

I Dosage potentiométrique

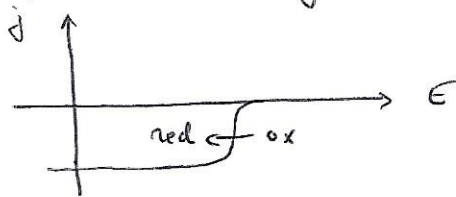
1. Courbe $j = f(v)$

- a) Travailler avec $j = \frac{i}{S}$ permet de s'affranchir de la "géométrie" de l'électrode.
- b) Un système redox rapide est tel qu'il existe une unique valeur E_{eq} pour laquelle $j = 0$. Cette valeur E_{eq} satisfait la loi de Nernst.
- c) Les courbes $j = f(v)$ lorsque l'espèce électroactive diffuse. j atteint une limite appelée courant limite de diffusion pour lequel la concentration de l'espèce électroactive au contact de l'électrode est nulle.

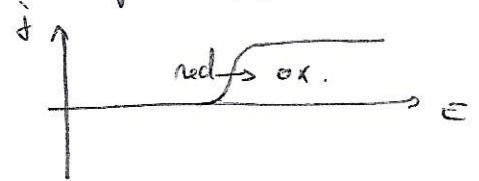
eq j est limitée par la diffusion de l'espèce red. à l'anode.

$$j_{red} = \lim_{[red]_e \rightarrow 0} j = \lim_{E \rightarrow +\infty} j$$

d) En présence de l'oxydant seul



en présence de red seul



e) A courant nul, $j = 0 \Leftrightarrow [red] \exp((1-\alpha)n\phi) = [ox] \exp(\alpha n\phi)$

$$\Leftrightarrow \frac{[ox]}{[red]} = \exp(n\phi) \Leftrightarrow \boxed{E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}}$$

E_{eq} suit la loi de Nernst.

f) Par définition $j_{lox} = \lim_{E \rightarrow -\infty} j = -k_{ox} [ox] < 0$ par convention

attention aux notations différentes de celles du cours

$j_{red} = \lim_{E \rightarrow +\infty} j = k_{red} [red] > 0$

Sur la figure $|j_{lox}| = |j_{e2}|$ et $j_{red} = j_{e1}$

g) Pour $E = E_{1/2}$, on a $j = \frac{j_{e1} + j_{e2}}{2} \Leftrightarrow j - j_{e1} = j_{e2} - j$

lg Par rapport au cours $k_{ox} = nF \frac{D_{ox}}{\delta_{ox}}$ et $k_{red} = nF \frac{D_{red}}{\delta_{red}}$

$$\begin{aligned}
 \text{Or } j - j_{l_1} &= \frac{[red] e^{(1-d)n\Phi} - [ox] e^{-dn\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}} - k_{red} [red] \quad (2) \\
 &= \frac{-[ox] e^{-dn\Phi} + \frac{k_{red}}{k_{ox}} [red] e^{-dn\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}} = -\frac{1}{k_{ox}} \frac{(k_{ox} [ox] + k_{red} [red]) e^{-dn\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}}
 \end{aligned}$$

de même $j_{l_2} - j = -\frac{1}{k_{red}} \frac{(k_{ox} [ox] + k_{red} [red]) e^{(1-d)n\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}}$

donc $j - j_{l_1} = j_{l_2} - j \Leftrightarrow \frac{1}{k_{ox}} e^{-dn\Phi} = \frac{1}{k_{red}} e^{(1-d)n\Phi}$

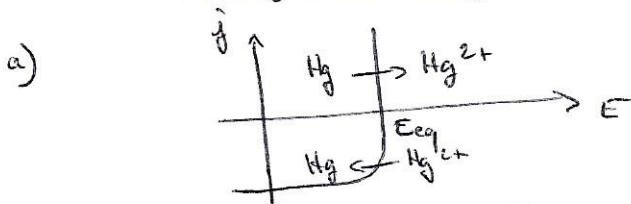
$$\Leftrightarrow \frac{k_{red}}{k_{ox}} = e^{n\Phi}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{red}}{k_{ox}}}$$

Si en règle générale $k_{ox} \approx k_{red}$ alors $\boxed{E_{1/2} = E^{\circ}}$ pour un système rapide.

