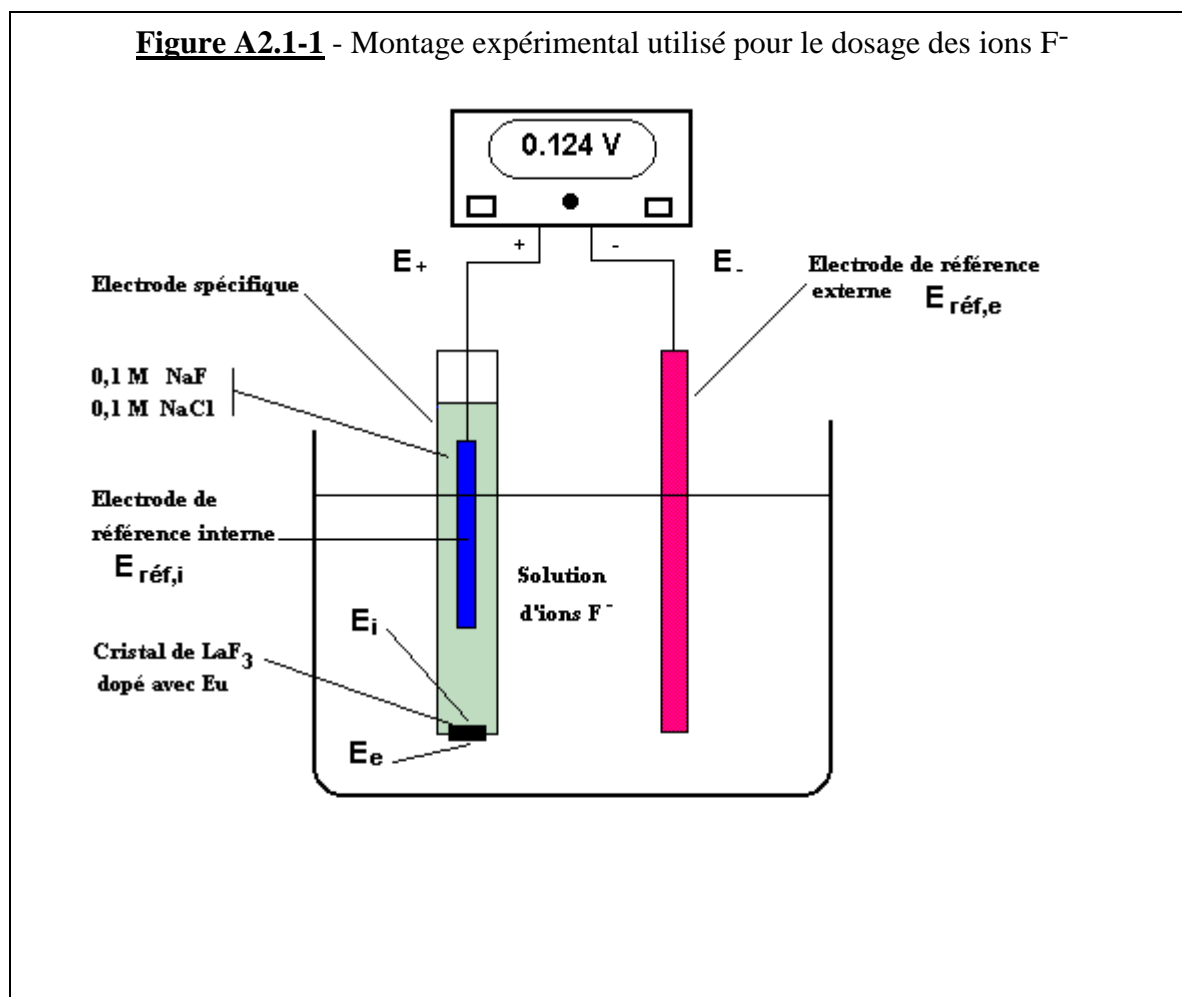
2.6- BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H.H. WILLARD, L.L.K. MERRITT et J.A. DEAN, "Méthodes Physiques de l'Analyse Chimique", Dunod, 1965.
- (2) G.W. EWING, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", 4^e éd., McGraw-Hill, 1975.
- (3) H.H. WILLARD, L.L. MERRITT, J.A. DEAN et F.A. SETTLE, "Instrumental Methods of Analysis", 7^e éd., Wadsworth, 1988.
- (4) D.C. HARRIS, "Quantitative Chemical Analysis", 4^e éd., Freeman, 1995.
- (5) D.A. SKOOG, D.M. WEST et F.J. HOLLER, "Chimie Analytique", 7^e éd., DeBoeck Université, 1997.
- (6) D.A. SKOOG, F.J. HOLLER, T.A. NIEMAN "Principes d'analyse instrumentale", 5^e éd., DeBoeck Université, 2003.
- (7) "Manuel d'utilisation des électrodes spécifiques au fluorure", Orion, 1990.
- (8) "Détermination du Fluorure avec l'électrode ionique spécifique", Application-Bulletin n° 82 f, Metrohm, 1971.
- (9) "Electrodes ioniques spécifiques (ISE)", fascicule Metrohm livré avec les électrodes spécifiques, Metrohm, 1987.
- (10) G.H. JEFFERY et coll., "VOGEL's Textbook of Quantitative Chemical Analysis", 5^e éd., Longman, 1991.
- (11) Norme AFNOR NF T 90-004, septembre 1985.

