

I Dosage potentiométrique

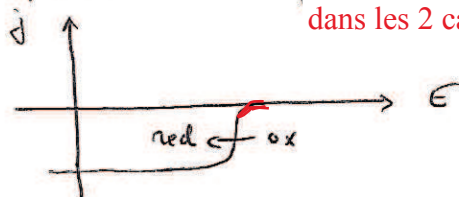
1. Courbe  $j = f(V)$

- 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.

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

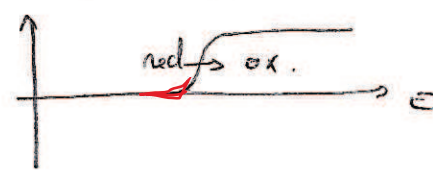
positif car c'est un courant d'oxydation et c'est red qui diffuse

d) En présence de l'oxydant seul



dans les 2 cas,  $E_{eq}$  n'est pas défini

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

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

Sur la figure  $|j_{lox}| = |j_{red}|$  et  $j_{red} = j_{lox}$  problème de notation...

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

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

$$\begin{aligned}
 \text{Or } j - j_{e_1} &= \frac{[red] e^{(1-d)n\Phi} - [ox] e^{-dn\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}} - k_{red} [red] \quad (2) \\
 &= \frac{-[ox] e^{-dn\Phi} + \frac{k_{red}}{k_{ox}} [red] e^{-dn\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}} = -\frac{1}{k_{ox}} \frac{(k_{ox} [ox] + k_{red} [red]) e^{-dn\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}}
 \end{aligned}$$

**attention**  
calculs uniquement valables pour des couples rapides

de même  $j_{e_2} - j = -\frac{1}{k_{red}} \frac{(k_{ox} [ox] + k_{red} [red]) e^{(1-d)n\Phi}}{\frac{e^{(1-d)n\Phi}}{k_{red}} + \frac{e^{-dn\Phi}}{k_{ox}}}$

donc  $j - j_{e_1} = j_{e_2} - j \Leftrightarrow \frac{1}{k_{ox}} e^{-dn\Phi} = \frac{1}{k_{red}} e^{(1-d)n\Phi}$

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

**attention**  
calculs uniquement valables pour des couples rapides

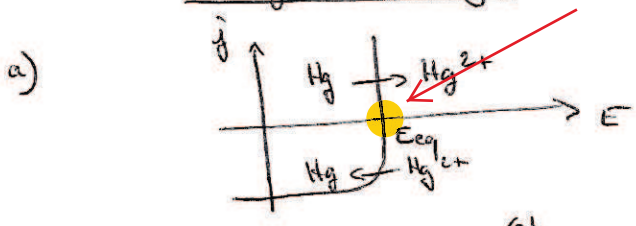
$\Leftrightarrow E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{red}}{k_{ox}}$

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

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

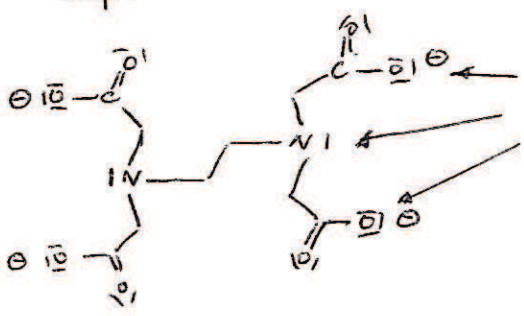
2. Titrage de ions  $Hg^{2+}$

environ 0,80V

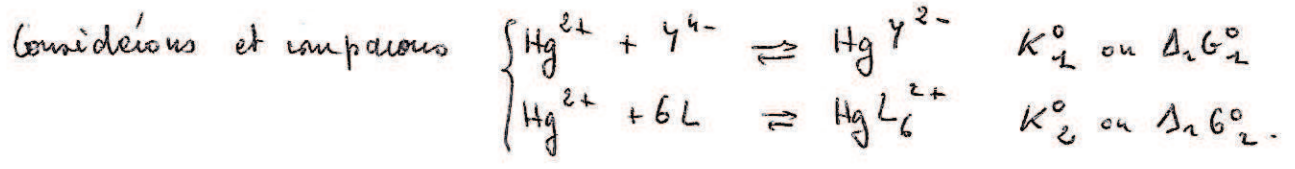


le système  $Hg^{2+}/Hg$  est rapide. Il n'y a pas de diffusion de Hg car c'est l'électrode elle-même.

b1)



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



On sait que  $\Delta_6 G_6^{\circ} = \Delta_1 H_1^{\circ} - T \Delta_6 S_6^{\circ}$

$\Delta_1 G_1^{\circ} = \Delta_1 H_1^{\circ} - T \Delta_1 S_1^{\circ}$



En première approximation  $\Delta_r H_1^0 \approx \Delta_r H_2^0$  car on forme **6 liaisons** (3)

de coordination dans les deux cas.

Mais  $\Delta_r S_1^0 > \Delta_r S_2^0$ . En effet le désordre diminue plus dans le second cas. Donc  $\Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_2^0$

$$\Rightarrow K_1^0 > K_2^0.$$

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

exercice assez  
général peut-être fait  
en solution aqueuse

b2) qualitativement, on peut décomposer

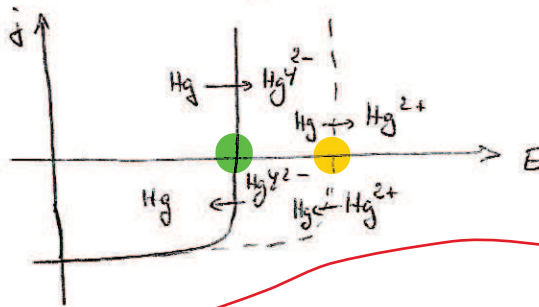
$Hg \rightarrow Hg^{2+} \rightarrow HgY^{2-}$ . La formation du complexe très stable, déplace donc facilite l'oxydation:

la complexation consomme  $Hg^{2+}$   
donc déplace l'oxydation

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

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

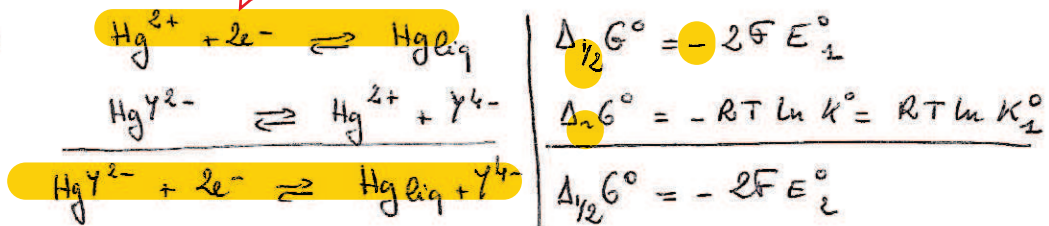
conséquence



les deux courbes sont  
décalées vers la gauche

signe - car on écrit  
ox + ne- à  
GAUCHE

b3) Posons



$$\text{donc } -2F E_2^0 = -2F E_1^0 + RT \ln K_1^0$$

$$\Leftrightarrow E_2^0 = E_1^0 - \frac{0,06}{2} \log K_1^0 \quad \text{AW } E_2^0 = 0,14V$$

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

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

donc si on connaît  $[HgY^{2-}]$ ,

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