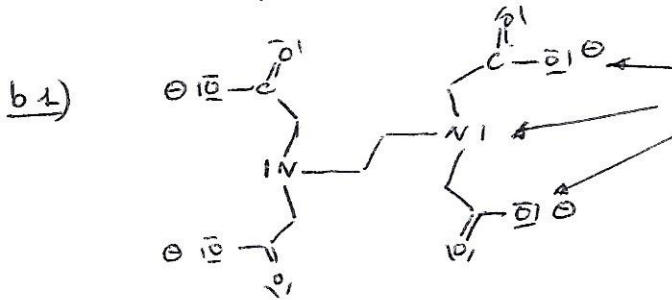
Pour un système lent l'expression de $j = f(v)$ est différente et $E_{1/2} \neq E^{\circ}$.

2. Titrage des ions Hg^{2+}

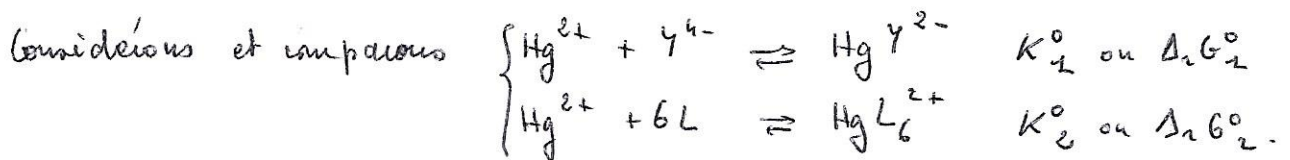


le système Hg^{2+}/Hg est rapide.

Il n'y a pas de diffusion de Hg car c'est l'électrode elle-même.



3 sites de complexation
 Y^{4-} est donc un ligand hexadentate
 (car symétrique).



On sait que $\Delta_6 G_6^{\circ} = \Delta_1 G_1^{\circ} - T\Delta_1 S_1^{\circ}$

$$\Delta_6 G_6^{\circ} = \Delta_1 G_1^{\circ} - T\Delta_1 S_1^{\circ}$$

En première approximation $\Delta_r H_1^\circ \approx \Delta_r H_2^\circ$ car on forme 6 liaisons (3) de coordination dans les deux cas.

Mais $\Delta_r S_1^\circ > \Delta_r S_2^\circ$. En effet le désordre diminue plus dans le second cas. Donc $\Delta_r G_1^\circ < \Delta_r G_2^\circ$ **effet chélate**
 $\Rightarrow K_1^\circ > K_2^\circ$.

les complexes avec Y^{4-} sont donc plus stables.

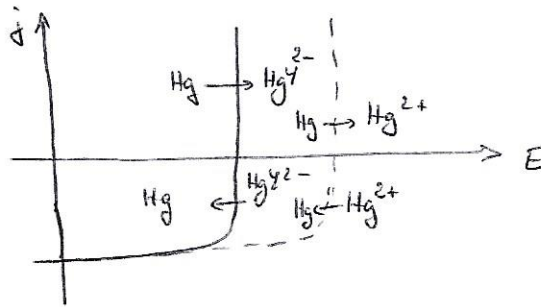
b2) qualitativement, on peut décomposer

$Hg \rightarrow Hg^{2+} \rightarrow HgY^{2-}$. La formation du complexe très stable, déplace donc facilite l'oxydation:

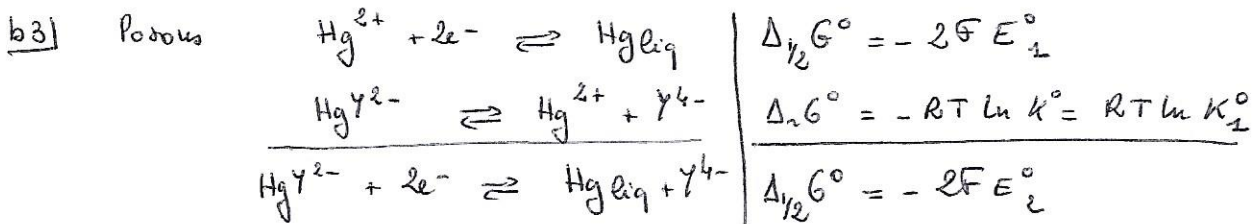
Autre façon de voir, par complexation $[Hg^{2+}]$ diminue, donc le pouvoir oxydant de Hg^{II}/Hg^0 diminue donc $E^\circ_{HgY^{2-}/Hg} < E^\circ_{Hg^{2+}/Hg}$ donc il est plus facile d'oxyder Hg^0 .

Inversement il est plus difficile de réduire Hg^{II} .

conséquence



les deux courbes sont décalées vers la gauche



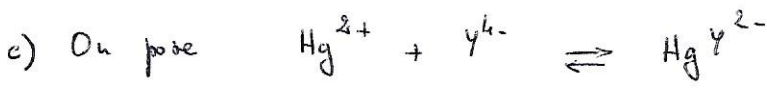
donc $-2F E_2^\circ = -2F E_1^\circ + RT \ln K_1^\circ$

\Rightarrow $E_2^\circ = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log K_1^\circ$ AW $E_2^\circ = 0,14V$

Pour le couple HgY^{2-}/Hg , la loi de Nernst donne :

$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}$ donc si on connaît $[HgY^{2-}]$,

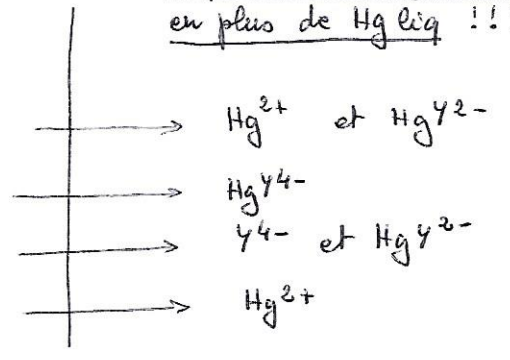
la mesure de E_2 donne (indique $[Y^{4-}]$).



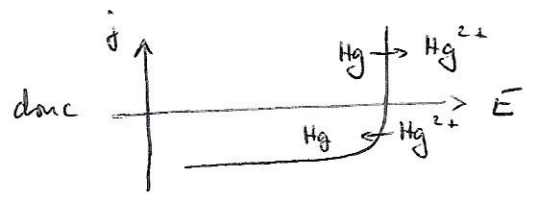
i)

	$n_{Hg^{2+}}$	$n_{Y^{4-}}$	0
si $\alpha < 1$	$n_{Hg^{2+}}(1-\alpha)$	0	$n_{Hg^{2+}}\alpha$
si $\alpha = 1$	0	0	$n_{Hg^{2+}}$
si $\alpha > 1$	0	$n_{Hg^{2+}}(\alpha-1)$	$n_{Hg^{2+}}$
si $\alpha = 0$	$n_{Hg^{2+}}$	0	0

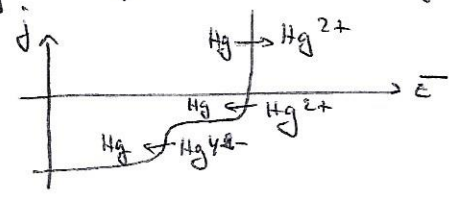
espèces prédominantes en plus de Hg liq !!!