APPENDICE A2.1

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE ÉLECTRODE SPÉCIFIQUE

Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure A2.1-1.



Si on néglige les potentiels de jonction, la différence de potentiel mesurée, U (V), s'exprime par la relation :

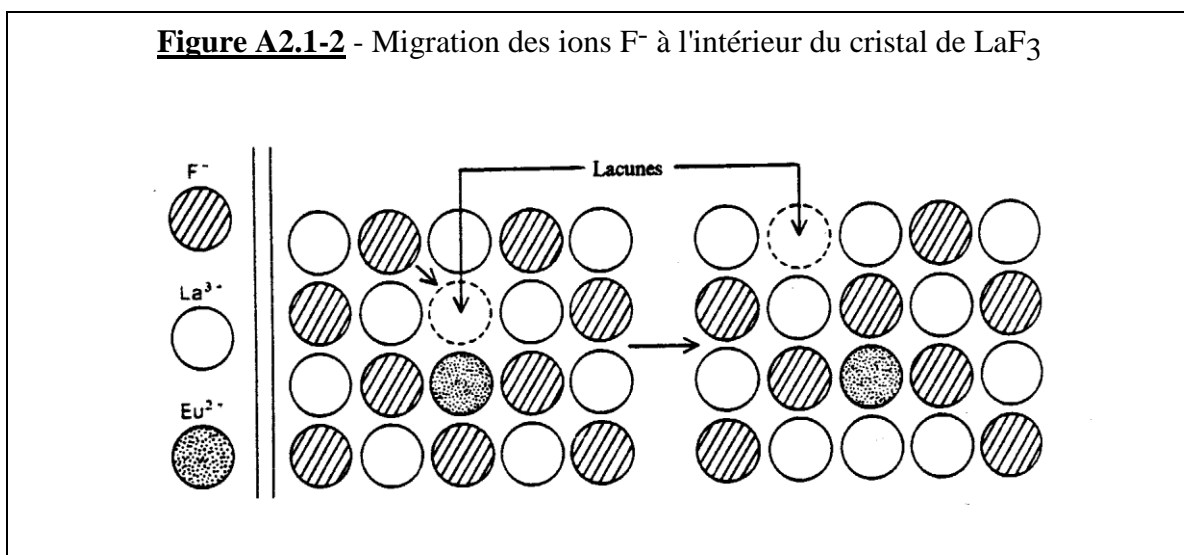
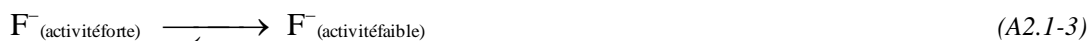
$$U = E_+ - E_- = \{E_{ref,i} + (E_i - E_e)\} - E_{ref,e} \quad (A2.1-1)$$

$$U = K + (E_i - E_e) \quad (A2.1-2)$$

K est une constante (les électrodes de référence ont un potentiel constant) pouvant être égale à zéro si les deux électrodes de référence sont parfaitement identiques.