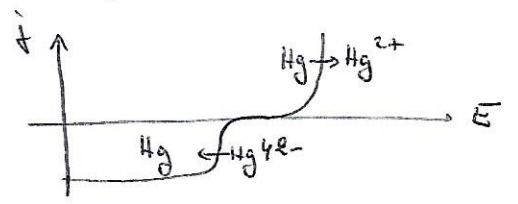
Pour $\alpha = 0$, à l'anode on oxyde $Hg \rightarrow Hg^{2+}$
à la cathode on réduit $Hg^{2+} \rightarrow Hg$



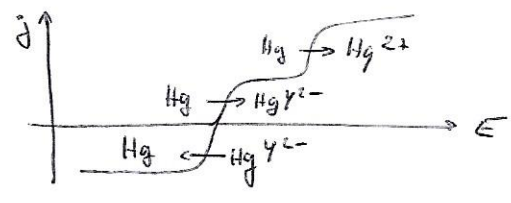
Pour $\alpha = 0,5$, à l'anode on oxyde $Hg \rightarrow Hg^{2+}$ seule oxydation possible car il n'y a pas d'ions Y^{4-} pour complexer.
à la cathode on réduit d'abord $Hg^{2+} \rightarrow Hg$
puis $HgY^{2-} \rightarrow Hg$



Pour $\alpha = 1$, à l'anode on oxyde $Hg \rightarrow Hg^{2+}$
à la cathode on réduit $HgY^{2-} \rightarrow Hg$

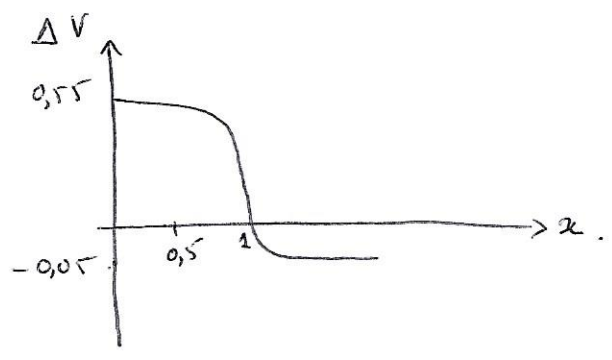


Pour $\alpha \geq 1$, à l'anode on oxyde $Hg \rightarrow HgY^{2-}$ puis $Hg \rightarrow Hg^{2+}$
à la cathode on réduit $HgY^{2-} \rightarrow Hg$



d) On relève sur le faisceau de courbes $j=f(v)$, l'ensemble des points à $j=0$.

- $\alpha = 0$ $E = E_{eq,1} = E_{eq}(Hg^{2+}/Hg) \approx 0,80V$ donc $\Delta V \approx 0,55V$
- $\alpha = 0,5$ $E \approx E'_{eq,1} = E_{eq}(Hg^{2+}/Hg) \approx 0,80V$ " $\Delta V \approx 0,55V$.
- $\alpha = 1$ $j=0$ est réalisé pour une plage de potentiel donc saut
- $\alpha \geq 1$ $j=0 \rightarrow E \approx E_{eq,2} = E_{eq}(HgY^{2-}/Hg) \approx 0,18V$ donc $\Delta V \approx -0,05V$.



3. Titrage de Ca^{2+}

a) La réaction étudiée est $Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CaY^{2-}$

i)

$y=0$	$n_{Ca^{2+}}$	$n_{Y^{4-}}$	0
$0 \leq y < 1$	$n_{Ca^{2+}}$	0	0
$y=1$	$n_{Ca^{2+}}(1-y)$	0	$n_{Ca^{2+}}y$
$y > 1$	0	0	$n_{Ca^{2+}}$
	0	$n_{Ca^{2+}}(y-1)$	$n_{Ca^{2+}}$

En fait on a introduit une quantité connue de HgY^{2-} et l'électrode HgY^{2-}/Hg_{liq} est donc une électrode indicatrice de Y^{4-} (cf. question I & b3j).