La membrane de l'électrode spécifique est constituée par un cristal de trifluorure de lanthane dopé avec de l'euprium bivalent. Ce dopage entraîne la présence de lacunes d'ions négatifs au sein du cristal qui

vont permettre aux ions fluorure de migrer. La migration à lieu dans les deux sens mais la vitesse est plus importante dans la direction correspondant à un gradient négatif du potentiel chimique et donc de l'activité des ions fluorure (équation A2.1-3; figure A2.1-2).



T.P. 2-53

Comme seuls les ions fluorure peuvent migrer, un déséquilibre ionique va apparaître avec un excès d'ions positifs (Na^+ par exemple) du côté où l'activité des ions fluorure (F^-) est la plus forte, et un excès d'ions négatifs (F^-) de l'autre. Il en résulte une différence de potentiel entre les deux faces du cristal. On peut remarquer que le nombre total d'ions nécessaire pour développer cette différence de potentiel est extrêmement faible comparé aux concentrations usuelles des solutions.

A l'équilibre, cette différence de potentiel contrebalance la migration des ions F^- . Cet état d'équilibre, pour une membrane idéale, peut se décrire par les équations thermodynamiques suivantes :

$$\Delta G_{i-e} = \mu_i - \mu_e = RT \ln \left(\frac{A_i}{A_e} \right) \quad (A2.1-4)$$

- ΔG = différence d'enthalpie libre (J/mol),
- μ = potentiel chimique (J/mol),
- i = intérieur de l'électrode spécifique,
- e = extérieur de l'électrode spécifique,
- R = constante des gaz parfaits = 8,314510 J/mol/K,
- T = température (K),
- A = activité des ions F^- .

$$\Delta G_{i-e} = -zF(E_i - E_e) \quad (A2.1-5)$$

- F = constante de Faraday = 96 485,309 C/mol,
 - E = potentiel (V),
 - z = charge de l'ion.
- d'où :

$$E_i - E_e = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{A_i}{A_e}\right) \quad (\text{A2.1-6})$$

et comme pour l'ion F^- , $z = -1$:

$$E_i - E_e = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{A_i}{A_e}\right) \quad (\text{A2.1-7})$$

En portant (A2.1-7) dans (A2.1-2) on obtient :

$$U = K' + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{A_i}{A_e}\right) \quad (\text{A2.1-8})$$

$$U = K' + \frac{RT}{F} \ln(A_i) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{A_e}\right) \quad (\text{A2.1-9})$$

et comme A_i est constante :

$$U = K'' - \frac{RT}{F} \ln(A_e) = K'' - \frac{2,3026 \cdot RT}{F} \log(A_e) \quad (\text{A2.1-10})$$

$$\boxed{U = K'' + S \cdot \log(A_e)} \quad (\text{A2.1-11})$$

Donc la différence de potentiel, à une température donnée, ne dépend que de l'activité des ions fluorure à l'extérieur de l'électrode. Cette formule est appelée équation de Nernst.