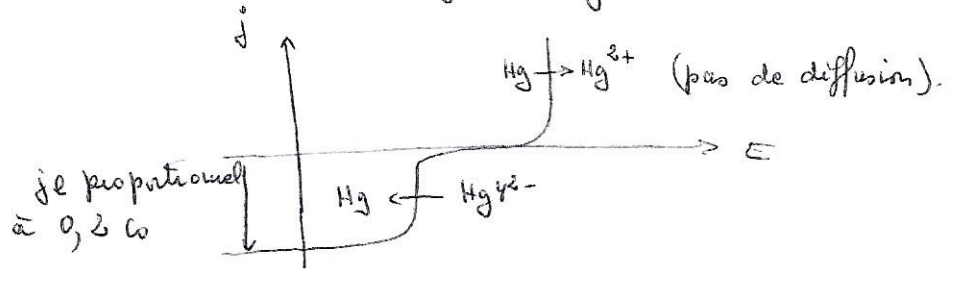
On étudie l'oxydation de Hg_{liq} en HgY^{2-} et/ou Hg^{2+} à l'anode.

- la présence de Ca^{2+} ne change rien $Hg_{liq} \rightarrow Hg^{2+}$ vers 0,80V
- la présence de CaY^{2-} permet d'avoir un donneur d'ion Y^{4-} qui rend l'oxydation de $Hg \rightarrow HgY^{2-}$ plus facile vers 0,18V. En effet $CaY^{2-} + Hg^{2+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + HgY^{2-}$ $K = 10^{12}$

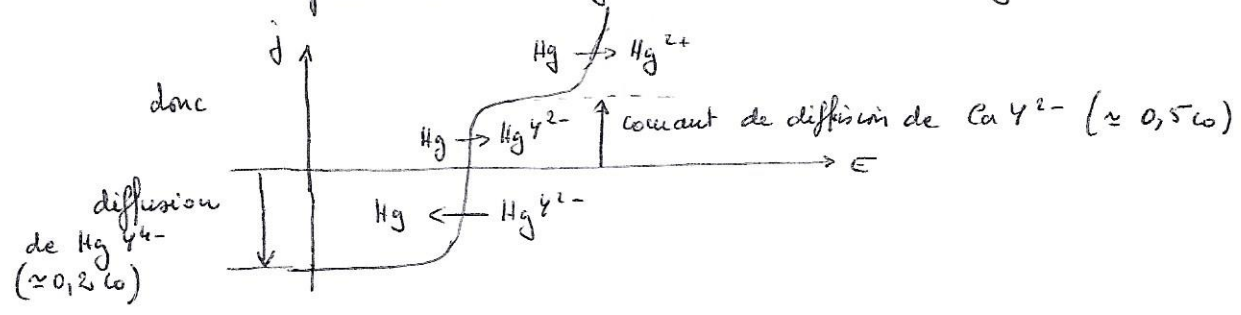
Si on étudie la réduction de HgY^{2-} , elle ne peut se faire qu'en Hg_{liq} . La présence de CaY^{2-} ne modifie rien, celle de Ca^{2+} (accepteur de Y^{4-}) la rend plus facile selon $HgY^{2-} + Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow CaY^{2-} + Hg$

- b)
- Pour $y=0$, Ca^{2+} concentration c_0 , HgY^{2-} $0,2c_0$ sont majoritaires.
 - Pour $y=0,5$, Ca^{2+} " $c_0(1-y)$, HgY^{2-} $0,2c_0$ et CaY^{2-} , $y c_0$ prédominent.
 - Pour $y=0,9$, Ca^{2+} " $c_0(1-y)$, HgY^{2-} $0,2c_0$ et CaY^{2-} , $y c_0$ —
 - Pour $y=1$, HgY^{2-} " $0,2c_0$ et CaY^{2-} de concentration c_0 —
 - Pour $y > 1$, HgY^{2-} " $0,2c_0$, CaY^{2-} , c_0 et Y^{4-} $c_0(y-1)$ " .

Pour $y=0$, on peut oxyder Hg_{liq} en Hg^{2+} car il n'y a pas de donneur de Y^{4-} .
 et " " réduire HgY^{2-} en Hg .



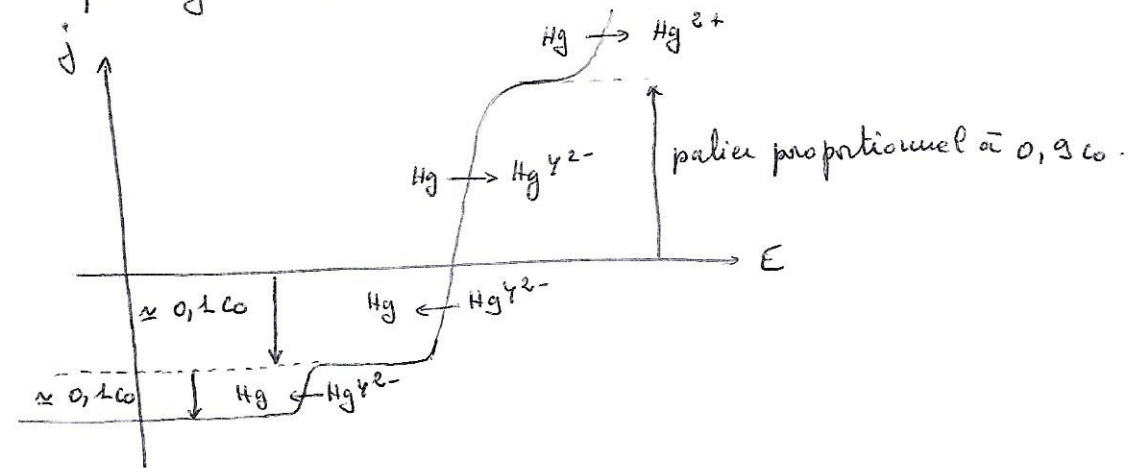
Pour $y = 0,5$, on peut oxyder $\text{Hg} + \text{Ca}^{42-} \longrightarrow \text{Hg}^{42-} + 2e^- + \text{Ca}^{2+}$
 puis $\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e^-$
 on peut réduire $\text{Hg}^{42-} + \text{Ca}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}^{42-} + \text{Hg}$.



Pour $y = 0,9c_0$, en oxydation $\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}^{42-}$ limite' par la diffusion de Ca^{42-} ($\approx 0,9c_0$)
 puis $\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}^{2+}$.

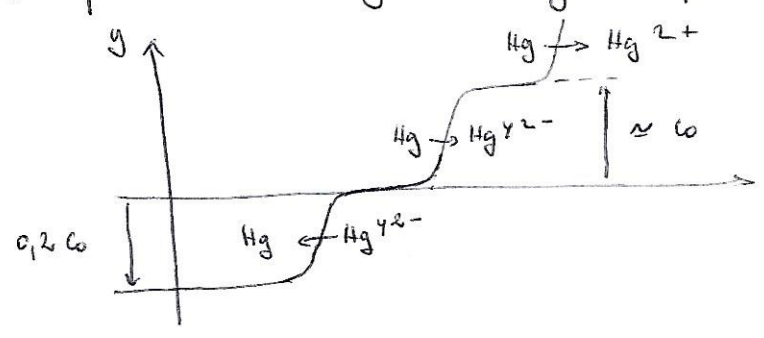
en réduction, il faut tenir compte de la présence de $0,9c_0 \text{Ca}^{2+}$
 donc $\text{Hg}^{42-} + \text{Ca}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Hg} + \text{Ca}^{42-}$ limite' par la diffusion de Ca^{2+} à $0,1c_0$ et pas par celle de Hg^{42-} à $0,2c_0$.

Puis à un potentiel plus bas on observe $\text{Hg}^{42-} + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}$
 limite' par Hg^{42-} restant soit $0,1c_0$.