Dans la pratique on travaille avec des solutions diluées ($[F^-] < 0,01 \text{ mol/l}$) dont la force ionique est maintenue constante par l'ajout d'un TISAB. Dans ces conditions :

$$A_e = k \cdot [F^-]_e \quad (\text{A2.1-12})$$

L'équation (11) se présentera alors sous la forme :

$$U = K'' + S \cdot \log(k \cdot [F^-]_e) = K'' + S \cdot \log(k) + S \cdot \log([F^-]_e) \quad (\text{A2.1-13})$$

$$\boxed{U = K + S \cdot \log([F^-]_e)} \quad (\text{A2.1-14})$$

Pour une température de 22°C l'équation (14) s'écrit :

$$\boxed{U = K - 0,0586 \times \log([F^-]_e); \text{ à } 22^\circ\text{C}} \quad (\text{A2.1-15})$$

A 22°C , une augmentation de la concentration en ions F^- d'un facteur 10 ($10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$) entraînera une variation de la différence de potentiel de $-0,0586 \text{ V}$ ($-58,6 \text{ mV}$). Une erreur de 1 mV sur la mesure du potentiel entraîne donc une erreur de l'ordre de 4% sur la concentration en ions F^- .

En raison de divers phénomènes (réactions non réversibles; rendement électrochimique inférieur à 1; membrane non idéale, ...) la variation de la différence de potentiel mesurée est en général plus faible en valeur absolue (97 à 99% de la valeur théorique).

Le fait d'utiliser les concentrations à la place des activités ne permet d'obtenir des résultats convenables que si la force ionique de la solution est constante. C'est seulement dans ce cas que l'activité est proportionnelle à la concentration. Ceci explique l'intérêt de la méthode des ajouts dosés qui permet de travailler avec des solutions de composition peu différente, donc de même force ionique.

Lorsque d'autres ions sont présents, il est possible de prendre en compte leur influence sur la réponse de l'électrode si on connaît les facteurs de sélectivité, k_{Y,F^-} :

$$k_{Y,F^-} = \frac{\text{réponse de l'électrode pour } Y}{\text{réponse de l'électrode pour } F^-} \quad (\text{A2.1-16})$$

$$U = K - 0,0582 \times \log \left([F^-]_e + \sum_Y (k_{Y,F^-} \times [Y]_e^{-1/n_Y}) \right); \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad (\text{A2.1-17})$$

n_Y étant le nombre de charges de l'espèce Y (avec le signe).

Avec une seule autre espèce, comme les ions bromure, on obtient :

$$U = K - 0,0582 \times \log \left([F^-]_e + k_{Br^-,F^-} \times [Br^-]_e \right); \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad (\text{A2.1-18})$$

T.P. 2.53

FICHE DE RÉSULTATS	
T.P. 2-S3 - POTENTIOMÉTRIE	
NOM(S): _____	GROUPE: _____ DATE: __/__/__

ÉTALONNAGE:

Solution	[F ⁻] (mol/l)	[F ⁻] (cellule; mol/l)	log([F ⁻]) (cellule)	U (mV)	U (V)
1					
2					
3					
4					
5					

Réponse aux ions fluorure (V.l/mol)..... : _____

T.P. 2-S3

DOSAGES DES ÉCHANTILLONS:

Échantillon 1:

Référence (nom) : _____
 Masse pesée (g; si sel de cuisine) : _____
 Volume de dilution (ml; si sel de cuisine) : _____
 Concentration de l'étalon utilisé pour les ajouts dosés (mol/l) : _____

	Potentiel mesuré	Concentrations en fluorure			
	mV	Calculs à partir de :	mol/l	mg/l	mg/kg (sel uniquement)
Mesure initiale	U1 :	Courbe d'étalonnage			
Ajout dosé 1	U2 :	Équation 2-9			
Ajout dosé 2	U3 :	Équation 2-10			

Échantillon 2:

Référence (nom) : _____
 Masse pesée (g; si sel de cuisine) : _____
 Volume de dilution (ml; si sel de cuisine) : _____
 Concentration de l'étalon utilisé pour les ajouts dosés (mol/l) : _____

	Potentiel mesuré	Concentrations en fluorure			
	mV	Calculs à partir de :	mol/l	mg/l	mg/kg (sel uniquement)
Mesure initiale	U1 :	Courbe d'étalonnage			
Ajout dosé 1	U2 :	Équation 2-9			
Ajout dosé 2	U3 :	Équation 2-10			