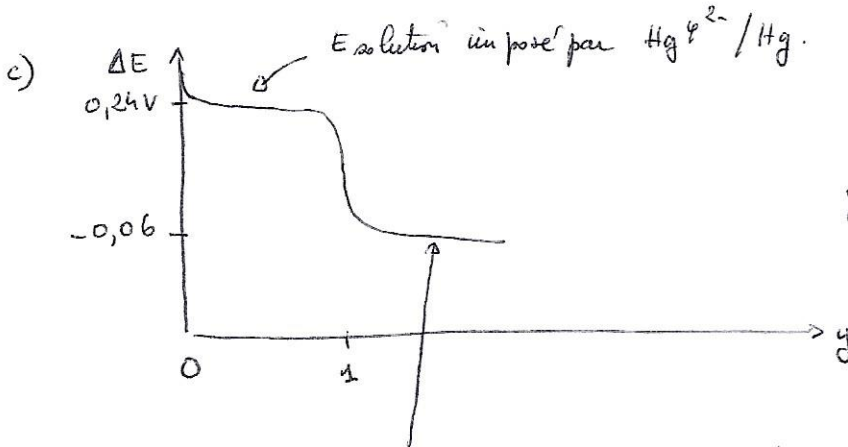
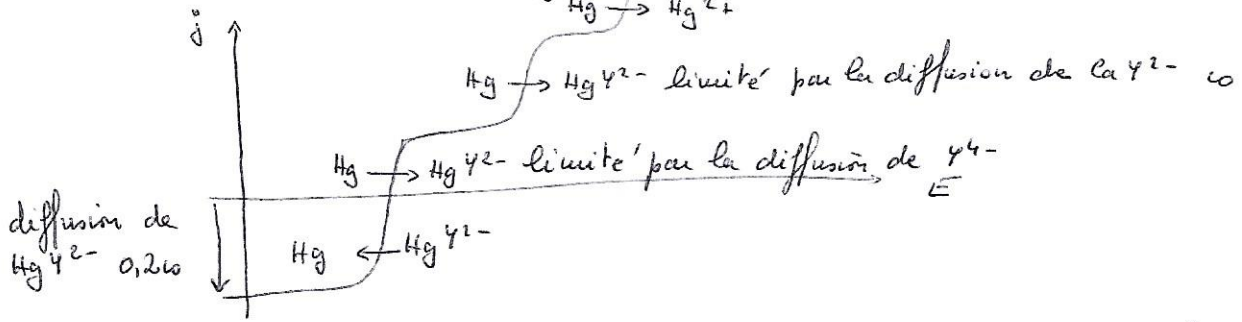
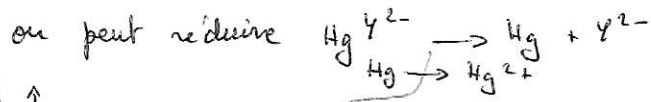


Pour $y = 1$, on peut oxyder Hg en Hg^{42-} car il y a un donneur de $4e^-$ qui limite le courant par diffusion de Ca^{42-} (proportionnel à c_0)
 puis on peut oxyder Hg en Hg^{2+}

On peut réduire Hg^{42-} en Hg . L'espèce qui diffuse est Hg^{42-}



Pour $y > 1$ on peut oxyder Hg en HgY^{2-} puis en Hg comme précédemment (7)



$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}$$

avec $[HgY^{2-}] = 0,2\omega$ et $[Y^{4-}] = E$

ou $K_2^0 = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$ donc

$$[Y^{4-}] = \frac{\omega y}{\omega(1-y) K_2^0}$$

donc $E(y=0,5) = 0,48V$

$\Rightarrow \Delta E \approx 0,24V$

$E_{solution}$ imposé par HgY^{2-}/Hg .

$[HgY^{2-}] = 0,2\omega$ et $[Y^{4-}] = (y-1)\omega$.

pour $y = 1,2$, $E_{sol} = 0,18V$ donc $\Delta E = -0,06V$

le saut fait environ 0,30V